БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ГАЛОГЕНО- И ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. И. Галочкин, И. В. Ананьина

ЭБС ЛАНЬ

А. И. ГАЛОЧКИН,
И. В. АНАНЬИНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ГАЛОГЕНО- И ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Издание второе, исправленное

ДОПУЩЕНО
Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности и направлению «Химия»

ЛАНЬ®

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2019

ББК 24.2я73
Г 16

Галочкин А. И., Ананьина И. В.

Г 16 Органическая химия. Книга 2. Карбоциклические и элементоорганические соединения. Галогено- и гидроксипроизводные углеводородов: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 404 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3580-7

В книге изложены номенклатура, изомерия, способы получения, применение, спектральные методы идентификации, физические и химические свойства, механизмы реакций и реакционная способность карбоциклических соединений, галогено- и гидроксипроизводных углеводородов и элементоорганических соединений.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки и специальности «Химия».

ББК 24.2я73

Рецензент
А. К. ГОЛОВКО — доктор химических наук, профессор,
директор Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики
им. А. А. Трофимука СО РАН.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019
© А. И. Галочкин, И. В. Ананьина, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ЧАСТЬ III
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

ГЛАВА 14
ЦИКЛОАЛКАНЫ

14.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Все органические соединения делятся на две большие группы:

- соединения с открытой цепью углеродных атомов — *ациклические* соединения;
- соединения с замкнутой цепью углеродных атомов — *циклические* соединения.

Последняя группа органических соединений подразделяется на *карбоциклические*, в которых замкнутая углеродная цепь содержит только атомы углерода и образует один или несколько циклов, и *гетероциклические* соединения. Гетероциклические соединения, наряду с атомами углерода, содержат один или несколько гетероатомов (азот, серу, фосфор, кислород и др.).

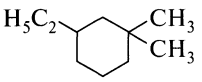
Карбоциклические соединения включают два ряда: *алициклический* и *ароматический*. Алициклические соединения — это карбоциклические соединения, не содержащие бензольных колец и, следовательно, не обладающие ароматическими свойствами.

Как и в случае ациклических алканов, может существовать бесконечное разнообразие алициклических соединений, различающихся по форме, размерам и химическим свойствам.

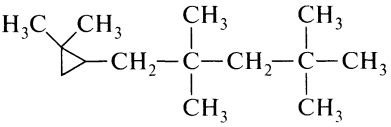
Простейшими соединениями алициклического ряда являются *циклоалканы* (циклопарафины). Их часто называют полиметиленовыми углеводородами или *нафтенами*. Последнее название было дано пяти- и шестичленным циклическим соединениям В. В. Марковниковым, который первым установил, что кавказская нефть состоит преимущественно из углеводородов этого типа.

Циклоалканы делят на *моноциклоалканы* — соединения, содержащие в своем составе один цикл:

циклогексан

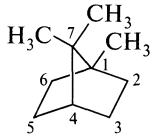


1,1-диметил-3-этилциклогексан

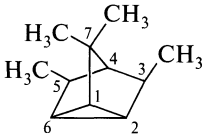


2,2,4,4-тетраметил-1-(2′,2′-диметилциклопропил)пентан

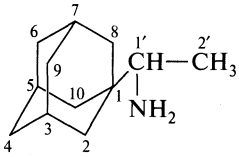
Би- и *полициклические* алканы включают два и большее число колец:



1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (камфан)



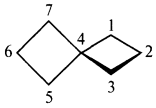
3,5,7,7-тетраметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан



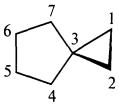
1-(1′-аминоэтил)-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан (рамантадин)

В зависимости от числа атомов углерода, принадлежащих одновременно двум соседним кольцам, различают несколько типов циклических систем.

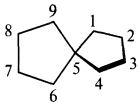
Спираны (от лат. *spira* — извилина) — циклические соединения, в которых два цикла связаны одним атомом углерода:



спиро[3.3]гептан



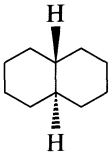
спиро[2.4]гептан



спиро[4.4]нонан

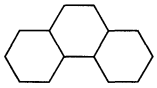
Конденсированные циклические системы — это системы, в которых два кольца имеют два общих соседних атома углерода:

бицикло[4.1.0]гептан (норкаран)

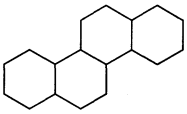


транс-бицикло[4.4.0]декан (декалин)

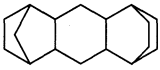
бицикло[3.3.0]октан



пергидрофенантрен

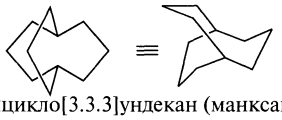


пергидрохризен

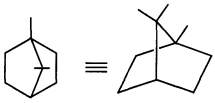


пергидро-1,4-этано-5,8-метаноантрацен

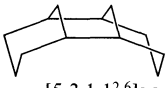
Мостиковые циклические системы всегда имеют не менее трех общих атомов углерода. Места сочленения колец, так называемые «*головы моста*», или *узловые атомы*, в таких соединениях не связаны непосредственно друг с другом. К таким соединениям относятся соединения типа 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (камфан), 3,5,7,7-тетраметилтрицикло[2.2.1.0^{2,6}]гептан, трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан (адамантан) и его производные и другие соединения, такие как:



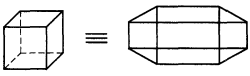
бицикло[3.3.3]ундекан (манксан)



1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (камфан)



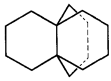
трицикло[5.3.1.1^{2,6}]додекан



пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан (кубан)

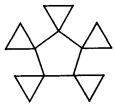
В последние годы интенсивно разрабатываются методы синтеза и исследуются свойства полициклических систем, например пропелланов, ротанов или циклических систем, в которых отсутствует химическая связь — катенанов, ротаксанов:

[2.2.1]пропеллан

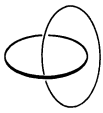


[4.4.4]пропеллан

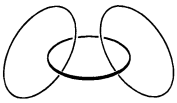
[4]ротан



[5]ротан



[2]катенан



[3]катенан

ротаксан

Приведенные выше примеры циклических углеводородов иллюстрируют принципы построения их названия.

1. В соответствии с правилами IUPAC название насыщенных циклических углеводородов образуется из названия *н*-алканов с тем же числом атомов углерода и приставки ***цикло***-.

2. Спиросоединения называют, добавляя префикс ***спиро***- к названию ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода. В скобках цифрами *в порядке возрастания* указывают число атомов углерода, связанных со спироатомом в каждом кольце.

3. Атомы углерода в спиросоединениях нумеруют последовательно, начиная от атома, ближайшего к спироатому, вначале по меньшему кольцу (если оно имеется) и заканчивая спироатомом, а от него далее по второму кольцу.

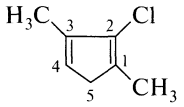
4. Число колец в полициклическом соединении определяют по числу связей, которые нужно разорвать, чтобы формально превратить его в алкан.

5. Нумерацию атомов углерода в би- и полициклических системах начинают от одного из узловых атомов к другому таким образом, чтобы вначале была пронумерована самая длинная сторона, затем более короткая.

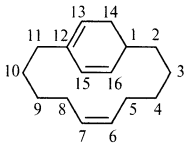
6. Для более точного описания полициклических систем в квадратных скобках указывают *в порядке уменьшения* число атомов углерода в каждой из цепей, соединяющих узловые атомы. Главное кольцо и главный мостик образуют бициклическую систему, которую нумеруют, как описано выше. Положение побочных мостиков обозначают надстрочными цифровыми индексами после цифр, указывающих на число углеродных атомов, входящих в состав мостиков. Побочные мостики нумеруют в нисходящем порядке, причем нумерацию любого из мостиков начинают от пронумерованной части молекулы через «голову» мостика с наибольшим номером.

7. Ненасыщенные полициклические углеводороды называют в соответствии с общими принципами номенклатуры. Местонахождение в цикле кратных

связей указывается наименьшим из возможных номеров, сохраняя при этом фиксированную (принятую) нумерацию углеродного скелета. Например:

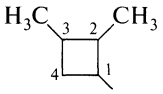


1,3-диметил-2-хлорциклопентадиен-1,3

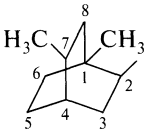


бицикло[10.2.2]гексадекатриен-6,12,15

8. Названия радикалов строятся по общим правилам:



2,3-диметилциклобутил

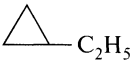


1,7-диметилбицикло[2.2.2]октил-2

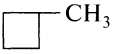
Для циклоалканов, как и для других циклических систем, характерна структурная и оптическая изомерия.

Структурные изомеры циклоалканов различаются:

- по числу углеродных атомов в кольце:



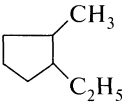
этилциклопропан



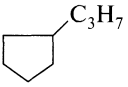
метилциклобутан

циклопентан

- по числу углеродных атомов в заместителях:

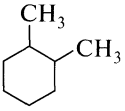


1-метил-2-этилциклопентан

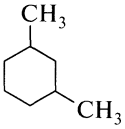


пропилциклопентан

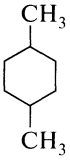
- по расположению заместителей в кольце:



1,2-диметилциклогексан

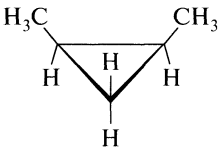


1,3-диметилциклогексан

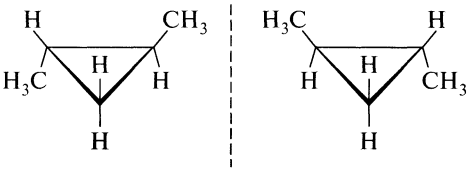


1,4-диметилциклогексан

При наличии в кольце двух заместителей наряду с геометрической изомерией возможна и оптическая изомерия. Оптическая изомерия проявляется в том случае, если молекула не имеет плоскости симметрии, как, например, *транс*-изомер 1,2-диметилциклопропана:



цис-1,2-диметилциклопропан



транс-1,2-диметилциклопропан

В циклогексановом ряду оптическая изомерия проявляется в 1,2- и 1,3-*транс*-замещенных производных. Из восьми геометрических изомеров гексахлорциклогексана (гексахлоран) или гексагидроксициклогексана (инозит) только один обладает оптической активностью, так как не имеет плоскости симметрии.

14.2. Способы получения

Процесс получения циклических алифатических углеводородов из других алифатических соединений в общем виде состоит из двух стадий.

1. Превращение какого-либо соединения, содержащего открытую цепь, в циклическое соединение по реакции, называемой *циклизацией*.

2. Превращение циклического соединения в требуемый продукт, например циклического спирта в циклоалкан, циклоалкана в циклоалкен, циклокетона в циклоалкан и т. д.

При этом в большинстве способов получения существует определенная связь между размером цикла и выходом циклического соединения. Основные факторы, влияющие на выход, — это вероятностные факторы и факторы, связанные с напряженностью цикла. Так, более напряженные трехчленные циклы образуются легче, чем четырехчленные, поскольку в первом случае вероятностный фактор значительно выше.

Среди многочисленных реакций циклизации наибольшее значение имеют методы, которые приведены ниже.

Внутримолекулярная реакция Вюрца α,ω-дигалогеналканов. Общий принцип циклизации целесообразно рассмотреть на этой простой реакции. Действие металла (обычно Na) на галогеналкан по реакции Вюрца приводит к образованию С—С-связи:

$$\begin{matrix} Cl{-}CH_2{-}CH_3 \\ Cl{-}CH_2{-}CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-2NaCl]{2Na} \begin{matrix} CH_2{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}CH_3 \end{matrix}$$

хлорэтан (2 моль) *н*-бутан

Точно так же при действии металла на дигалогенопроизводное (содержащее два атома галогена в одной молекуле) приводит к образованию связи С—С, но уже внутримолекулярной:

$$\begin{matrix} Cl{-}CH_2{-}CH_2 \\ \quad\quad | \\ Cl{-}CH_2{-}CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn,\ NaI,\ H_2O,\ C_2H_5OH,\ 125\ ^\circ C} \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$$

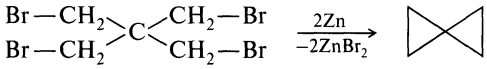
1,4-дихлорбутан циклобутан

Реакцию внутримолекулярной циклизации α,ω-дигалогеналканов по Вюрцу в общем виде можно представить следующим образом:

$$\begin{matrix} CH_2{-}X \\ (CH_2)_{n-2} \\ CH_2{-}X \end{matrix} \xrightarrow[-2NaX\ (-\ ZnX_2)]{2Na\ (Zn)} (CH_2)_n$$

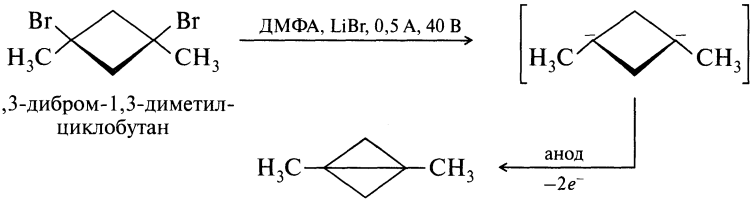
Следует отметить, что реакция пригодна для получения циклоалканов с n от 3 до 6.

1,3-Элиминирование галогена по Вюрцу с использованием цинковой пыли нашло широкое применение в синтезе некоторых высоконапряженных циклопропанов:



тетрабромнеопентан спиро[2.2]пентан

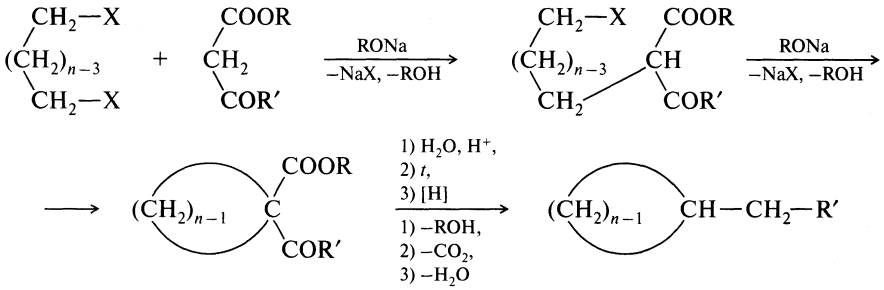
Нижеприведенный пример иллюстрирует электрохимический вариант реакции Вюрца. При этом восстановление сопровождается отщеплением двух электронов:



1,3-дибром-1,3-диметилциклобутан

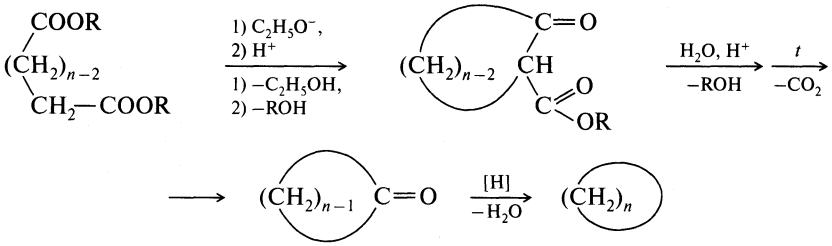
1,3-диметилбицикло[1.1.0]бутан, 55—94%

Внутримолекулярное отщепление галогеноводородов от ω-галогеналкилмалоновых эфиров или ω-галогеналкилацетоуксусных эфиров. Подвижность водорода метиленового звена в малоновом и ацетоуксусном эфирах обеспечивает вероятность образования цикла:

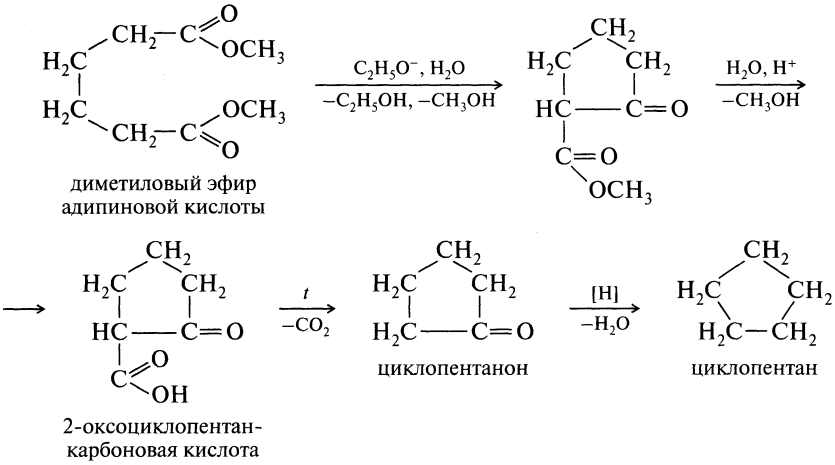


Этот метод используется для получения циклов с n от 3 до 7.

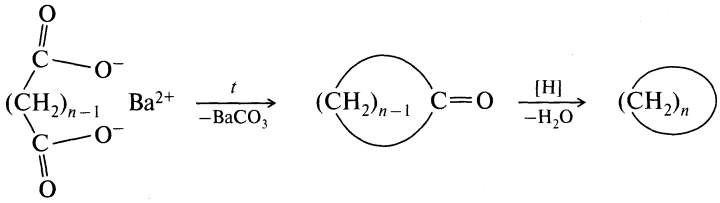
Конденсация эфиров дикарбоновых кислот по Дикману. Реакция протекает как внутримолекулярная конденсация, приводящая к образованию циклических соединений:



Этот внутримолекулярный вариант конденсации Кляйзена позволяет получать циклопентан, циклогексан и циклогептан:



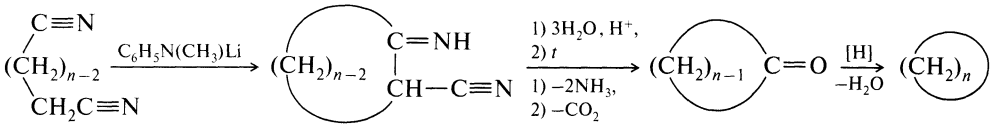
Пиролиз солей дикарбоновых кислот. Сухая перегонка солей карбоновых кислот и щелочноземельных металлов обычно используется для получения диалкилкетонов. Внутримолекулярный вариант этой реакции можно применить для синтеза циклических кетонов:



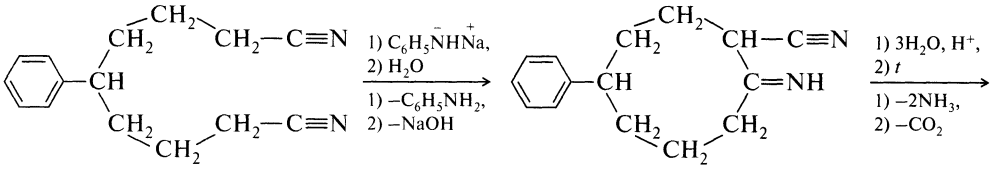
Этим методом получают циклоалканы с $n = 5, 6, 7$ и выше. Например, при нагревании смеси адипиновой кислоты с гидроксидом бария при температуре 285—295 °C образуется циклопентанон, восстановлением которого получают циклопентан:

Внутримолекулярная циклизация динитрилов по Торпу. Реакцию проводят в присутствии литиевой соли *N*-метиланилина и при высоком разбавлении, чтобы внутримолекулярная реакция (независимая от концентрации) преобладала над межмолекулярной (К. Циглер). Этим методом были полу-

чены циклы, содержащие 5—8 и 14—33 атомов углерода, с выходом более 85%:

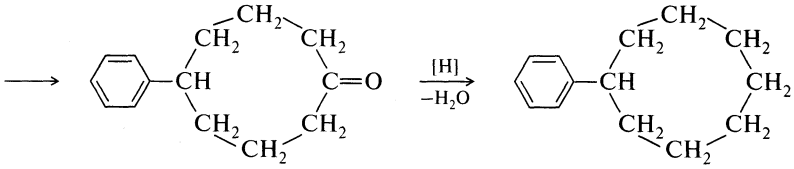


Примером использования реакции Торпа (Торпа—Циглера) может служить синтез фенилциклооктана:



нитрил 5-фенилазелаиновой кислоты

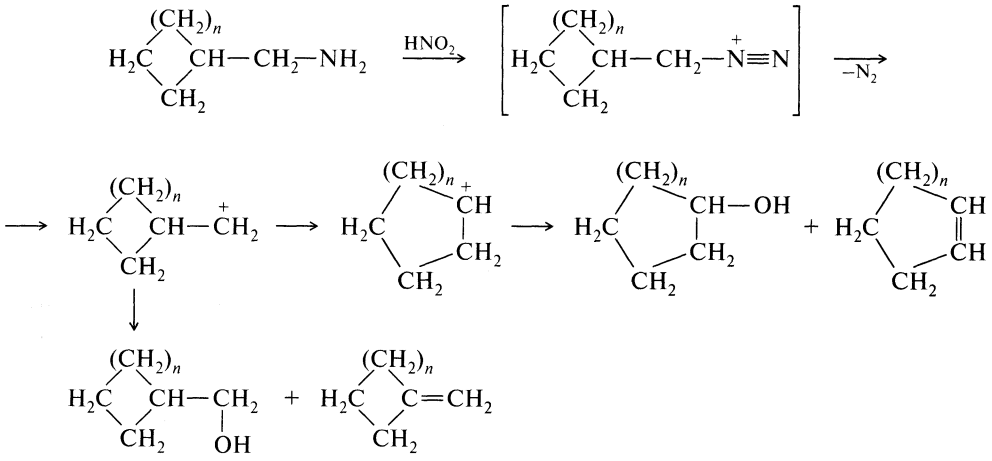
2-циано-5-фенилциклооктанилимин, 54%



5-фенилциклооктанон

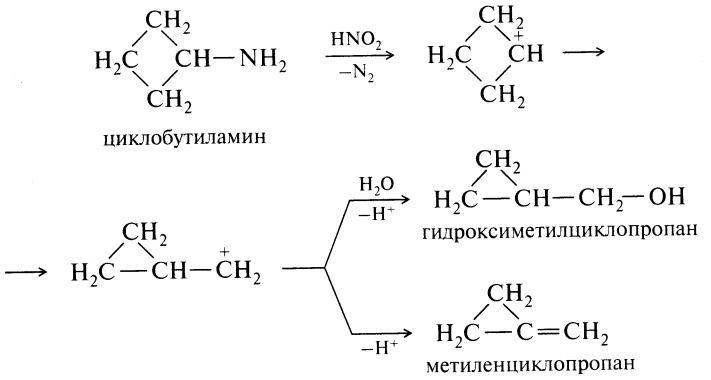
фенилциклооктан

Реакция Демьянова. Реакция расширения цикла (или сужения) на один атом углерода при действии азотистой кислоты на первичные амины называется реакцией Демьянова:

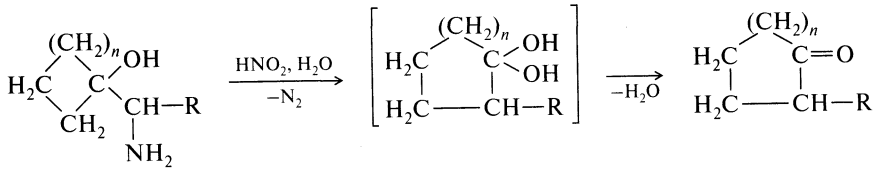


Перегруппировка осложнена образованием побочных продуктов уже на стадии стабилизации карбокатиона. При этом образуются циклоалкены и спирты с неперегруппированным скелетом.

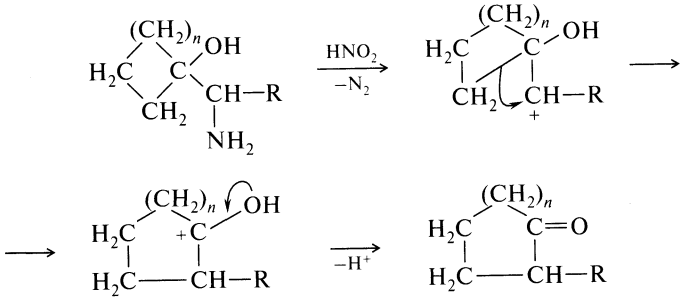
Сужение цикла описано лишь для четырех- и шестичленных аминов:



Реакция Тиффено—Демьянова. Реакция превращения 1-аминометилциклоалканолов-1 в циклоалканоны, сопровождающаяся расширением кольца при действии азотистой кислоты, известна как реакция Тиффено—Демьянова:

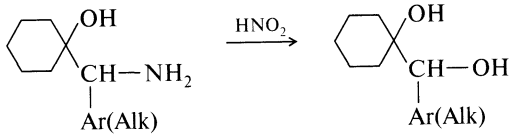


Реакция также протекает через стадию образования карбокатиона:



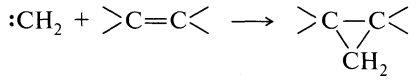
По сравнению с реакцией Демьянова данная реакция проходит с лучшим выходом и не сопровождается образованием непредельных соединений.

Если в реакции дезаминирования происходит образование устойчивого катиона, как в нижеприведенном примере, то перегруппировки углеродного скелета не происходит, а происходит лишь замена аминогруппы на гидроксильную:



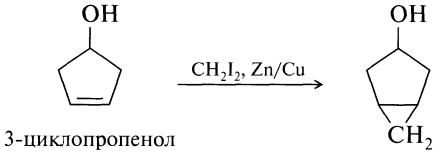
Реакции [2+1]-циклоприсоединения карбенов. Из многочисленных процессов, известных к настоящему времени, приводящих к образованию циклических соединений, реакции циклоприсоединения занимают особое место, так как позволяют получать без особых осложнений конечные продукты.

Двойные углерод-углеродные связи легко присоединяют метилен с образованием циклопропанов:

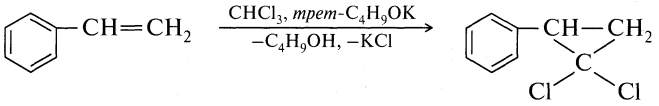


В большинстве случаев реакция проходит стереоспецифично: из *цис*-алкенов получают *цис*-1,2-дизамещенные циклопропаны; из *транс*-алкенов — *транс*-1,2-дизамещенные циклопропаны.

Источниками карбенов могут быть диазометан, кетен, реактив Симмонса—Смита, галоформы или другие соединения:

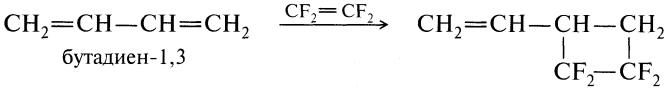


3-циклопропенол 3-гидроксибицикло[3.1.0]гексан, 75%



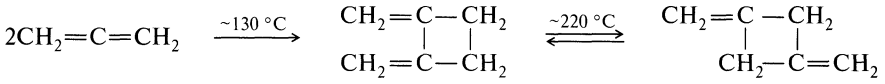
стирол 1,1-дихлор-2-фенилциклопропан, 74%

Реакции [2+2]-циклоприсоединения. Соединения с четырехчленным циклом можно получать присоединением тетрафторэтилена к непредельным соединениям:



бутадиен-1,3 1,1,2,2-тетрафтор-3-винилциклобутан

Димеризация аллена также протекает с образованием производных циклобутана:

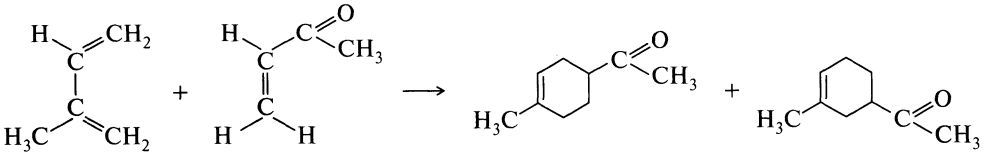


пропадиен (аллен) 1,2-диметиленциклобутан 1,3-диметиленциклобутан

Подобные реакции инициируются нагреванием или фотовозбуждением.

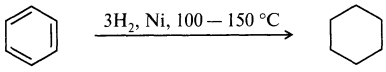
Реакции [2+4]-циклоприсоединения. Этот тип реакции известен как реакция диенового синтеза Дильса—Альдера, приводящая к образованию

производных циклогексена. Так, при реакции 2-метилбутадиена-1,3 с метилвинилкетоном образуется смесь 1,4- и 1,5-дизамещенных циклогексенов:



2-метилбутадиен-1,3 + метилвинилкетон → 1-метил-4-ацетилциклогексен, 61% + 1-метил-5-ацетилциклогексен, 29%

Гидрирование ароматических соединений. Гидрирование ароматических углеводородов ряда бензола приводит к образованию циклогексана и его производных; при гидрировании ароматических углеводородов с конденсированными или изолированными кольцами — к соответствующим карбоциклическим углеводородам:



бензол → циклогексан

14.3. Физические свойства

В табл. 14.1 приведены температуры плавления, температуры кипения и плотности ряда циклоалканов. Из этих данных видно, что при нормальных условиях циклические и ациклические алифатические соединения имеют, как правило, схожие физические свойства. Циклопропан и циклобутан находятся в газообразном состоянии. Циклоалканы с числом атомов углерода от C_5 до C_{11} — жидкости, более высшие гомологи — твердые вещества. При этом следует обратить внимание на несколько более высокие температуры плавления и большую плотность у циклоалканов по сравнению с ациклическими аналогами. Этот факт можно объяснить наличием у циклических соединений более жесткой структуры углеродного скелета, что повышает их способность к межмолекулярному взаимодействию.

Таблица 14.1. **Сравнение физических свойств *н*-алканов и циклоалканов**

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Пропан	C_3H_8	–190	–42	$0{,}585^{-45}$	—
Циклопропан	△	–127,5	–33	$0{,}677^{-30}$	$1{,}3799^{-42,5}$
Бутан	C_4H_{10}	–138	–0,5	0,579	1,3326
Циклобутан	□	–50	12	$0{,}720^{5}$	1,4260
Пентан	C_5H_{12}	–130	36	0,626	1,3575
Циклопентан	⬠	–94	49	0,745	1,4064
Гексан	C_6H_{14}	–95	69	0,660	1,3751
Циклогексан	⬡	6,5	81	0,779	1,4266

Окончание табл. 14.1

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Гептан	C_7H_{16}	−91	98	0,684	1,3878
Циклогептан		−12	119	0,810	1,4436
Октан	C_8H_{18}	−57	126	0,703	1,3974
Циклооктан		14	149	0,835	1,4586

14.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Подобно алканам, циклоалканы не поглощают в ультрафиолетовой области выше 200 нм и часто используются в качестве удобных растворителей при снятии УФ-спектров других соединений.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры циклоалканов сходны со спектрами алканов; отличие заключается в том, что в отсутствие алкильных заместителей в спектре нет характеристических частот деформационных колебаний метильных групп при 1380 см$^{-1}$. Сравнительно интенсивные частоты CH_2-групп наблюдаются в интервале 1470—1440 см$^{-1}$, их положение зависит в определенной степени от размера цикла. Так, в ИК-спектре циклопропана наблюдаются полосы, соответствующие деформационным колебаниям кольца вблизи 1050—1000 см$^{-1}$, а валентные колебания С—Н-связи в области 3100—3010 см$^{-1}$. Основные особенности ИК-спектров циклоалканов можно видеть на примере спектра циклооктана (рис. 14.1).

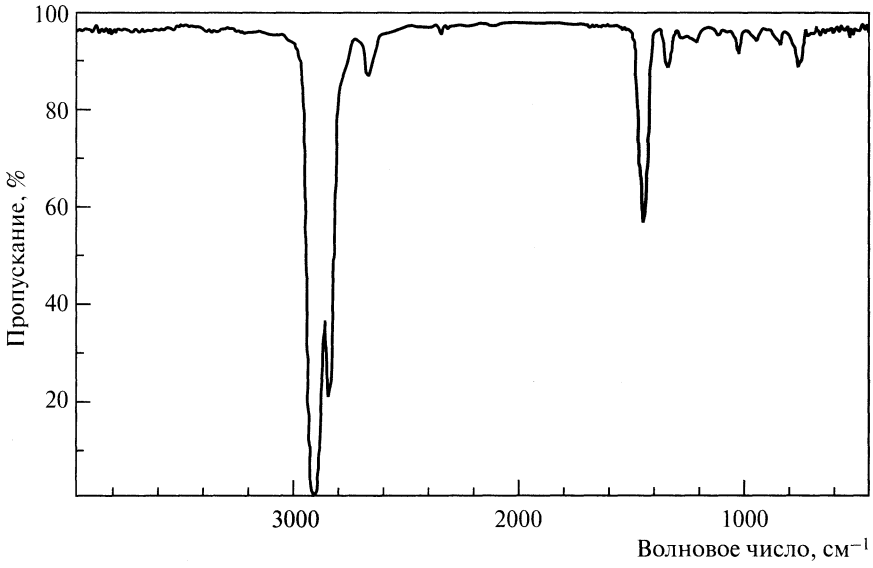


Рис. 14.1. ИК-спектр циклооктана

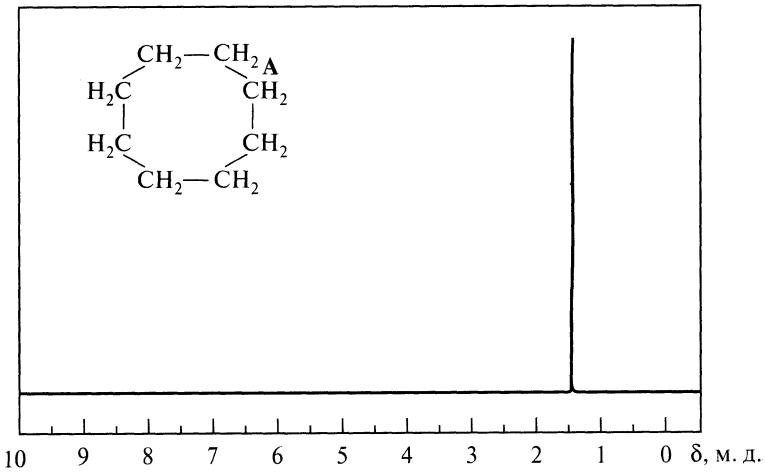


Рис. 14.2. ПМР-спектр циклооктана:
А — 1,53 м. д.

ЯМР-спектроскопия. ПМР-спектры простых циклоалканов содержат при комнатной температуре одну узкую линию (рис. 14.2).

Если с кольцом связаны заместители, то для водородных атомов кольца наблюдаются различия в химических сдвигах, которые в случае алкильных групп невелики и при спин-спиновом расщеплении дают линии, расположенные очень близко и не поддаются разрешению.

В спектрах ЯМР ^{13}C незамещенных циклоалканов (рис. 14.3) наблюдается один сигнал в области 25—30 м. д., соответствующий атомам углерода CH_2-группы цикла. При наличии боковых цепей спектры усложняются.

Масс-спектрометрия. Сигнал молекулярного иона циклопропанов заметный, но не обязательно интенсивный; насыщенных моноциклических уг-

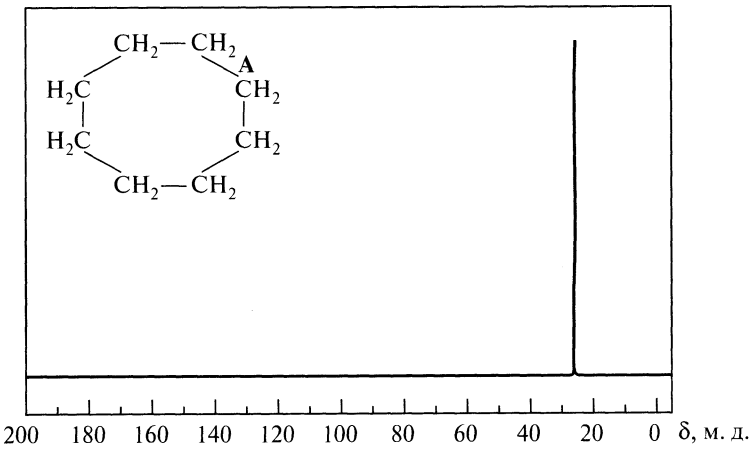
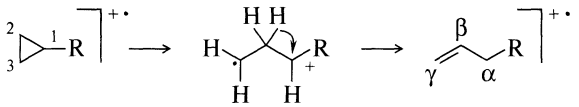


Рис. 14.3. ЯМР ^{13}C-спектр цикооктана:
А — 26,90 м. д.

леводородов — сигнал значимый, обычно имеет среднюю интенсивность. Молекулярный ион полициклических углеводородов, как правило, дает интенсивный пик.

В целом основная характеристическая серия гомологических ионов для моноциклических насыщенных углеводородов совпадает с алкеновой (C_nH_{2n-1}). Соответственно, для бициклических — характерна алкиновая серия (C_nH_{2n-3}) и т. д. С увеличением длины алкильных заместителей значительную интенсивность приобретают пики ионов алкановой серии C_nH_{2n+1}.

Фрагментация преимущественно происходит по узловым атомам углерода. Циклопропановое кольцо при энергии ионизации 70 эВ легко изомеризуется в соответствующие алкенильные катион-радикалы. Преобладает потеря алкильных остатков и нейтральных алкенов. В монозамещенных циклопропанах кольцо раскрывается исключительно по 1,2-, но не по 2,3-связи. Первоначально образующаяся двойная связь находится предпочтительно (для $R = OCH_3$) или исключительно (для R = H, Alk, $COOCH_3$) в β,γ-положении (даже для $COOCH_3$, где α,β-ненасыщенность термодинамически более выгодна):



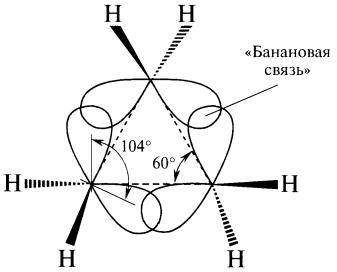
В полициклических алициклах наиболее важен первичный распад рядом с атомами углерода с сильным разветвлением, в дальнейшем происходят миграция водорода и сложная фрагментация.

Последовательности максимумов в масс-спектре моноциклических углеводородов, включая циклопропаны, соответствующие C_nH_{2n-1} (m/z 41, 55, 69, 83, ...), сопровождаются пиками алкильных и алкенильных ионов типа C_nH_{2n+1} (m/z 43, 57, 71, 85, ...) и C_nH_{2n} (m/z 42, 56, 70, 84, ...) обычно меньшей интенсивности. Из-за сходства этих сигналов с алкеновыми сериями их надежное распознавание обычно затруднено.

При увеличении числа колец положение сигналов ненасыщенных углеводородных фрагментов в области более высоких m/z смещается от C_nH_{2n-1} (m/z 41, 55, 69, 83, ...) до C_nH_{2n-3} (m/z 39, 53, 67, 81, ...) и C_nH_{2n-5} (m/z 51, 65, 79, 93, ...).

14.5. Электронное и пространственное строение

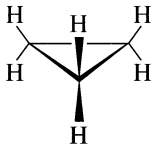
Циклопропан. Молекула циклопропана должна иметь плоское строение (так как любая плоскость определяется тремя точками) и иметь внутренние углы связей 60°. Отклонение от тетраэдрического угла (в расчете на одну связь) на 24°44′ означает, что перекрывание sp^3-орбиталей каждого атома углерода в циклопропане резко уменьшено:



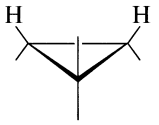
Согласно квантово-химическим представлениям, изменение угла является результатом изменения гибридизации атомов углерода. Гибридизация орбиталей атомов углерода в молекуле циклопропана ближе к sp^2, чем к sp^3. Если sp^3-орбитали в алканах перекрываются по прямой, соединяющей ядра атомов, то в циклопропане перекрывание орбиталей происходит с некоторым отклонением от прямой. В результате связи С—С оказываются изогнутыми («банановые» связи или τ-связи).

Поскольку атомные орбитали С—С-связей циклопропана имеют больший *p*-характер, чем атомные орбитали sp^3-гибридизованного атома углерода, то наблюдаемый угол между Н—С—Н превышает 109°28′ и составляет 118°.

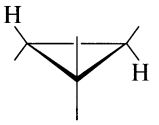
Каждый из трех атомов водорода по одну сторону от плоскости кольца занимает *транс*-положение по отношению к каждому атому водорода, находящемуся по другую сторону плоскости кольца. Любые два атома водорода, расположенные по одну сторону плоскости кольца, находятся в *цис*-положении и заслоняют друг друга. Вообще, термин «*цис*» означает «по одну сторону», а «*транс*» — «по разные стороны»:



циклопропан



цис-водороды



транс-водороды

Длина связи С—С в циклопропане составляет 0,151 нм. Укорочение длины связи является следствием ее «изгибания». При этом электронная плотность частично сдвигается за ось С—С-связи, что заметно уменьшает ковалентный радиус атомов углерода.

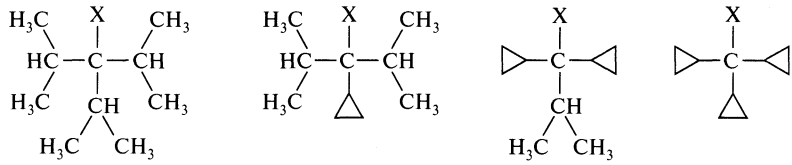
Изменение геометрии и, следовательно, характера связей между атомами углерода в молекуле циклопропана приводит к изменению электронного характера в целом циклопропильного радикала, что можно проследить по величине σ*-константы Тафта:

Соединение	H_3C, CH_3 / CH |	H_2C — CH_2 / CH |	HC — CH_3 ‖ CH |
σ*	– 0,190	+ 0,11	+ 0,360

Как видно, циклопропильный радикал занимает промежуточное положение между электронодонорным характером алкильного радикала и акцепторным характером двойной связи.

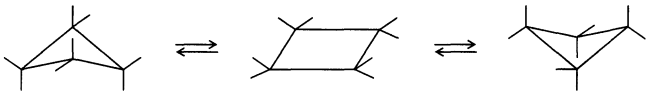
При рассмотрении циклопропана по методу МО предсказывается заметная степень электронной делокализации в кольце. Причем характерно то, что, в отличие от ароматических систем, в циклопропане она происходит в плоскости кольца.

Данные УФ-спектров, химические свойства производных циклопропанового ряда свидетельствуют о том, что циклопропановое кольцо участвует в сопряжении с соседней двойной связью. Однако сопряжение между кольцом и двойной связью меньше сопряжения между двумя двойными связями. Влияние циклопропанового кольца за счет смешивания орбиталей кольца и экзоциклического атома углерода можно наглядно проследить по константам сольволиза циклопропилметилгалогенидов по сравнению с изопропильными производными:



$v_{отн}$	1	$2{,}5 \cdot 10^2$	$2{,}4 \cdot 10^4$	$2{,}5 \cdot 10^7$

Циклобутан. Это соединение имеет напряженное, слегка прогнутое кольцо. Угловое напряжение в циклобутане значительно меньше, чем в циклопропане, и составляет 9°44′. Поскольку барьер перехода между двумя изогнутыми формами циклобутана низок, то молекула должна принять наиболее выгодную конформацию. Таковой является изогнутая форма, так как стерические отталкивания между атомами водорода или любыми другими заместителями в положениях 1 и 3 в плоской молекуле уменьшаются в изогнутых формах:

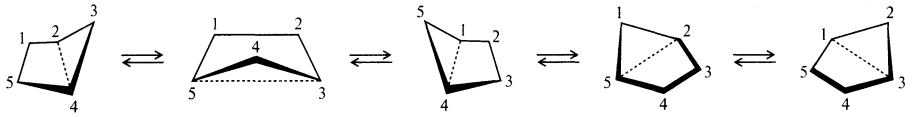


изогнутая плоская изогнутая

Как и для циклопропанов, имеющих заместителей у различных атомов углерода, для производных циклобутана, у которых две или более группы находятся у различных атомов углерода, возможна геометрическая изометрия.

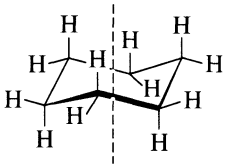
Циклопентан. Отклонение от тетраэдрического угла в молекуле циклопентана составляет 1°28′ (угловое напряжение 0°44′). В этом случае перекрывание орбиталей в плоском циклическом расположении пяти атомов углерода может быть максимальным. Однако плоское строение не реализуется: молекула из-за отталкивания между соседними и диагональными орбиталями связей С—Н с одной и той же стороны плоского кольца слегка изогнута, причем эта изогнутость перемещается по кольцу в результате вращения связи С—С.

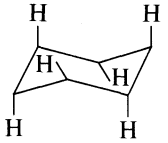
Это равносильно движению двух соседних атомов углерода в противоположных направлениях (вверх-вниз):



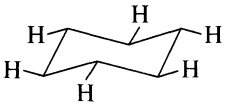
Пунктирная линия на схеме показывает место сгиба, т. е. отмечает пересечение двух плоскостей.

Циклогексан. Это соединение существует в нескольких важных конформациях, наиболее стабильной из которых является *конформация кресла.* Конформация кресла на 20,9 кДж/моль менее напряжена; она имеет ось симметрии третьего порядка. Шесть связей С—Н в циклогексане параллельны этой оси: три связи направлены вверх и три — вниз. Эти шесть атомов водорода находятся в аксиальном положении (*а*). Оставшиеся шесть связей С—Н почти перпендикулярны оси симметрии, атомы водорода занимают экваториальное (*е*) положение. Каждый атом углерода связан с двумя атомами водорода: одним *а* (аксиальным) и одним *е* (экваториальным). Эти связи направлены в противоположных направлениях, т. е. одна направлена вверх относительно плоскости молекулы, а другая — вниз:



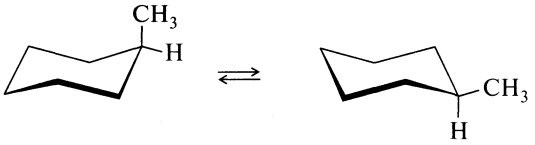


аксиальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла



экваториальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла

Если один из атомов водорода заместить какой-либо группой, например метильной, заместитель занимает экваториальное положение. Это, однако, не означает, что с введением в молекулу циклогексана заместителя прекращается инверсия кольца. В случае метилциклогексана инверсия происходит со скоростью 10^6 качаний в секунду. Однако в равновесии преобладает экваториальная форма, так как в этом случае меньше пространственные затруднения:



а-конформер *е*-конформер

Кроме кресла, различают также формы ванны, полукресла (или полутвист) и твист-форму циклогексана. Эти формы известны под названием подвижных форм.

Из трех подвижных форм наибольшую роль играет, очевидно, твист-форма, так как она обладает наиболее низкой энергией по сравнению с переход-

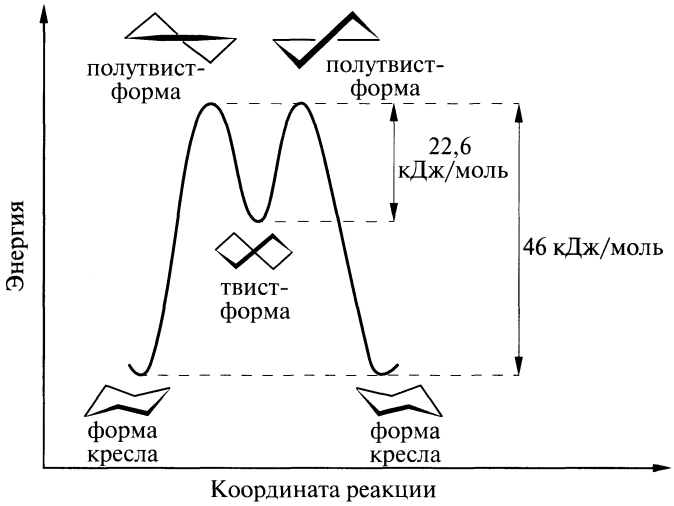


Рис. 14.4. Энергетический профиль инверсии кольца циклогексана

ными формами (ванны и полутвист-формами). Форма ванны является переходной между различными твист-формами, а полутвист-форма — переходной между формой кресла и твист-формой (рис. 14.4).

Через полутвист-конформацию идет важный процесс взаимопревращения кресло—кресло (инверсия), в результате которого все аксиальные связи становятся экваториальными. Хотя суммарный процесс довольно прост, действительная последовательность стадий (или «механизм конформационных превращений») оказывается довольно сложной.

Реакции циклогексана и его производных зависят от ориентации (*a* или *e*) заместителей и конформационной подвижности кольца.

Трудно переоценить значение этой идеи и вообще идеи о том, что конформация молекулы может оказывать определяющее влияние на ее химические реакции. В 1950 г. Д. Бартон начал работы по выяснению связи между геометрией циклогексанов и их реакционной способностью. В 1969 г. он стал нобелевским лауреатом по химии за эти исследования.

Напряжение в циклоалканах. Можно ожидать, что количество теплоты, выделяемое при сгорании 1 моль циклоалкана, будет возрастать с увеличением молекулярной массы соединения, а количество теплоты, приходящееся на одну *метиленовую* группу, будет оставаться постоянным. Термохимическая стабильность циклоалкана может быть рассчитана (табл. 14.2), если известны теплота его сгорания $\Delta H^0_{\text{сгор}}$ и количество теплоты сгорания гипотетического алифатического углеводорода с открытой цепью $(CH_2)_n$ с тем же числом атомов углерода. Последнее значение известно и составляет 659,0 кДж/моль. Отсюда энергия напряжения на одну группу CH_2 в молекуле какого-либо циклоалкана может быть найдена по формуле

$$\left(\frac{\Delta H^0_{\text{сгор}}}{n} - 659{,}0\right).$$

Таблица 14.2. **Энергия напряжения циклоалканов**

Циклоалкан	n*	Угловое напряжение на каждую CH_2-группу, град	Теплота сгорания, кДж/моль	Теплота сгорания на группу CH_2, кДж/моль	Общее напряжение, кДж/моль
Этилен	2	109,5	1411,9	705,9	93,8
Циклопропан	3	49,5	2092,7	697,5	115,6
Циклобутан	4	19,5	2746,0	686,6	110,5
Циклопентан	5	1,5	3322,3	664,4	27,2
Циклогексан	6	10,5	3954,3	659,0	0,0
Циклогептан	7	19,0	4639,8	662,8	26,4
Циклооктан	8	25,5	5313,9	664,0	40,2
Циклононан	9	30,5	5985,0	664,9	52,8
Циклодекан	10	34,5	6640,3	664,0	50,2
Циклопентадекан	15	46,5	9891,3	659,4	6,3
н-Алкан с открытой цепью	∞			659,0	

* Для циклов с $n = 6—15$ угловое напряжение рассчитано для плоского кольца в соответствии с теорией Байера.

Однако данные, приведенные в табл. 14.2, показывают, что количество энергии, приходящееся на одну метиленовую группу, в циклопропане больше, чем в любом другом циклоалкане. Теплота сгорания в расчете на метиленовую группу достигает минимального значения в циклогексане, а затем начинает возрастать, достигая максимального значения в циклононане. Такое поведение в сочетании с изменением химической реакционной способности дало основание классифицировать циклические соединения на:

- малые циклы: $n = 3—4$;
- нормальные циклы: $n = 5—7$;
- средние циклы: $n = 8—11$;
- большие (макро-) циклы: $n \geqslant 12$.

Факторы, влияющие на теплоту сгорания в расчете на CH_2-группу в этом ряду циклоалканов, объединяются термином «напряжение», а дополнительная энергия, возникающая при этом в молекуле, называется *энергией напряжения*.

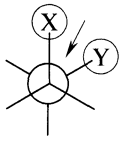
Стандартами сравнения служат циклогексан или алкан с длинной цепью: и тот и другой считаются практически свободными от напряжения.

Типы напряжений в циклоалканах. Классическое объяснение необычной реакционной способности циклопропана вытекает из теории напряжения А. Байера, который считал, что, в отличие от нормального тетраэдрического угла (109°28′), внутренний межатомный угол в циклопропане как бы сжат до 60°, в плоском циклобутане — до 90°, в плоском циклопентане — до 108°.

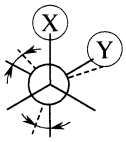
Напряжения, вызванные отклонением от тетраэдрического угла, называются *угловым напряжением* (иногда напряжением малых углов) или напряжением Байера в кольце.

В связи с тем что теория Байера базируется на представлении о плоском строении всех циклических систем, она неверна. Только циклопентан и циклы с меньшим числом атомов можно рассматривать в первом приближении как плоские, поэтому трудно ожидать, чтобы циклогексан и большие циклы следовали предсказаниям, сделанным на основе теории А. Байера. Однако эти циклические соединения, так же как и нециклические, подвержены другим формам напряжений. Различают:

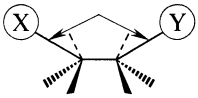
- напряжение Ван-дер-Ваальса;
- торсионное напряжение (напряжение Питцера);
- угловое напряжение (напряжение Байера);
- трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога).



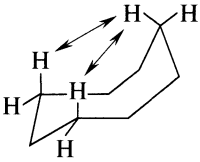
напряжение Ван-дер-Ваальса



торсионное напряжение



угловое напряжение



трансаннулярное напряжение (напряжение Прелога)

Если группы X и Y достаточно велики, то возникает взаимное отталкивание, которое увеличивает энергию системы. Это напряжение называют *напряжением Ван-дер-Ваальса* (группы подходят на расстояние, сравнимое с суммой их вандерваальсовых радиусов). Взаимное отталкивание этих групп может быть уменьшено отклонением двугранного угла от 60° (угол идеального заторможенного расположения), что приводит к замене вандерваальсового напряжения энергетически более выгодным *торсионным напряжением*. Уменьшение вандерваальсового напряжения может быть также достигнуто искажением формы молекулы путем изменения ее валентных углов, что приводит к возрастанию *углового напряжения*. Наконец, атомы, находящиеся на противоположных концах (сторонах) кольца средних размеров, могут быть настолько сближены, что становится возможным вандерваальсовое отталкивание. Напряжение, вызываемое таким необычным расположением заместителей, называется *трансаннулярным напряжением* или *напряжением Прелога*, которое возникает даже в том случае, если X и Y — атомы водорода.

Геометрия реальной молекулы, циклической или ациклической, соответствует той, в которой энергия внутримолекулярных взаимодействий имеет минимальное значение.

Энергия ионизации. Сравнение числовых значений энергии ионизации С—С-орбиталей в ряду пропан, пропилен и циклопропан свидетельствует о том, что электронодонорные свойства циклопропана занимают промежуточное положение между пропаном и пропиленом:

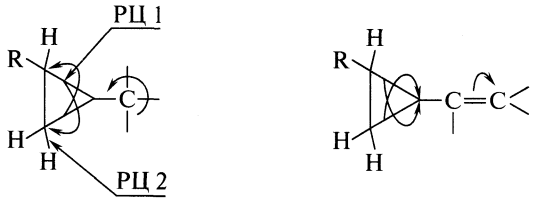
Соединение	$CH_3—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH{=}CH_2$	$H_2C—CH_2$ (с мостиковым CH_2)
ЭИ, эВ	11,08	9,73	10,5

В гомологическом ряду циклоалканов энергия ионизации С—С-орбиталей при переходе от циклопропана к циклопентану изменяется на 1,3 эВ:

Циклоалкан C_nH_{2n}, n	3	4	5	6
ЭИ, эВ	10,5	10,7	11,82	9,08

14.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Распределение электронной плотности в циклопропане и его производных можно в графической форме представить так:



где РЦ 1 — нуклеофильный центр — электроны банановых связей циклопропанового кольца; РЦ 2 — электроны σ-связи атома углерода цикла с атомом водорода (или другим атомом).

Учитывая электронное и пространственное строение циклических углеводородов, следует ожидать, что во многих отношениях они должны вести себя так же, как алканы. Вместе с тем наличие цикла должно накладывать определенную специфику. Наиболее важные различия должны наблюдаться для малых циклов, а именно для циклопропана и циклобутана, в которых связи С—С и С—Н обладают несколько особыми свойствами.

1. Вполне очевидно, что химические свойства циклоалканов, как и их термохимические свойства, будут изменяться под влиянием углового напряжения. Отсюда следует ожидать, что реакционная способность в соответствующих реакциях будет возрастать с уменьшением размера цикла. Таким образом, устранение углового напряжения при химических превращениях циклоалканов, идущих с раскрытием цикла, следует рассматривать как основной вклад в движущую силу этих реакций.

2. Вследствие меньшего перекрывания sp^3-орбиталей каждого углеродного атома в циклических углеводородах простые С—С-связи должны быть менее прочными, чем связи в алканах с открытой цепью. Причем прочность С—С-связей цикла будет снижаться с уменьшением его размера.

3. Поведение циклопропана и его производных в соответствующих реакциях должно напоминать поведение этиленовых углеводородов; при этом, как и двойная связь, «банановые» связи циклопропана должны быть чувствительными к электрофильным атакам. Если с кольцом связан электронодонорный заместитель, то скорость электрофильного присоединения будет возрастать, а если электроноакцепторный — снижаться.

4. Электронный характер заместителя, связанного с кольцом, должен в заметной степени влиять на направление атаки и место раскрытия С—С-связи цикла, и это влияние должно усиливаться с уменьшением размера цикла.

5. Циклопропановый фрагмент в силу значительного *p*-характера С—С-связей, будет, как и двойная связь в алкенах, вступать во взаимодействие по механизму сопряжения с соседними реакционными центрами и заместителями, если они имеют кратные связи или вакантные орбитали.

6. Конформация, циклическая (конформационная) подвижность, непосредственно связанная с наличием в кольце заместителей и их характером, во многих реакциях могут стать определяющими в реакционной способности циклических углеводородов.

14.7. Химические свойства

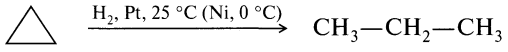
Химические свойства циклоалканов во многом совпадают с химическими свойствами алканов: они подвергаются радикальному галогенированию, нитрованию, сульфохлорированию, сульфоокислению; в определенных условиях они вступают в реакции окисления.

Однако благодаря наличию цикла их химические свойства отличаются от химических свойств алканов. Наиболее важные различия наблюдаются для малых циклов, например для циклопропана и циклобутана.

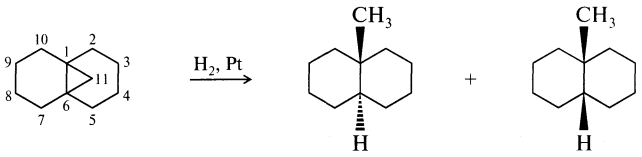
Химические превращения циклоалканов могут протекать по следующим направлениям:

- реакции замещения атома водорода в кольце;
- реакции присоединения, сопровождающиеся раскрытием кольца;
- реакции окисления;
- перегруппировки (расширение или сужение кольца).

Гидрирование. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленных циклов образуются парафиновые углеводороды. Циклопропан и его гомологи, точно так же как и очень напряженные полициклоалканы, состоящие из нескольких конденсированных циклопропановых или циклобутановых колец, вступают в реакцию уже при комнатной температуре:



циклопропан пропан

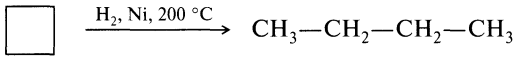


трицикло[4.4.1.0^{1,6}]ундекан *транс*-1-метил-бицикло[4.4.0]декан *цис*-1-метил-бицикло[4.4.0]декан

Процесс гидрогенолиза, как и другие реакции, идущие с раскрытием цикла в полициклических углеводородах, характеризуется общей чертой: раскры-

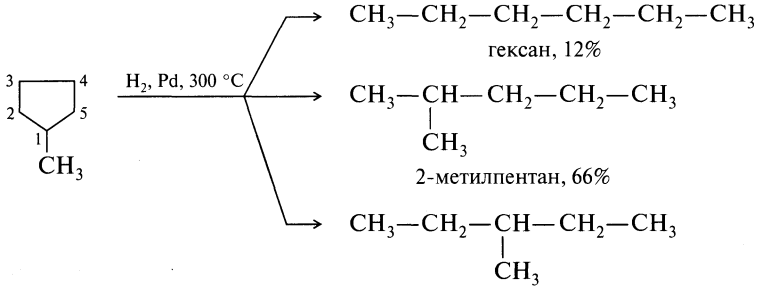
ваются те связи, при разрыве которых освобождается наибольшее количество энергии напряжения.

Циклобутан над никелевым катализатором гидрируется лишь при температуре 200 °С:

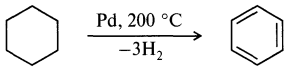


циклобутан *н*-бутан

Циклопентан и его алкилзамещенные производные вступают в реакцию еще при более высокой температуре. При гидрировании метилциклопентана образуется смесь углеводородов, состав которой определяется легкостью раскрытия связей С—С в кольце: наиболее легко происходит разрыв связей 2—3 (4—5):

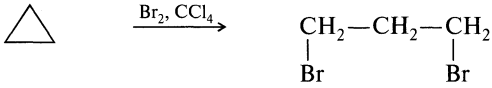


Циклические углеводороды с шестичленными циклами при нагревании с катализаторами гидрирования *дегидрируются* и превращаются в ароматические углеводороды:

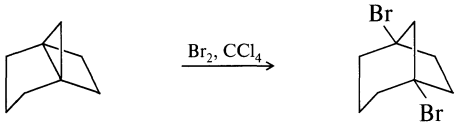


циклогексан бензол

Галогенирование. В обычных условиях — при комнатной температуре в отсутствии инициаторов радикальных реакций — бром реагирует с циклопропаном с раскрытием цикла:

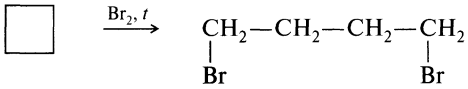


циклопропан 1,3-дибромпропан



трицикло[3.2.1.0^{1,5}]октан 1,5-дибромбицикло[3.2.1]октан

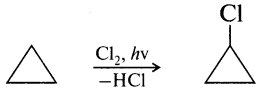
Циклобутан присоединяет бром при нагревании:



циклобутан 1,4-дибромбутан

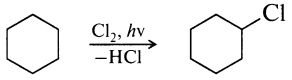
При галогенировании циклопентана и высших циклоалканов происходит замещение атомов водорода с сохранением цикла.

В условиях, способствующих диссоциации молекул хлора и брома на радикалы, протекает свободнорадикальное галогенирование циклопропана и циклобутана. Так, облучение смеси хлора с циклопропаном приводит к образованию монохлорциклопропана:



циклопропан хлорциклопропан

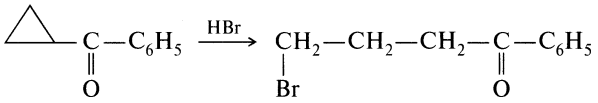
Аналогично идет свободнорадикальное галогенирование высших циклоалканов:



циклогексан хлорциклогексан

Гидрогалогенирование. Циклопропан и его гомологи реагируют с галогеноводородами с раскрытием цикла. Реакция протекает в соответствии с правилом Марковникова: электрофильный реагент атакует тот атом углерода, который приводит к образованию более устойчивого карбокатиона.

Однако в системах, где циклическое кольцо связано с электроноакцепторными заместителями, возможен обратный порядок присоединения. Так, присоединение бромоводорода к бензоилциклопропану происходит против правила Марковникова:



бензоилциклопропан 1-бензоил-3-бромпропан

Реакции присоединения протекают как многостадийные процессы.

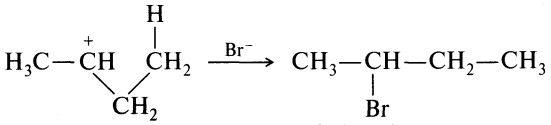
Механизм реакции и реакционная способность. Реакция протекает в три стадии.

Первая стадия. Протонирование циклопропанового кольца:

протонированная форма метилциклопропана

Вторая стадия. Образование карбокатиона:

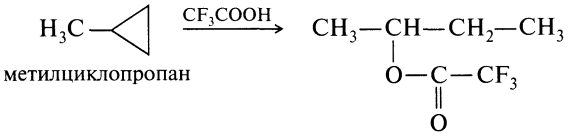
Третья стадия. Присоединение галогенид-аниона:



2-бромбутан

При наличии электроноакцепторных заместителей в кольце (COOH, CHO, CX_3 и др.) размыкание цикла сильно затрудняется. Напротив, присутствие алкильных и других электронодонорных заместителей облегчает эти реакции.

Реакции с кислородными кислотами. Циклопропановый цикл расщепляется при действии сильных кислородных кислот с образованием сложных эфиров. Реакция протекает также в соответствии с правилом Марковникова:



метилциклопропан

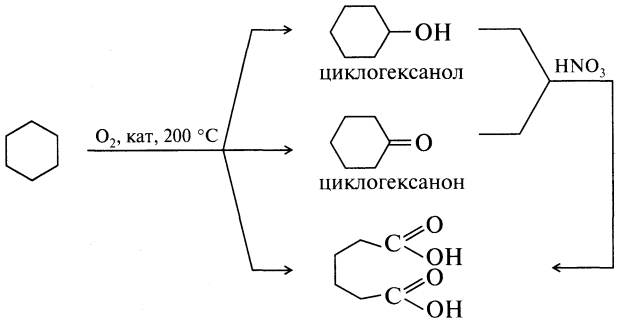
втор-бутиловый эфир трифторуксусной кислоты

Окисление. Реакции окисления циклоалканов протекают в различных направлениях в зависимости от строения кольца и характера окислителя.

Циклопропан и циклобутан, как и высшие циклические углеводороды, при действии раствора перманганата калия (на холоду в щелочной или кислой среде) остаются без изменения. Более активные окислители (азотная кислота, кислород воздуха в присутствии катализатора) превращают циклоалканы в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов.

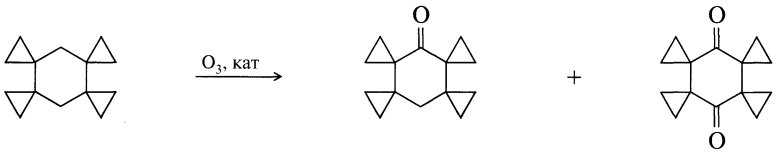
Жидкофазное окисление циклогексана является наиболее распространенным способом получения циклогексанола и циклогексанона — основных полупродуктов в синтезе капролактама. В качестве катализаторов окисления циклогексана обычно применяют соли органических кислот с металлами переменной валентности: в основном это кобальтовые и марганцевые соли лауриновой и стеариновой кислот.

Например, при каталитическом окислении циклогексана воздухом или кислородом в зависимости от условий реакции можно получить спирт, кетон или кислоту:



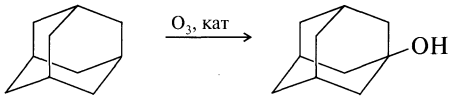
адипиновая кислота, 80—85%

Циклоалканы и полициклоалканы селективно окисляются озоном, адсорбированным на силикагеле. Реакция протекает с сохранением кольца. Даже алкилциклоалканы реагируют по α-положению без раскрытия кольца, образуя алкилциклопропилкетоны с высоким выходом. Например, 1,2,4,5-тетрациклопропилциклогексан реагирует с озоном, адсорбированным на силикагеле, давая моно- и дикетоны:



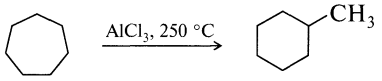
1,2,4,5-тетрациклопропилциклогексан | 2,3,5,6-тетрациклопропилциклогексанон-1 | 2,3,5,6-тетрациклопропилциклогександион-1,4

Адамантан в этих же условиях дает соответствующий спирт:



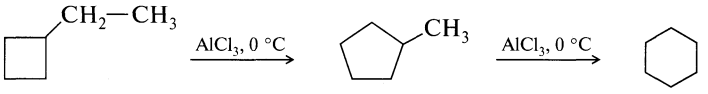
адамантан | 1-гидроксиадамантан

Перегруппировки. В ряду циклоалканов имеется большое количество примеров реакций изомеризации и перегруппировок. Кислоты Льюиса как катализаторы вызывают реакции, приводящие к сужению и расширению циклов. Реакции протекают, как и в ряду ациклических алканов, через стадию образования карбокатионов и приводят к образованию термодинамически более устойчивого цикла. При сужении кольца электронодефицитный атом углерода переходит в боковую цепь вновь образуемого цикла, при расширении — внедряется в кольцо:



циклогептан | метилциклогексан

Воздействие хлорида алюминия на холоду на этилциклобутан приводит последовательно к метилциклопентану и циклогексану:



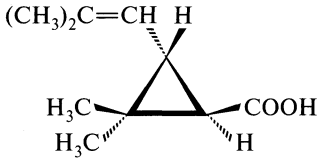
этилциклобутан | метилциклопентан | циклогексан

Реакции сужения и расширения циклов примечательны тем, что в сравнительно мягких условиях химического воздействия происходят глубокие структурные изменения молекул.

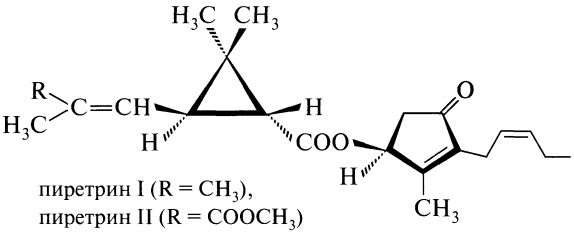
14.8. Отдельные представители. Применение

Циклопропан — бесцветный газ. Используется в качестве безвредного и не дающего последствий дыхательного наркотического средства.

Соединения, содержащие в своем составе циклопропановое кольцо, найдены во многих природных веществах. Как правило, эта группа соединений обладает физиологической активностью. В качестве примера можно привести *пиретрины*, которые входят в состав цветов ромашки далматской и других многолетних трав из этого семейства. Соединения являются производными хризантемовой кислоты и проявляют инсектицидные свойства с низкой токсичностью для теплокровных животных и человека:

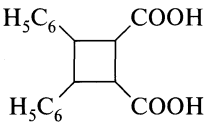


(+)-хризантемовая кислота (*транс*-форма)

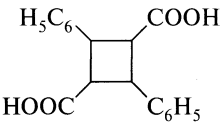


пиретрин I (R = CH_3),
пиретрин II (R = $COOCH_3$)

Циклобутан и производные циклобутана в природных соединениях встречаются редко. При гидролизе попутных алкалоидов кока выделены стереоизомерные труксиновая (3,4-дифенилциклобутандикарбоновая-1,2) и труксиловая (2,4-дифенилциклобутандикарбоновая-1,3) кислоты:



труксиновая кислота (3,4-дифенилциклобутандикарбоновая-1,2 кислота)



труксиловая кислота (2,4-дифенилциклобутандикарбоновая-1,3 кислота)

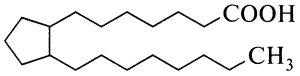
Циклопентан в лабораторных условиях может быть получен восстановлением циклопентанона, который в свою очередь получают пиролизом кальциевых или бариевых солей адипиновой кислоты. Циклопентан и его алкилзамещенные производные в больших количествах содержатся в нефти, откуда они могут быть выделены. В табл. 14.3 приведен углеводородный состав нефти трех месторождений: грозненского, сургутского и бакинского.

Таблица 14.3. **Групповой состав фракции (начало кипения 125 °С) в нефти**

Место-рождение	Содержание фракции, %	Содержание группового состава фракции, %			
		алканы	углеводороды ряда циклопентана	углеводороды ряда циклогексана	арены
Грозненское	6,8	56,0	22,0	20,0	2,0
Сургутское	5,7	71,5	14,5	14,0	–
Бакинское	0,8	21,5	41,5	36,5	0,5

Основная масса соединений ряда циклопентана представлена углеводородами C_7 (40—47%), среди которых преобладают наиболее устойчивые — 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны.

Циклопентановое кольцо или его производные входят в состав природных веществ — *простагландинов*. Простагландины являются производными простановой кислоты:

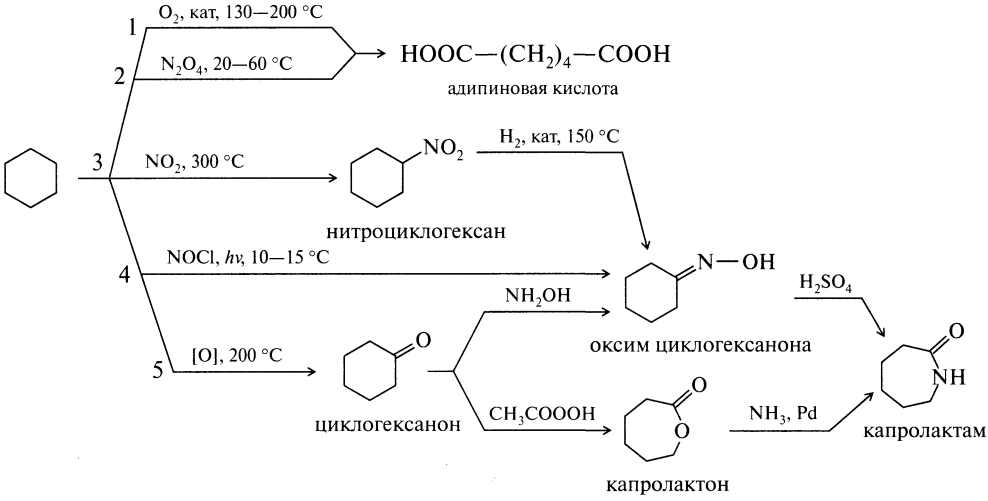


простановая кислота

Различные представители простагландинов — соединения с высокой физиологической активностью. Простагландины нашли применение в медицине: они являются регуляторами функций клетки и проявляют гормональную активность — стимулируют сокращение гладких мышц, понижают кровяное давление и т. д., причем действуют в очень небольшой концентрации.

Циклогексан — жидкость с т. кип. 80,74 °С. В значительных количествах содержится в некоторых месторождениях нефти (Кавказ, США). В промышленности его получают путем гидрирования бензола. Реакция обратима. С понижением температуры и повышением давления равновесие реакции сдвигается в сторону образования циклогексана. Катализаторами в этом процессе являются никель, молибден, платина, палладий, вольфрам и рений. Применяется в качестве растворителя и как исходный продукт в производстве капролактама, адипиновой кислоты. Мировой объем производства циклогексана к 2000 г. достиг 6 млн т. Свыше 90% циклогексана идет на производство полиамидных смол, полиуретанов, пластификаторов. В связи с большой практической значимостью высокомолекулярных соединений — полиамидов в промышленности разработано несколько схем переработки циклогексана (схема 14.1).

Схема 14.1. **Использование циклогексана в химической промышленности**



1. В мировой практике разработано несколько технологических схем окисления циклогексана до адипиновой кислоты. Его жидкофазное окисление описано ранее.

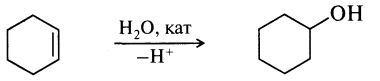
2. Окисление тетраоксидом азота протекает в мягких условиях, при этом оксид азота восстанавливается до азота. В результате окисления в качестве побочных продуктов образуется смесь адипиновой, глутаровой, янтарной и щавелевой кислот.

3. Циклогексан нитруют с получением нитроциклогексана в соответствии со схемой 14.1. В качестве нитрующего агента выступает диоксид азота (или азотная кислота). Нитроциклогексан восстанавливают водородом в присутствии в качестве катализатора оксидов серебра, цинка, хрома или кальция.

4. Фотохимический синтез капролактама, в основе которого лежит селективное нитрозирование циклогексана хлоридом нитрозила при облучении реакционной смеси УФ-излучением.

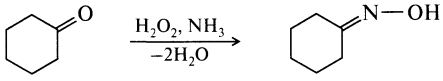
5. Ключевой стадией в этом процессе является окисление циклогексана, которое проводят в жидкой фазе при температуре ~200 °С и давлении 2—5 МПа. Катализатор — растворимые в реакционной массе соли кобальта. При окислении циклогексанона пероксиуксусной кислотой при 20—50 °С и небольшом давлении (до 0,5 МПа) образуется лактон капроновой кислоты, который при обработке аммиаком при повышенной температуре или в присутствии катализатора (Pd) образует капролактам.

Полиамиды и адипиновая кислота могут быть получены и с использованием не циклогексана, а его производных. Так, при гидратации циклогексена с использованием в качестве катализатора сульфосалициловой кислоты можно получить циклогексанол:



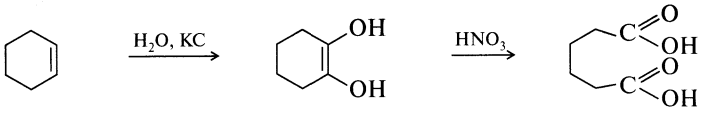
циклогексен циклогексанол

Разработан одностадийный процесс синтеза оксима циклогексанона жидкофазным аммоксимированием циклогексанона:



циклогексанон оксим циклогексанона

Гидратированием циклогексена на катионообменной смоле (КС) можно получать циклогексендиол-1,2 и последующим окислением — адипиновую кислоту:



циклогексен циклогексендиол-1,2 адипиновая кислота

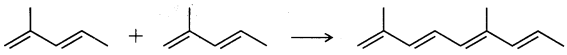
Аналогично другим циклоалканам большое число производных циклогексана содержится в природных соединениях. Шестичленные циклические группировки атомов входят в большинство терпенов, стероидов, алкалоидов.

14.9. Изопреноиды

К ряду алициклических соединений принадлежит значительная часть представителей большой группы природных соединений, чрезвычайно распространенных как в мире животных, так и в мире растений, называемых *изопреноидами*. Свое название эти соединения получили в связи с тем, что углеродный скелет этих молекул как бы составлен из изопреновых фрагментов, которые связаны друг с другом по типу присоединения «голова к хвосту» (изопреновое правило Ружичка):

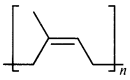
$$CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2$$

изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

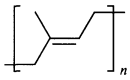


«хвост» «голова» терпен

Изопреноиды обычно подразделяют на *терпены* (терпеноиды), *стероиды* и *каратиноиды*. К изопреноидам относятся и природные высокомолекулярные соединения каучук и гуттаперча:



природный каучук



гуттаперча

Терпены. Этот класс природных органических соединений очень широко представлен в растительном мире: это эфирные масла всех приятно и не очень приятно пахнущих растений (запах розы, полыни и т. д.). Смолы («живицы») хвойных деревьев содержат большой ассортимент разнообразных по составу, строению и содержанию терпеновых углеводородов. Кстати, сам термин «терпены» произошел от названия терпентинного дерева, из смолы которого был получен первый представитель. Классификация терпенов основана на количестве изопреновых остатков. При этом в качестве родоначальной структуры принята структура, содержащая два изопреновых остатка (10 углеродных атомов). Различают:

- *гемитерпены* — изопрен и его производные;
- *монотерпены* — димеры изопрена состава C_{10}, которые в свою очередь подразделяются на:

— алифатические;

— моноциклические, содержащие одно шестичленное кольцо;

— бициклические, содержащие два кольца: шестичленное и трех-, четырех- или пятичленное;

- *сесквитерпены* — тримеры изопрена состава C_{15};
- *дитерпены* — тетрамеры изопрена состава C_{20};
- *тритерпены* — гексамеры изопрена состава C_{30};
- *тетратерпены* — октамеры изопрена состава C_{40} — *каратиноиды*.

Гемитерпены и монотерпены. *Изопрен* и *мирцен* — простейшие представители алифатических геми- и монотерпенов. Изопрен найден в следовых количествах во многих растениях, мирцен — в эфирном масле хмеля, укропа, кориандра, багульника и др.:

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CH=CH_2$$

мирцен

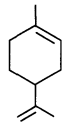
В эфирном масле герани содержится спирт, родственный мирцену, — гераниол:

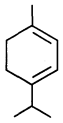
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2OH$$

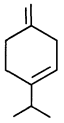
гераниол

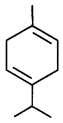
Все растительные ациклические монотерпены обладают своеобразным запахом. Это свойство определило их практическое применение — природные и синтетические представители этого класса органических соединений и их производные широко используются в парфюмерной промышленности.

Из представителей группы монотерпенов следует отметить соединения ментанового ряда, в основе структур которых лежат диеновые углеводороды: *лимонен*, *терпинены*. Лимонен содержится во многих эфирных маслах растений, но больше всего он присутствует в эфирных маслах цитрусовых. Запах цитрусовых обусловлен (+)-лимоненом, (−)-лимонен входит в состав скипидара. В живицу хвойных деревьев входят α-, β- и γ-терпинены:

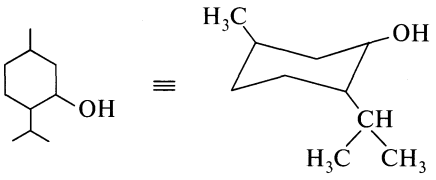

лимонен


α-терпинен


β-терпинен

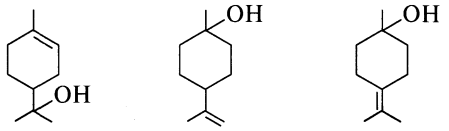

γ-терпинен

Спирты ментанового ряда, как правило, сопутствуют углеводородам. *Ментол* — спирт, содержащийся в эфирном масле мяты (до 40—70%). Оптически активен левовращающий изомер. Известны и другие стереоизомеры ментола. Ментол используется для ароматизации пищевых продуктов, в фармацевтической промышленности, входит в состав парфюмерных композиций:



2-изопропил-5-метилциклогексанол
(ментол)

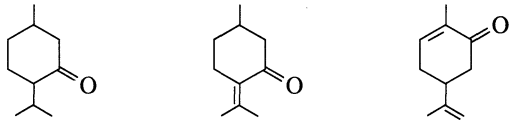
Непредельные спирты этого ряда обладают запахом сирени (α-терпинеол), гиацинта (β-терпинеол) и розы (γ-терпинеол):



α- β- γ-

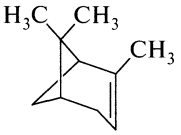
терпинеолы

Среди карбонильных производных ментана наиболее часто встречаются ментон, пулегон и карвон:

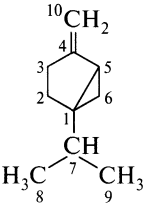


ментон пулегон карвон

Бициклические монотерпены. Многие типы монотерпенов с бициклическим углеродным скелетом выделены из живицы хвойных, основным компонентом которой (до 90%) является α-*пинен*:



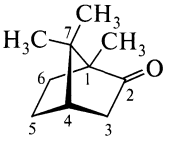
2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептен-2
(α-пинен)



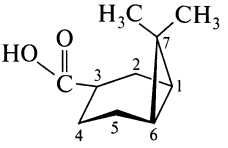
1-изопропил-4-метиленбицикло[3.1.0]гексан
(4(10)-туйен, α-туйен)

Бициклические терпены характеризуются разнообразной изомерией положения двойной связи. Она бывает как эндоциклической (α-пинен), так и экзоциклической (α-туйен).

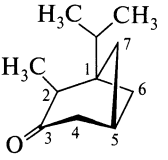
Бициклические монотерпены — гидроксил-, карбонил- или карбоксилсодержащие производные проявляют достаточно разнообразную физиологическую активность. *Камфора* — кардиотоническое средство, усиливающее сердечную деятельность, *туйон* проявляет наркотические свойства, а *хамовая кислота* — инсектицид:



1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]-
гептанон-2
(камфора)

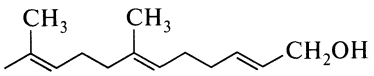


7,7-диметилбицикло[4.1.0]-
гептан-3-карбоновая кислота
(хамовая кислота)

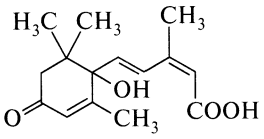


1-изопропил-2-метил-
бицикло[3.1.1]гептанон-3
(туйон)

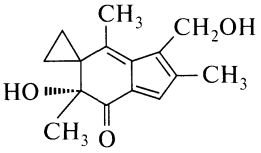
Сесквитерпены. Это самая большая группа терпенов как по числу (несколько тысяч), так и по разнообразию типов углеродного скелета (их около двухсот). Среди многочисленных представителей ациклических сесквитерпенов можно отметить *фарнезол*, который содержится в эфирном масле липы и ландыша, моноциклических — *абсцисовая кислота* и самой многочисленной группы бициклических терпенов — *гидроксиметилацилфульвен*:



фарнезол



абсцисовая кислота



гидроксиметилацил-фульвен

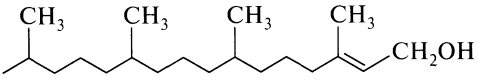
Среди сесквитерпенов встречаются соединения, которые обладают приятным и устойчивым запахом, что позволяет использовать их в парфюмерии в качестве душистых компонентов и фиксаторов запаха.

Абсцисовая кислота — ингибитор роста растений, ускоряет созревание растений. Содержится в картофеле, лимонах, авокадо, листьях розы, капусте, березе и др.

Представитель бициклических терпенов — гидроксиметилацилфульвен, выделенный из съедобных грибов, обладает превосходной противоопухолевой активностью.

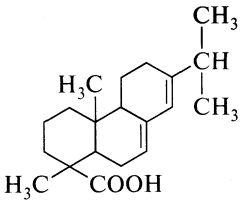
По многим данным перспективными в качестве лекарственных препаратов являются сесквитерпеновые лактоны.

Дитерпены. Как компоненты смол хвойных растений, дитерпены представлены значительно в меньшей степени, чем сесквитерпены. В последние годы ассортимент этого класса терпеноидов значительно расширился: они найдены в морских организмах и микроорганизмах. Ациклические дитерпены представлены единичными представителями. Среди них компонент хлорофиллов *фитол* и его производные:



фитол

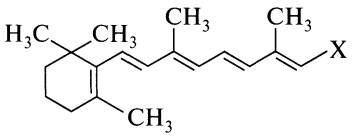
Из циклических дитерпенов следует отметить *абистиновую кислоту*, содержащую в своем составе три цикла:



абистиновая кислота

Наряду с изомерными ей кислотами она представляет группу смоляных кислот — основной компонент канифоли (нелетучая часть живицы хвойных).

К дитерпеновому семейству теснейшим образом примыкают витамины группы A_1 (состав $C_{20}H_{29}$):



X = CH_2OH — ретинол, CHO — ретиналь, COOH — ретиноевая кислота

Наибольшее количество их содержится в печени трески и акул.

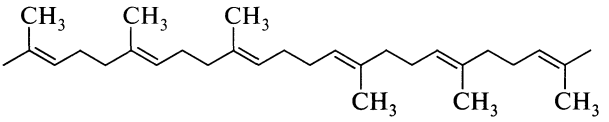
Витамин A_1 (ретинол, аксерофтол) был впервые выделен из печени палтуса (П. Каррер, 1931). Представляет собой твердое кристаллическое вещество желтого цвета с т. пл. 64 °С.

Витамин А в организме выполняет роль фактора роста. Недостаток витамина А вызывает резкое исхудание, высыхание роговицы глаз («ночная слепота») и понижение сопротивляемости организма инфекциям. В пищевом рационе витамин А можно заменить каротином.

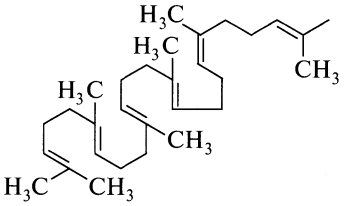
Тритерпены. Растительные тритерпены повсеместно встречаются в растениях, где они накапливаются в виде эфиров различных кислот или в виде глюкозидов. В последнем случае они образуют так называемые стероидные сапонины.

Сапонины, подобно мылам, обладают поверхностно-активными свойствами, гомолитическим действием (разрушают клеточную оболочку красных кровяных телец).

Сквален — единственный ациклический тритерпен всего класса тритерпеноидов. Он найден во многих растениях, микроорганизмах, у животных. Вопреки изопреновому правилу в сквалене два изопреноидных фрагмента связаны между собой «голова к голове»:



или



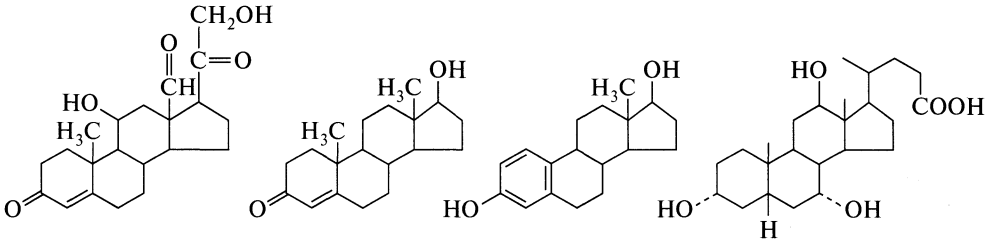
сквален

Сквален является промежуточным веществом в биосинтезе стероидов.

Стероиды. Трудно переоценить значение стероидных соединений для человеческого организма. Они составляют четыре очень важные группы биорегуляторов:

- *кортикостероиды* — регуляторы водного, солевого и углеводного обмена;
- *андрогены* — мужские половые гормоны, регуляторы формирования и функционирования мужских половых органов и вторичных половых признаков;
- *эстрогены* — регуляторы формирования и функционирования женских половых органов и молочных желез, вторичных половых признаков, беременности и лактации;
- *желчные кислоты* — регуляторы обмена жиров.

Ниже приведены отдельные представители этих групп биорегуляторов:



Альдостерон — главный минералокортикоид, стимулирует транспорт натрия через почечные каналы.

Тестостерон — главный мужской половой гормон.

Эстрадиол — главный женский половой гормон.

Холевая кислота — содержится в желчи млекопитающих, участвует в процессах расщепления и усвоения жиров.

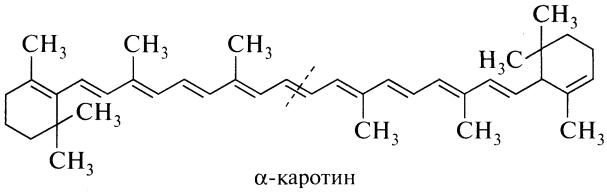
Каратиноиды. Данные соединения относятся к тетратерпенам. Всего известно около 500 соединений этой группы. Содержатся в основном в растительных организмах. В животные организмы они попадают из растений с питанием. В структурном плане молекулы всех каратиноидов представляют собой полиеновые сопряженные системы.

Окраска томатов и плодов шиповника зависит главным образом от присутствия в них *ликопина* — углеводорода состава $C_{40}H_{56}$. Это кристаллическое вещество (т. пл. 169 °С), призматические кристаллы которого окрашены в карминово-красный цвет:

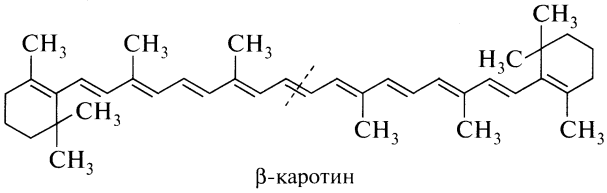
ликопин

Каротин $C_{40}H_{56}$ — изомерен ликопину. Он содержится в моркови, во многих цветах, плодах, кровяной сыворотке, в листьях. Для каротина известно три изомера: α-каротин (т. пл. 187—188 °С), β-каротин (т. пл. 183 °С), γ-каротин (т. пл. 178 °С).

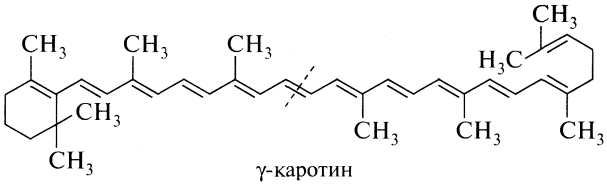
β-Каротин в животном организме ферментативно расщепляется на две молекулы витамина A_1. Поэтому его называют также провитамином A_1. Однако из α-каротина и γ-каротина при расщеплении такого рода образуется только одна молекула витамина A_1. Места, по которым идет расщепление каротинов, отмечены пунктиром:



α-каротин



β-каротин



γ-каротин

ГЛАВА 15
МОНОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ

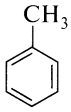
15.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Арены, родоначальником которых является бензол, или бензоидные углеводороды, по структуре подразделяются на:

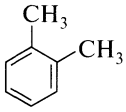
- моноядерные арены;
- многоядерные арены.

К первой группе относятся бензол и его гомологи. Многие гомологи бензола имеют тривиальные названия. По рациональной номенклатуре их называют как моноалкил-, диалкилбензолы и т. д. Правила IUPAC разрешают использовать тривиальные названия для семи родоначальных углеводородов. Тривиальные названия этих соединений выделены полужирным шрифтом:

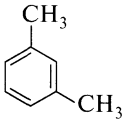
бензол



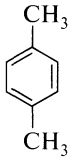
толуол (метилбензол)



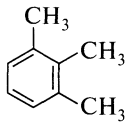
***о*-ксилол** (1,2-диметилбензол)

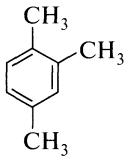


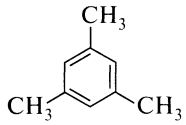
***м*-ксилол** (1,3-диметилбензол)

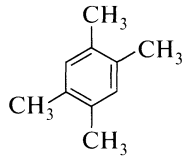


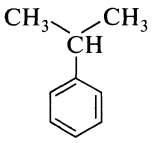
***п*-ксилол** (1,4-диметилбензол)

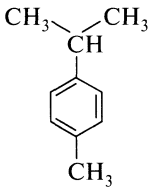

1,2,3-триметилбензол

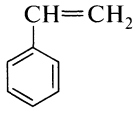

псевдокумол (1,2,4-триметилбензол)

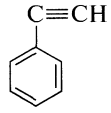

мезитилен (1,3,5-триметилбензол)

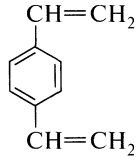

дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)


кумол (изопропилбензол)


цимол (*п*-метил-изопропилбензол)

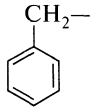

стирол (винилбензол)

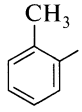

фенилацетилен (этинилбензол)

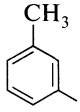

1,4-дивинилбензол

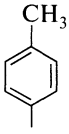
Названия одновалентных радикалов ареновых углеводородов образуют с помощью суффикса -***ил*** (арил Ar). Для некоторых радикалов сохраняется тривиальное название углеводородов:

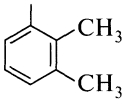
фенил

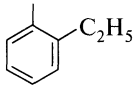

бензил

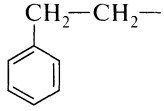

о-толил


м-толил


п-толил

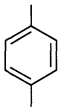

2,3-ксилил

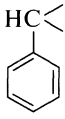

2-этилфенил

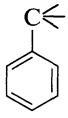

2-фенилэтил (фенэтил)

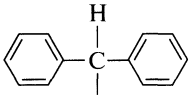
о-фенилен

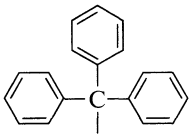
м-фенилен

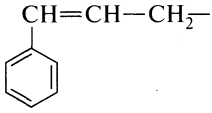

п-фенилен

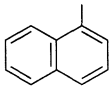

бензаль (бензилиден)


бензо (бензилидин)


бензгидрил


тритил


циннамил


α-нафтил

15.2. Способы получения

Углеводороды бензольного ряда получают в промышленности в значительных количествах. Эти способы в большинстве своем базируются на переработке природных источников — нефти и каменного угля. Некоторые из синтетических методов получения ароматических углеводородов также могут быть применены в промышленности. Значимость ареновых углеводородов очевидна. Об этом свидетельствует значительный перечень тех веществ, которые получают в промышленности только из двух соединений — бензола и толуола.

Коксование каменного угля. Исторически первым методом получения ароматических углеводородов была сухая перегонка каменного угля:

$$\text{Каменный уголь} \xrightarrow{900-1000\ ^\circ\text{C}} \text{Кокс} + \text{Коксовый газ} + \text{Каменноугольная смола}$$

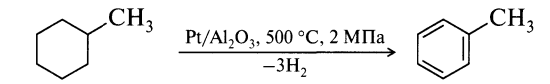
Каменный уголь еще недавно был основным источником ароматических углеводородов.

В 1 м^3 коксового газа содержится ~30 г бензола, 10 г толуола, ксилолы, полициклические арены (нафталин, фенантрен, фенолы, крезолы, гетероциклические соединения и т. д.), всего более 500 органических соединений, идентифицированных к настоящему времени.

Каталитический риформинг нефти. Главным источником ареновых углеводородов в настоящее время является нефть.

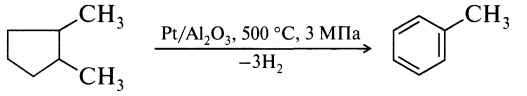
В основе промышленного получения ароматических углеводородов из нефти лежат три реакции:

- дегидрирование циклогексана и его гомологов:



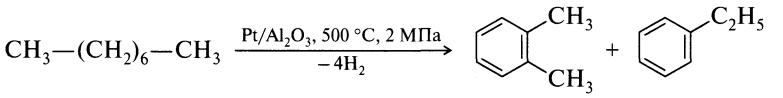
метилциклогексан толуол

- дегидроизомеризация гомологов циклопентана:



1,2-диметилциклопентан толуол

- дегидроциклизация алканов, имеющих шесть и более атомов углерода:

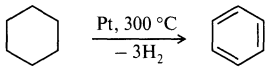


н-октан *о*-ксилол этилбензол

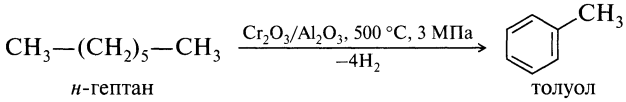
Эти процессы получили название каталитического риформинга нефти или *платформинга*. Последний термин происходит от используемого в этом процессе катализатора — платины.

Ареновые углеводороды содержатся в некоторых нефтях (в России — Урал, в США — штат Пенсильвания).

Дегидрирование и дегидроциклизация алканов и циклоалканов. Важнейшим синтетическим методом получения аренов является дегидрирование алканов и циклоалканов. Циклогексан легко превращается в бензол:

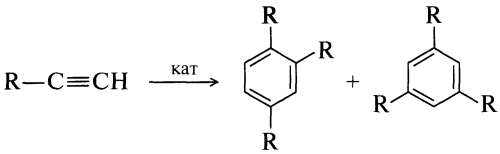


Алканы над оксидным катализатором циклизуются и дегидрируются с образованием аренов:

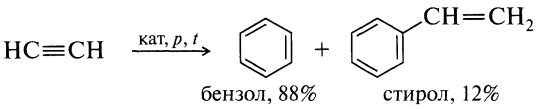


Этот процесс называется дегидроциклизацией алканов или ароматизацией предельных углеводородов. Большой вклад в изучение этой реакции и внедрение ее в промышленность принадлежит отечественным химикам (Р. Л. Молдавский, В. Б. Казанский, Н. Д. Зелинский и А. Ф. Платэ).

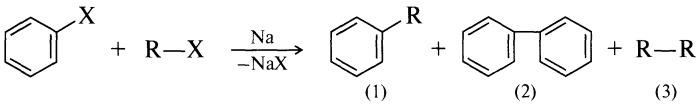
Циклотримеризация ацетиленовых углеводородов. В присутствии катализаторов (металлоорганические катализаторы на основе Cr, Ni, Co) моноалкилацетилены образуют смеси 1,3,5- и 1,2,4-триалкилбензолов:



Ацетилен в присутствии каталитических количеств комплекса $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ при температуре 60—70 °C и давлении 1,5 МПа образует бензол и стирол (В. Ю. Реппе):

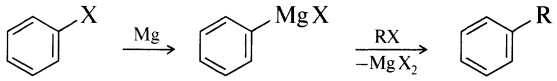


Реакция Вюрца—Фиттига. Аналогично получению алканов по реакции Вюрца возможен синтез алкилбензолов взаимодействием галогенбензолов и галогеналканов с натрием, например:

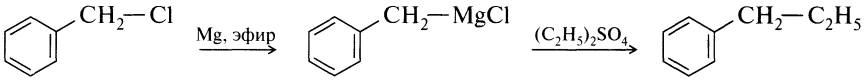


В отличие от реакции Вюрца, в реакции Вюрца—Фиттига продукты могут быть легко разделены [(2) и (3) — побочные продукты, легко отделимые от (1)].

Реакция Вюрца—Гриньяра. Гомологи бензола могут быть получены также при взаимодействии фенилмагнийгалогенидов с галогеналканами:

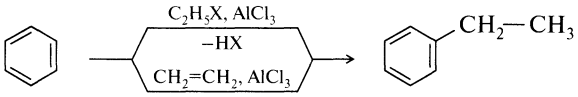


Для введения метильной или этильной группы возможно на второй стадии использование диметил- или диэтилсульфата:



бензилхлорид бензилмагнийхлорид пропилбензол, 70—75%

Алкилирование по Фриделю—Крафтсу. В присутствии хлорида алюминия арены алкилируются галогеналканами или алкенами, например:



этилбензол

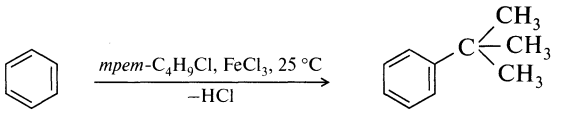
В качестве алкилирующих средств пригодны также спирты и их эфиры с неорганическими и органическими кислотами. Наряду с хлоридом алюминия катализаторами могут служить и другие кислоты Льюиса, а также протонные кислоты (HF, H_2SO_4, H_3PO_4). Роль катализатора сводится к генерированию электрофильного реагента:

$$R—X \xrightarrow{AlCl_3} R^+\cdots AlCl_3X^-$$

$$R—OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} R^+\cdots HSO_4^-$$

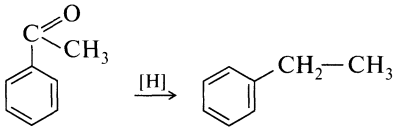
$$R—CH=CH_2 \xrightarrow{H^+X^-} \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{+}{C}H\cdots X^-$$

трет-Бутилбензол этим методом может быть получен с большим выходом:



бензол *трет*-бутилбензол, 80%

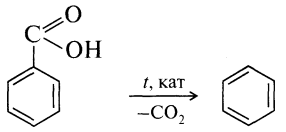
Восстановление арилкетонов. Восстановление арилкетонов приводит к алкилпроизводным бензола:



метилфенилкетон (ацетофенон) этилбензол

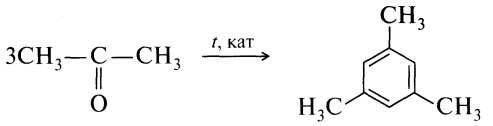
Восстановление карбонилсодержащих соединений можно проводить по Кижнеру—Вольфу, Клемменсену, каталитическим способом и т. д.

Декарбоксилирование аренкарбоновых кислот. Декарбоксилирование кислот, содержащих в своем составе фенильный радикал, осуществляется при нагревании в присутствии катализаторов (оксидов металлов):



бензойная кислота бензол

Конденсация кетонов алифатического ряда. В этом способе получения ароматических углеводородов в качестве катализатора используются минеральные кислоты. Например, при нагревании ацетона с серной кислотой образуется мезитилен:



ацетон (пропанон-2) мезитилен (1,3,5-триметилбензол), 16%

15.3. Физические свойства

Бензол и его гомологи представляют собой бесцветные, сильно преломляющие свет жидкости. Плотность и показатель преломления у них значительно выше, чем у алканов и алкенов. Температура плавления тоже заметно выше, особенно у конденсированных многоядерных углеводородов. Из-за высокого содержания углерода все ароматические соединения горят сильно коптящим пламенем. Октановые числа гомологов бензола в большинстве случаев выше 100. Все ароматические углеводороды нерастворимы в воде и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, многие из них перегоняются с водяным паром (табл. 15.1).

Таблица 15.1. **Физические свойства моноядерных аренов**

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол		5,5	80	0,8790	1,5011
Толуол	CH3	–95	111	0,8669	1,4969
Этилбензол	CH2—CH3	–95	136	0,8670	1,4959
1,2-Диметилбензол (*о*-ксилол)	CH3, CH3	–25	144	0,8802	1,5054

Окончание табл. 15.1

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
1,3-Диметилбензол (*м*-ксилол)	H_3C, CH_3	–48	139	0,8642	1,4972
1,4-Диметилбензол (*п*-ксилол)	CH_3, H_3C	13	138	0,8611	1,4958
Пропилбензол	$CH_2—CH_2—CH_3$	–100	159	0,8620	1,4920
Изопропилбензол (кумол)	CH_3, CH, CH_3	–96	152	0,8618	1,4914
Винилбензол (стирол)	$CH=CH_2$	–31	145	0,9065	1,5468
1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	H_3C, CH_3, CH_3	–45	165	0,8652	1,4994
1,2,4,5-Тетраметилбензол (дурол)	H_3C, CH_3, H_3C, CH_3	79	197	0,8875	1,5093
1,2,3,5-Тетраметилбензол (изодурол)	H_3C, CH_3, CH_3, CH_3	–24	198	0,8903	1,5130
1,2,3,4-Тетраметилбензол (пренитол)	CH_3, H_3C, CH_3, CH_3	–6	205	0,9053	1,5203

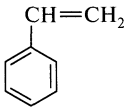
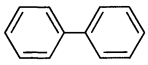
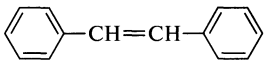
Как видно из табл. 15.1, в ряду алкилбензолов четко прослеживается важная зависимость между температурой плавления и строением ароматического соединения: среди изомерных дизамещенных алкилбензолов *пара*-изомер обычно имеет значительно большую температуру плавления, чем *орто*- и *мета*-изомер. Например, температуры кипения изомерных ксилолов лежат в пределах 138—144 °С, в то же время их температура плавления от +13 °С (*пара*-изомер) до –25 и –48 °С (*орто*- и *мета*-изомеры соответственно).

Более высокая температура плавления и меньшая растворимость *пара*-изомеров в ряду алкилбензолов отражает общую закономерность влияния молекулярной симметрии на силы межмолекулярного взаимодействия в кристаллической решетке: более симметричное соединение образует кристаллическую решетку, в которой в наибольшей степени проявляется межмолекулярное взаимодействие, и поэтому оно обладает более высокой темпера-

турой плавления и меньшей растворимостью. Из дизамещенных бензолов *пара*-изомеры — наиболее симметричные соединения. В ряду тетразамещенных производных бензола дурол плавится на 102,9 °С выше, чем изомерный ему изодурол. Влияние симметрии на физические свойства ароматических соединений особенно наглядно видно при сравнении температуры плавления бензола и толуола: введение метильной группы в симметричную молекулу бензола понижает температуру плавления с +5,5 до –95,01 °С.

15.4. Спектральные методы идентификации

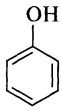
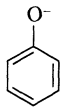
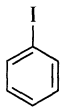
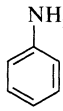
Электронная спектроскопия. Бензол и его гомологи имеют очень характерное поглощение в УФ части спектра — сразу же за пределами диапазона, доступного для современных спектрометров с кварцевой оптикой (рис. 15.1). Однако эта полоса (которая обязана своим происхождением бензольному хромофору) становится более интенсивной и сдвигается в сторону больших длин волн в тех случаях, когда протяженность сопряженной системы увеличивается вследствие замещения водорода кольца ненасыщенной группировкой:

Соединение				
	бензол	стирол	дифенил	стильбен
λ_{max}, нм	198	244	250	295
$\lg \varepsilon_{max}$	3,90	4,08	4,26	4,43

Ниже представлены данные по УФ-спектроскопии различных производных бензола, где сами заместители не вызывают поглощения в данной области,

Рис. 15.1. УФ-спектр бензола

однако их присутствие усиливает поглощение хромофорной группы, в данном случае бензольного кольца (такие заместители называют *ауксохромами*).

Соединение					
	бензол	фенол	фенолят-ион	иодбензол	анилин
λ_{max}, нм	198	210	235	226	230
$\lg \varepsilon_{max}$	3,90	3,79	3,97	4,11	3,93

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры позволяют с уверенностью сказать о присутствии или отсутствии в исследуемом соединении фенильной группы. Более того, по спектру может быть определено также число и положение заместителей в цикле. Например, на рис. 15.2—15.6 представлены ИК-спектры пяти индивидуальных соединений: бензола, толуола, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов. То, что каждый спектр относится к бензольному производному, следует из целого ряда особенностей спектров, в частности из присутствия двух полос 1600 и 1500 см$^{-1}$, которые отличаются по интенсивности и коррелируются с валентными колебаниями углерод-углеродных связей ароматического кольца и четких пиков в области 3030 см$^{-1}$, характерных для ароматических связей С—Н. Другие полосы в спектре, особенно в области 2000—1650 см$^{-1}$, 1225—950 см$^{-1}$ и ниже 900 см$^{-1}$, могут быть отнесены к количеству и положению заместителей в кольце.

Кроме полос, которые проявляются в области 900 см$^{-1}$ и ниже, с числом и положением заместителей в кольце могут быть соотнесены полосы поглощения в области 2000—1660 см$^{-1}$. Эти полосы малоинтенсивны и могут быть за-

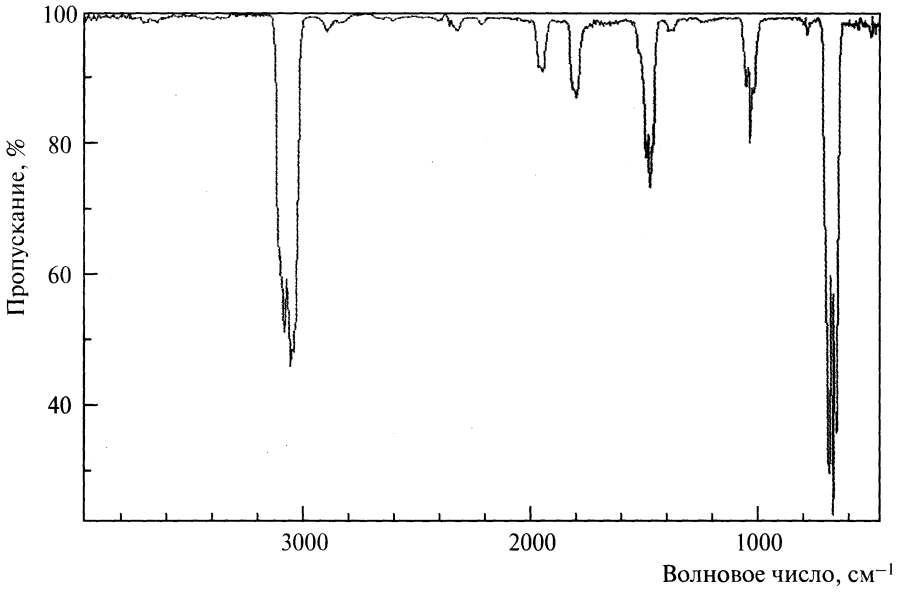


Рис. 15.2. ИК-спектр бензола

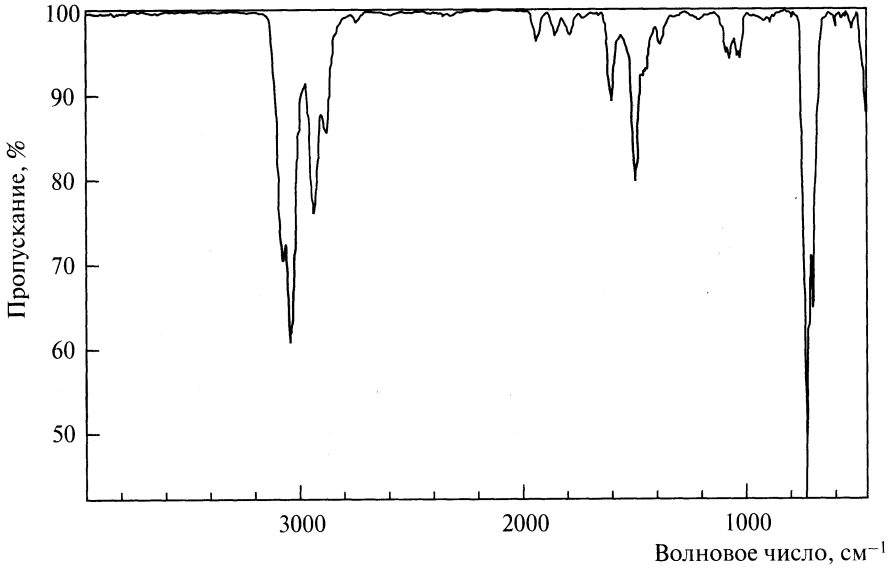


Рис. 15.3. ИК-спектр толуола

фиксированы в спектре при концентрации образца в десятки раз больше обычной.

В *орто*-изомере четыре Н-атома находятся рядом. В ИК-спектре проявляется сильное поглощение в области 750 см$^{-1}$ (см. рис. 15.4).

В *мета*-изомере три Н-атома находятся рядом. В ИК-спектре проявляется средней интенсивности поглощение в области 780 см$^{-1}$. Один Н-атом нахо-

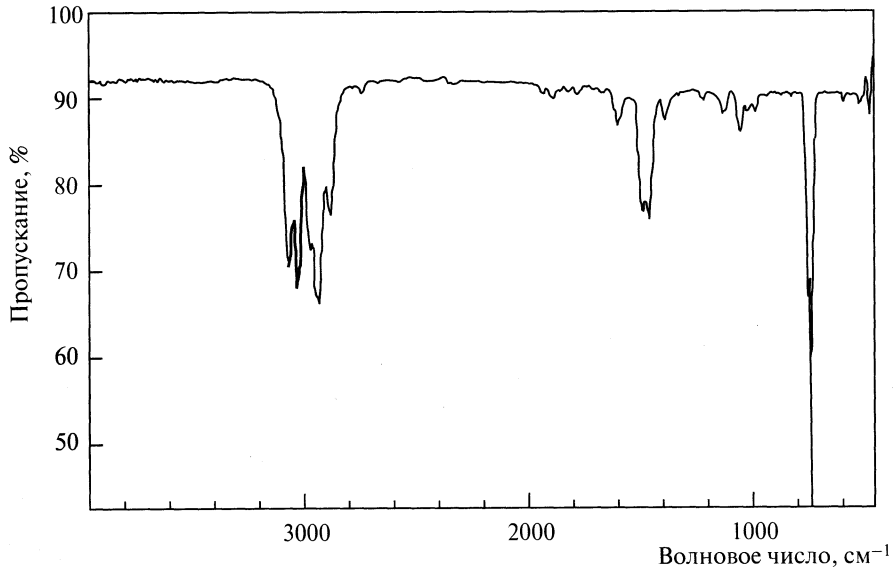


Рис. 15.4. ИК-спектр *о*-ксилола

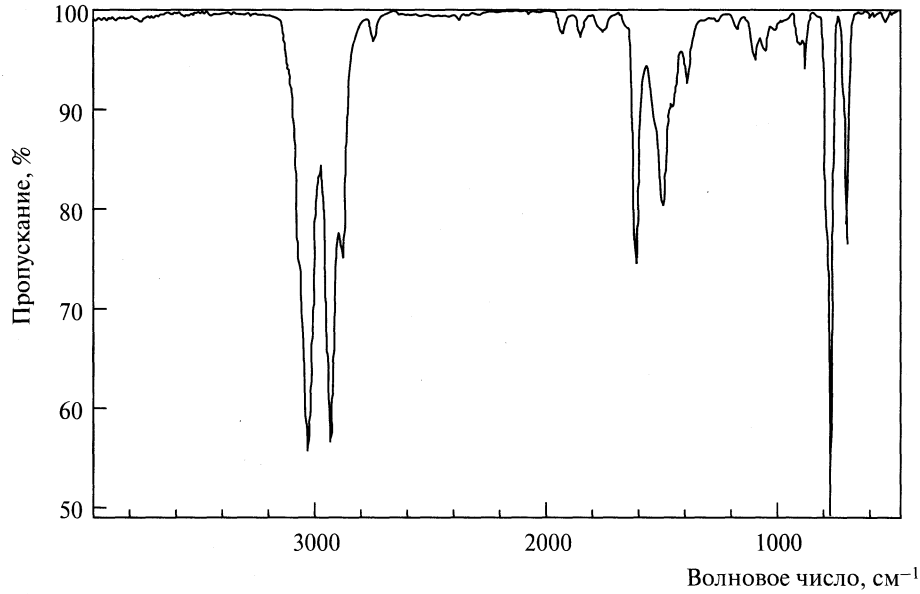


Рис. 15.5. ИК-спектр *м*-ксилола

дится между заместителями — ему соответствует слабая полоса поглощения в области 870 см$^{-1}$ (см. рис. 15.5).

В *пара*-изомере два Н-атома находятся рядом. В ИК-спектре проявляется поглощение средней интенсивности в области 820 см$^{-1}$ (см. рис. 15.6).

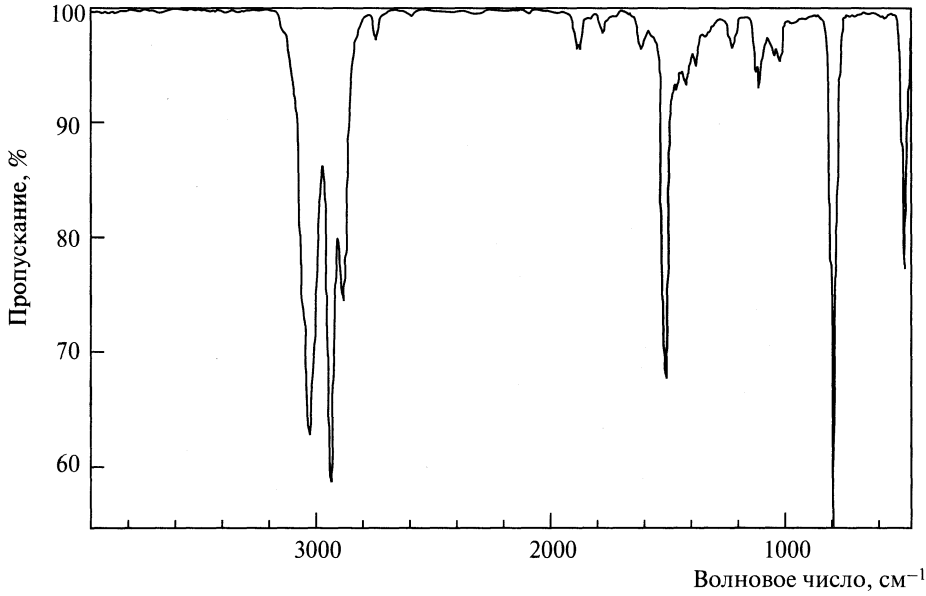


Рис. 15.6. ИК-спектр *п*-ксилола

ЯМР-спектроскопия. Резонансные сигналы ароматических протонов (6,5—8,0 м. д.) расположены в более слабом магнитном поле, чем резонансные сигналы протонов, находящихся при обычных двойных связях (4,6—6,9 м. д.). Это различие обычно имеет величину порядка около 2,0 м. д. и обусловлено явлением, которое называется *диамагнитным экранированием* и *парамагнитным дезэкранированием*. Эти эффекты связаны с тем, что когда такая молекула, как бензол, помещается в магнитное поле, то электроны начинают циркулировать вокруг кольца таким образом, что создают свое локальное магнитное поле в направлении, противоположном направлению приложенного поля (рис. 15.7). В центре кольца этот эффект диамагнитного экранирования действует в направлении уменьшения приложенного поля.

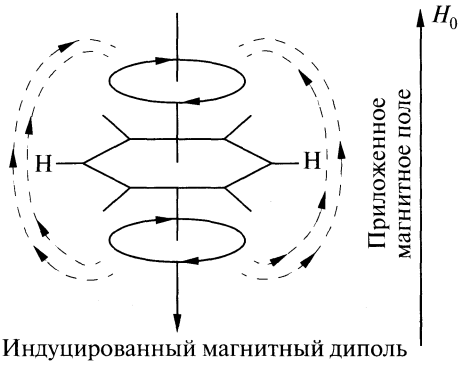


Рис. 15.7. Циркуляция π-электронов в ароматическом кольце, вызываемая приложенным магнитным полем H_0

Таким образом, если бы протон мог быть расположен в центре бензольного кольца, то его резонансное поглощение должно было бы происходить при большем поле, чем в нормальных условиях, поскольку для преодоления локального диамагнитного поля и приведения протонов в состояние резонанса требовалось бы приложить дополнительное внешнее поле.

Протоны вне ядра испытывают на себе влияние противоположного типа (эффект парамагнитного дезэкранирования), поскольку, как легко видеть из рис. 15.7, эти протоны расположены «на обратном пути» силовых линий, что вызывает сдвиг положения резонансного сигнала в сторону более слабого магнитного поля. Алкильные группы, связанные с ароматическим кольцом, не оказывают сильного воздействия на положение и вид сигнала ароматических протонов, отсюда в спектре ПМР, например толуола, сигнал ароматических протонов остается нерасщепленным (рис. 15.8).

В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода бензольного кольца расположены в области 90 м. д. и выше (рис. 15.9).

Масс-спектрометрия. Молекулярные ионы незамещенного бензола и его полициклических аналогов в спектре характеризуются максимальными по интенсивностям пиками. С увеличением числа конденсированных колец доля $M^{+\bullet}$ в полном ионном токе возрастает. Например, для бенз[*a*]пирена интенсивность пика $M^{+\bullet}$ составляет более 50% в полном ионном токе. Молекулярные ионы характеризуются интенсивными пиками и в случае замещенных ароматических углеводородов.

Соединения проявляют слабую склонность к фрагментации. Происходит элиминирование $H^{\bullet}$ с последующей потерей H_2, что приводит к пикам $[M-1]^+$, $[M-3]^+$, $[M-5]^+$ с убывающей интенсивностью. В конденсирован-

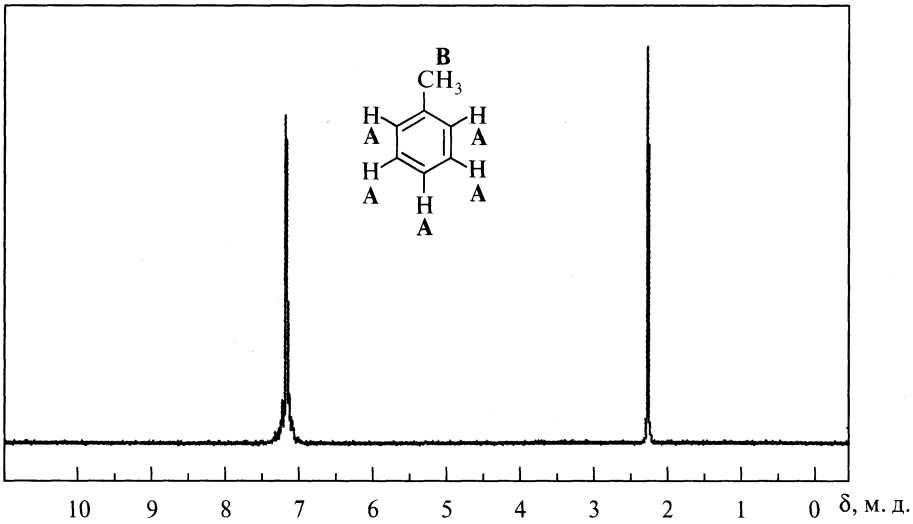


Рис. 15.8. ПМР-спектр толуола:
A – от 7,38 до 7,00 м. д.; **B** – 2,34 м. д.

ных ароматических соединениях преобладающим фрагментом может быть $(M-2)^+$. Последующая типичная фрагментация состоит в отщеплении ацетилена (Δm 26) и C_3H_3 (Δm 39).

Для алкилзамещенных бензолов доминирующим процессом становится бензильный разрыв с образованием резонансно стабилизированного иона. При распаде монозамещенного бензола происходит образование полностью

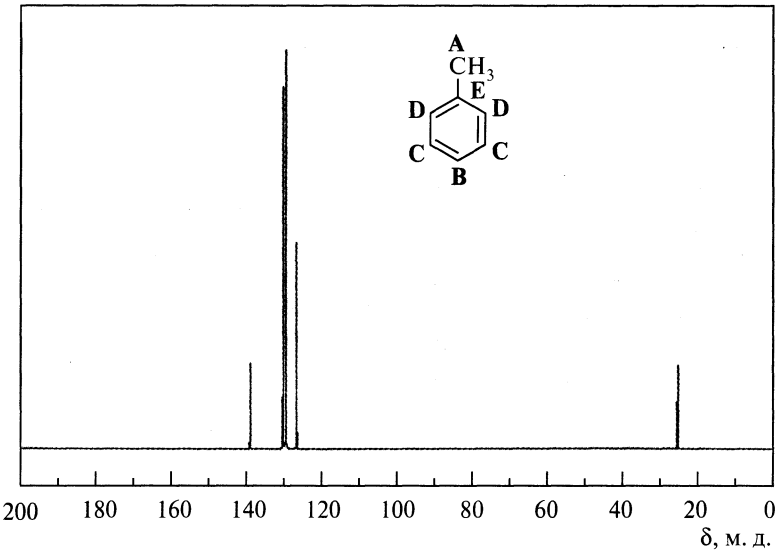
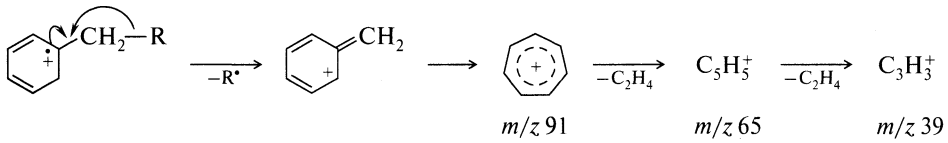


Рис. 15.9. ЯМР ^{13}C-спектр толуола:
A – 21,41 м. д.; **B** – 125,38 м. д.; **C** – 128,28 м. д.; **D** – 129,09 м. д.; **E** – 137,83 м. д.

рандомизованного тропилий-катиона (m/z 91), который далее последовательно теряет две молекулы ацетилена:

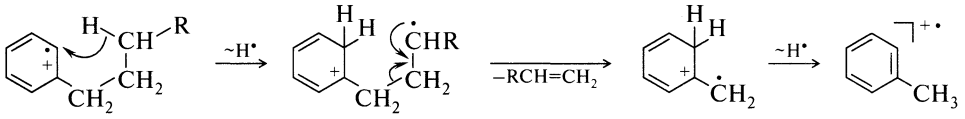


Если есть возможность альтернативного отщепления нескольких алкильных радикалов, интенсивность пиков соответствующих фрагментных ионов определяется правилом выброса максимального алкильного радикала.

Процесс отщепления заместителя с образованием фенильного катиона идет, но значительно менее эффективно, поскольку прочность фенильной связи С—С (464,25 кДж/моль) значительно выше, чем бензильной (310,48 кДж/моль), а стабильность фенил-катиона значительно ниже, чем бензил-катиона или тропилий-катиона. Тем не менее пики фрагментных ионов, образующихся при разрыве связи Alk—Ph, становятся весьма интенсивными при распаде полиалкилзамещенных бензолов.

Наблюдаются пики C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51—53, 63—65, 75—77, ...), в случае полициклических ароматических соединений происходит постепенное изменение в сторону образования более ненасыщенных ионов. Часто возникают двухзарядные ионы, их количество увеличивается по мере увеличения числа π-электронных систем.

Для интерпретации масс-спектра очень важен перегруппировочный процесс, идущий по механизму перегруппировки Мак-Лафферти. В результате образуется молекулярный ион толуола:



15.5. Электронное и пространственное строение

На ранней стадии развития органической химии среди известных к тому времени природных веществ выделялась большая группа соединений, которые или сами обладали приятным запахом, например ванилин, бензальдегид, или же приятным запахом обладали те источники, из которых они выделялись. К последним можно отнести приятно пахнущие соединения — эссенции, бальзамы, например тулуанский или перуанский бальзамы (источники бензойной кислоты). Поэтому такие органические соединения получили название *ароматических*.

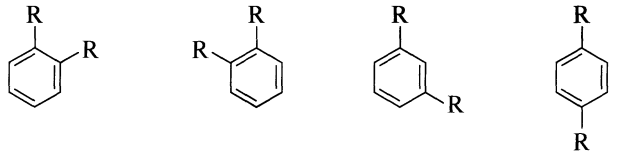
Количественный элементный анализ показал, что эта группа соединений содержит значительно меньше водорода, чем алифатические соединения с тем же числом атомов углерода, хотя и имеет достаточно четко выраженный предельный характер (проявляет «насыщенность»). Позднее было установлено, что эти соединения содержат не менее шести атомов углерода и в большинстве своем могут быть превращены в соединение, имеющее состав C_6H_6.

История зафиксировала, что соединение состава C_6H_6 в 1825 г. впервые выделил из светильного газа М. Фарадей массой 3 г. В 1833 г. Э. Митчерлих получил это же соединение декарбоксилированием бензойной кислоты, а в 1845 г. А. Гофман обнаружил его в каменноугольной смоле.

Соединение C_6H_6, называемое теперь бензолом, является родоначальником многих приятно пахнущих веществ, упомянутых ранее, и не очень приятно пахнущих, с которыми каждый химик сталкивается в лаборатории. Бензол, так же как и все другие структурно родственные ему соединения, стали называть *ароматическими углеводородами.*

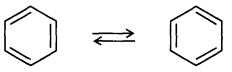
Свойства бензола в те времена нельзя было истолковать на основе существующих представлений. Они получили первое объяснение только в 1865 г., когда немецкий химик А. Кекуле предложил изображать структуру бензола в виде циклически расположенных шести атомов углерода с чередующимися простыми С—С- и двойными С=С-связями.

Формула Кекуле до сих пор является наиболее применяемой, так как соответствует экспериментальным данным: все шесть атомов углерода, а также все шесть атомов водорода равноценны (эквивалентны), благодаря чему возможно существование только одного продукта монозамещения. Правда, эта формула предусматривает существование четырех дизамещенных соединений:

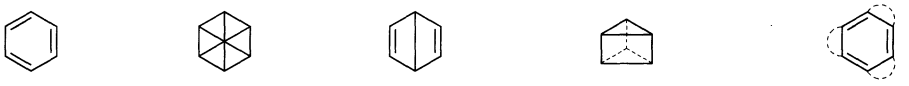


орто- (1) *орто-* (2) *мета-* (3) *пара-* (4)

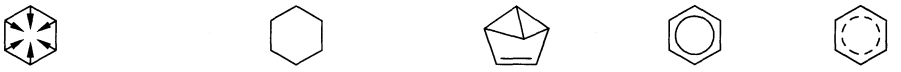
В действительности же существуют только три подобных структуры [(l) и (2) — идентичные соединения]. Отсюда следует, что в бензоле все связи должны быть равноценными. Это привело А. Кекуле к необходимости высказать свою *осцилляционную гипотезу* (1872), согласно которой связи в бензоле не фиксированы, а происходит быстрая смена положений простых и двойных связей:



Наряду с формулой Кекуле в XIX в. обсуждались и другие структурные формулы бензола. Пытаясь объяснить свойства бензола особенностями его строения, многие ученые вслед за А. Кекуле стали выдвигать свои гипотезы. Так, К. Клаус, а также Г. Армстронг и А. Байер предположили, что в молекуле бензола четвертые валентности всех шести атомов углерода направлены к центру и насыщают друг друга, А. Ладенбург предложил структуру бензола в виде призмы. А. Е. Чичибабин полагал, что в бензоле углерод трехвалентен. Д. Дьюар и Э. Хюккель предложили структурные формулы бензола с двойными связями и малыми циклами. И. Тиле усовершенствовал структурную формулу бензола по Кекуле, полагая, что двойные связи в последнем не фиксированы, а постоянно перемещаются — «осциллируют». Ниже представлены структурные формулы бензола различных исследователей:



А. Кекуле (1865) К. Клаус (1867) Д. Дьюар (1867) А. Ладенбург (1869) И. Тиле (1883)

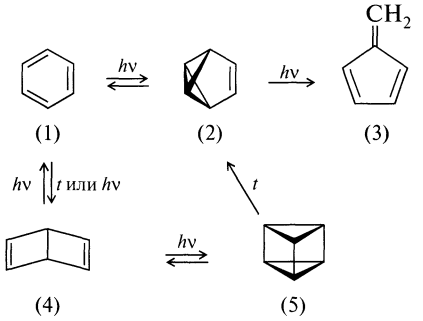


Г. Армстронг (1897) А. Е. Чичибабин (1912) Э. Хюккель Р. Робинсон Л. Полинг

Фамилии и даты, указанные здесь, говорят о бурных дебатах, которые велись вокруг структуры бензола и об их сроках.

Все без исключения формулы бензола далеки от истинного его строения, за исключением формул Армстронга и Тиле, которые наряду с осцилляционными формулами Кекуле наиболее близки к современным представлениям.

Следует отметить, что валентные изомеры бензола и их производные, такие как бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5 (Ван Томелен, 1963), призман (Г. Вийе, 1964) и бензвален (Г. Вийе, 1964), все же получены, и все они имеют, в отличие от бензола, неплоское строение. Все валентные изомеры могут переходить друг в друга при термическом или фотохимическом воздействии:



где 1 — бензол Кекуле (циклогексатриен-1,3,5); 2 — бензвален (трицикло[2.1.1.0^{5,6}]гексен-2, «бензол Хюккеля»); 3 — фульвен; 4 — бицикло[2.2.0]гексадиен-2,5, «бензол Дьюара»; 5 — призман (тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексан, «бензол Ладенбурга»).

Спор о структуре и характере связей в соединении с формулой C_6H_6 длился около 30 лет. Те структуры бензола, которые приведены ранее, и явились результатом этого спора. Как уже отмечалось, спор завершился в пользу структуры бензола по Кекуле. Однако с совершенствованием представлений о строении бензола расширялось представление в целом о соединениях, сходных по своим свойствам с бензолом, и о соединениях, ничего общего не имеющих с ароматическими соединениями.

Рассмотрим некоторые данные исследования строения бензола физическими методами.

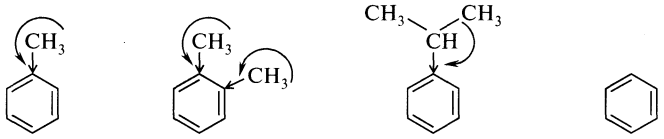
Результаты рентгеноструктурного анализа кристаллического бензола показали:

- все углерод-углеродные связи в молекуле бензола одинаковы и составляют 0,139 нм. Такая длина является средней между значениями «чистой» простой (~0,154 нм) и «чистой» двойной (~0,133 нм) связями;
- атомы углерода и водорода молекулы бензола лежат в одной плоскости;
- атомы углерода находятся в углах правильного шестиугольника;
- углы между связями С—С равны 120;
- углы между связями С—С и С—Н также равны 120;
- все расстояния между атомами С и Н в молекуле бензола равны 0,109 нм.

Об особых свойствах С—С-связи в бензоле свидетельствуют данные, представленные в табл. 12.4 (книга 1). Ни одна из типов связей в *линейных* структурах не соответствует ароматической С—С-связи.

Полярность. Бензол — неполярное соединение ($\mu = 0$), но алкилбензолы имеют электрические дипольные моменты, числовые значения которых свидетельствуют о легкости поляризации π-электронной системы ароматических углеводородов:

Соединение



μ, D	0,40	0,53	0,43	0,00

Дипольный момент в алкилбензолах направлен от алкильной группы на бензольное кольцо, что определяется направлением смещения электронов за счет индуктивного $+I$-эффекта и $+K$-эффекта сверхсопряжения.

Энергия ионизации. О подвижности электронной системы бензола и электронодонорных свойствах самого бензола и его производных можно судить по значениям энергий ионизации. Они намного ниже, чем у предельных, непредельных этиленовых и непредельных ацетиленовых углеводородов. В табл. 15.2 приведены числовые значения энергий ионизации некоторых классов углеводородов.

Таблица 15.2. **Энергия ионизации углеводородов**

Соединение	I, эВ	Соединение	I, эВ
Этан	11,6	Толуол	8,72
Этилен	10,5	*о*-Ксилол	8,45
Ацетилен	11,4	Псевдокумол	8,5
Бензол	9,24	Дурол	8,1
Циклогексан	9,08	Гексаметилбензол	7,9

Исходя из вышеизложенного, молекулу бензола можно изобразить различными способами (рис. 15.10).

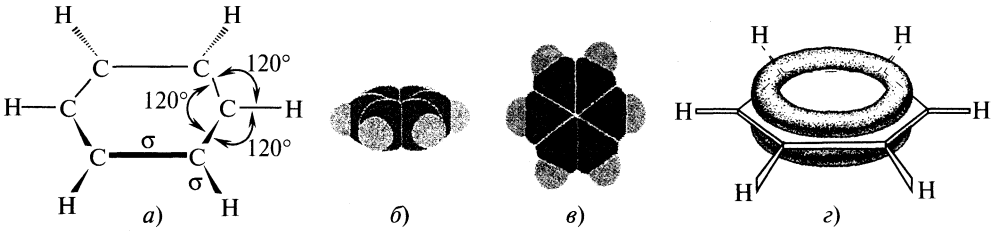


Рис. 15.10. Способы изображения молекулы бензола:
а — правильный шестиугольник; *б*, *в* — модель Стюарта—Бриглеба; *г* — остов из σ-связей, лежащих между двумя локализованными π-орбиталями

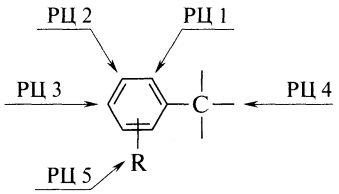
При обычном написании ароматических структур равномерность распределения электронной плотности показывают иногда в виде кружка:

15.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Ранее рассмотренные углеводороды в зависимости от гибридизации атома углерода имеют различные реакционные центры. В алканах, как и в циклоалканах, в качестве реакционных центров выступают С—Н- и С—С-связи. Каких-либо других реакционных центров у этих углеводородов нет. Еще раз следует отметить, что С—Н- и С—С-реакционные центры у sp^3-гибридизованного атома углерода относительно мало чувствительны (мало реакционноспособны) к полярным реагентам. Характерными для них являются реакции радикального замещения.

У алкенов появляется третий чрезвычайно реакционноспособный центр — π-связь. Подавляющее большинство реакций электрофильного присоединения проходит с участием этой связи. 1,3-Диеновые и алленовые углеводороды не являются исключением из этой особенности.

В тех соединениях, когда сопряженная линейно-цепная $(4n + 2)$ π-электронная система замыкается в цепь без нарушения плоского расположения атомов, возникает особое состояние молекулы и химических связей. В соединениях такого типа π-связь становится вновь реакционным центром и вновь главным реакционным центром оказывается связь С—Н (РЦ 1—РЦ 3):



Исходя из состава и электронного строения ареновых углеводородов следует ожидать, что они:

- окажутся инертными в реакциях присоединения;
- будут склонны вступать в реакции с электрофильными реагентами, давая продукты замещения; при этом наибольшей реакционной способностью, очевидно, должны обладать те ареновые углеводороды, которые содержат электронодонорные заместители, и наименьшей — электроноакцепторные;
- только в относительно жестких условиях будут участвовать в реакциях с нуклеофильными реагентами, образуя продукты замещения; этому типу реакций будут способствовать электроноакцепторные заместители и затруднять — электронодонорные;
- в реакциях с радикальными реагентами будут давать продукты присоединения; этот тип реакций не будет характерен для данного класса соединений;
- при наличии в бензольном кольце одного или двух заместителей в реакциях с различными по характеру реагентами будут склонны образовывать смесь изомеров. Состав и соотношение между образующимися изомерами бу-

дут зависеть от электронного характера заместителя, природы действующего реагента и стерических факторов;

- боковые цепи алкилбензолов будут участвовать в реакциях, которые характерны для алканов, при этом бензольное кольцо окажет наибольшее влияние на α-звено;
- бензольное кольцо будет влиять на реакционную способность не только боковых цепей в алкилбензолах, но и любой другой функциональной группы, непосредственно связанной с ним (галоген, OH, COOH, C=O и др.).

Еще раз следует отметить, что реакционная способность — это функция четырех факторов: *состава*, *строения*, *условий протекания реакции и реакционной способности сореагента*, т. е. реакционной способности того большого перечня реагентов, которые применительно к характерной реакции для ареновых углеводородов имеют общее название: *электрофилы*.

Реакционная способность электрофильного реагента, безусловно, вносит главенствующую роль в химию ареновых углеводородов. Приведем несколько примеров.

Этилен легко и необратимо взаимодействует с бромом (в среде CCl_4). Бензол не взаимодействует с этим же реагентом даже при температуре кипения бензола (80 °C). Однако как этилен, так и бензол легко вступают в реакцию, если в реакционную систему внести катализатор ($FeBr_3$).

Другой пример аналогичен первому и касается реакции нитрования. Концентрированная азотная кислота не вступает в реакцию с нитробензолом даже при нагревании. Однако в присутствии серной кислоты она хотя и с трудом (при продолжительном нагревании), но образует 1,3-динитробензол. Вывод очевиден. Как в первом, так и во втором случае реагенты в значительной степени активируются при добавлении вторых компонентов ($FeBr_3$ и H_2SO_4), и, действительно, взаимодействуя с реагентами, они образуют реакционноспособную частицу — электрофил:

$$Br_2 + FeBr_3 \longrightarrow Br^+ + FeBr_4^-$$

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

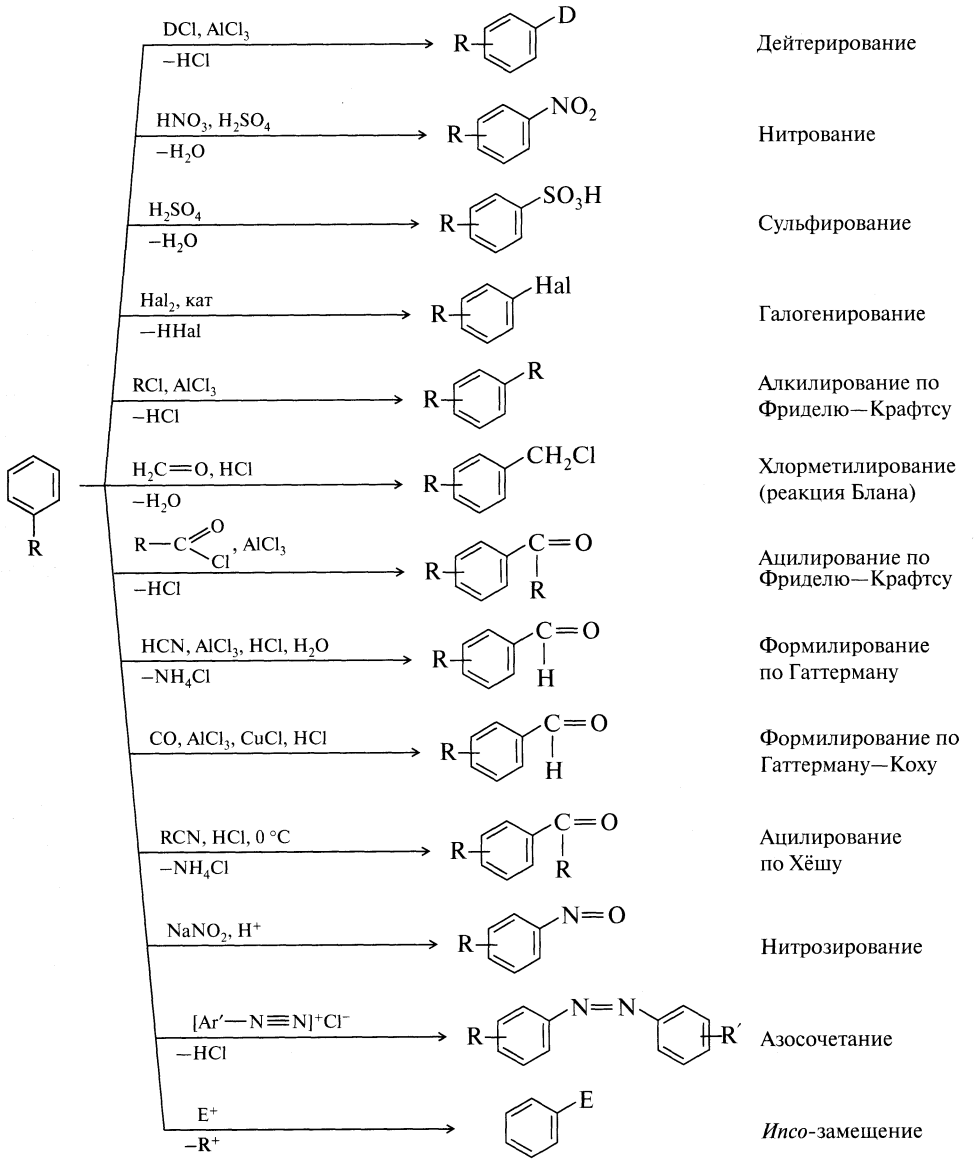
Таким образом, *вторые компоненты* являются теми соединениями, с участием которых генерируются *электрофильные реагенты*. Однако их присутствие необходимо не во всех случаях и не всегда. Все определяет соотношение между нуклеофильной реакционной способностью аренового углеводорода и электрофильной реакционной способностью действующего реагента.

15.7. Химические свойства

Среди множества реакций, в которых могут принимать участие ароматические углеводороды, реакции электрофильного замещения занимают особое место (схема 15.1). Значимость этих реакций не столько в их количестве и практической ценности, сколько в том, что исследование химических превра-

щений ароматических углеводородов с различными по характеру реагентами сыграло заметную роль в формировании многих теоретических представлений в органической химии. Изучение химии этих соединений создало определенные предпосылки для формирования современных представлений о механизмах органических реакций, о количественных соотношениях в органической химии. На многих реакциях, представленных ниже, базируются целые отрасли или направления химической промышленности.

Схема 15.1. **Некоторые реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду**

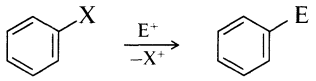


Реакции электрофильного замещения. Символ реакции S_E. Реакция включает две стадии.

Первая стадия. Под влиянием катализатора или реакционной среды образуется действующий электрофильный реагент:

$$E{-}B \xrightarrow{\text{кат}} E^+ + [B\cdot(\text{кат})]^-$$

Вторая стадия — собственно замещение:

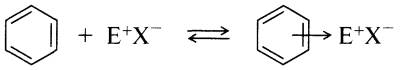


В большинстве реакций этого типа замещаемой группой X является атом водорода (X = H), однако известны примеры замещения других одновалентных остатков (например, X = SO_3H,NO_2 и др.).

Все реакции, представленные выше, включая такие, как нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование и т. д., и еще много других реакций объединяет не только объект — ароматическое соединение, но и механизм их протекания.

Механизм реакции S_E. По своей сути механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам и механизм реакции электрофильного замещения в аренах сходны, но имеются и принципиальные различия. Механизмы обеих реакций включают следующую последовательность четырех стадий:

Первая стадия. Образование π-комплекса в аренах:

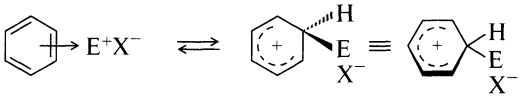


Образование π-комплекса в алкенах:

$$CH_2{=}CH_2 + E^+X^- \rightleftarrows CH_2{\cdots}CH_2 \quad (\downarrow E^+X^-)$$

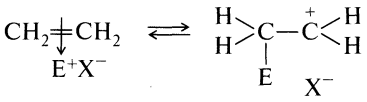
Образование π-комплексов при взаимодействии аренов с электрофильными реагентами доказывается многими методами, например при помощи электронной спектроскопии (появление новой полосы поглощения в УФ-спектре), по изменению растворимости, повышению дипольного момента и т. д.

Вторая стадия. Образование σ-комплекса в аренах:



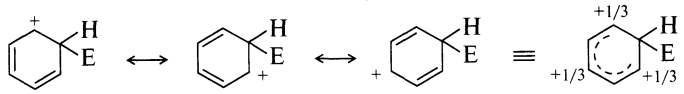
σ-комплекс

Образование карбокатиона в алкенах:

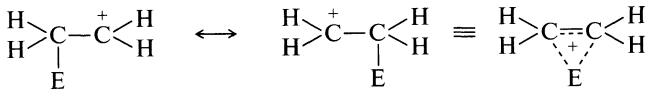


В образовавшейся на этой стадии у ареновых углеводородов элетронодефицитной системе, включающей пять (из шести) атомов углерода, шестой атом углерода находится в состоянии sp^3-гибридизации и в сопряжении не участвует. Распределение заряда в σ-комплексе и в карбокатионе можно изобразить следующими предельными структурами:

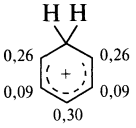
- в σ-комплексе



- в карбокатионе



Положительно заряженный интермедиат, образовавшийся на этой стадии, обычно изображают таким образом, что положительный заряд *делокализован* по пяти атомам углерода бензольного кольца. На самом деле положительный заряд неравномерно распределен по этим атомам углерода. Спектральными методами было показано, что в протонированном бензоле положительный заряд распределен следующим образом:

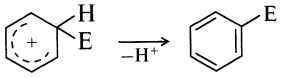


σ-Комплекс — малостабильная частица, его образование связано с разрушением 6π-электронной системы бензольного кольца. Карбокатион, образованный при разрушении π-связи в алкене, является также неустойчивым образованием.

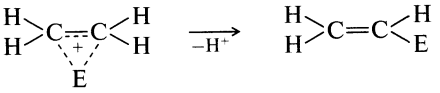
Третья стадия. Стабилизация интермедиатов (σ-комплекса и карбокатиона).

Первое направление стабилизации:

σ-комплекс

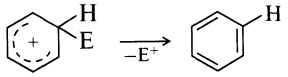


карбокатион

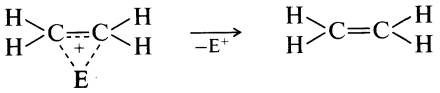


Второе направление стабилизации:

σ-комплекс

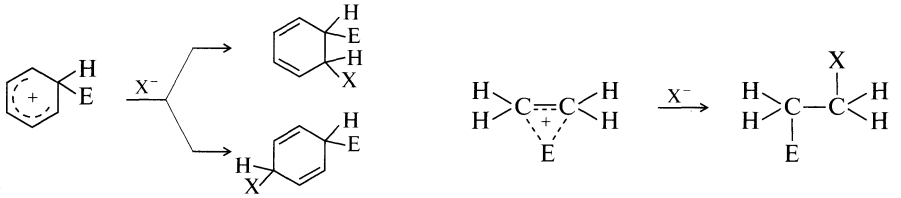


карбокатион



Третье направление стабилизации:

σ-комплекс карбокатион

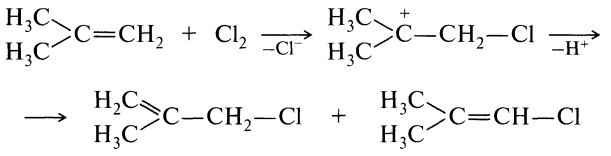


Из трех возможных путей стабилизации σ-*комплекса* энергетически выгодны первые два, так как они возвращают систему к устойчивому 6π-электронному состоянию. В большинстве случаев легче реализуется первое направление, по той причине, что σ-комплекс является довольно сильной С—Н-кислотой. Этому процессу способствует также присутствие в системе соединений, связывающих X^-. Такими акцепторами нуклеофила могут быть катализатор или растворитель.

Третье направление стабилизации σ-комплекса нужно признать как маловероятное, так как в этом случае происходит разрушение замкнутого π-электронного секстета, что приводит к потере энергии (порядка 150 кДж/моль).

Для карбокатиона, напротив, наиболее предпочтительным является третье направление стабилизации, которое приводит к устойчивому продукту присоединения. Этой стадией завершается механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам.

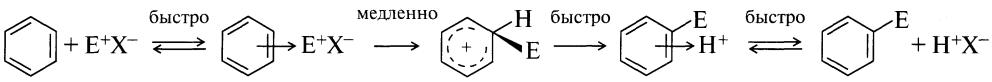
В некоторых случаях продукт замещения может оказаться более предпочтительным и у алкенов, как это имеет место, например, в случае взаимодействия изобутилена с хлором:



2-метил-3-хлорпропен-1 2-метил-1-хлорпропен-1

Четвертая стадия. На пути к конечному продукту в ареновых углеводородах возможно образование еще одного π-комплекса, особенно если электрофильной частицей является протон.

Таким образом, весь процесс замещения можно представить одной обобщенной схемой:



или

$$Ar—H + E^+ \rightleftarrows \pi\text{-Комплекс I} \rightleftarrows \sigma\text{-Комплекс} \rightleftarrows \pi\text{-Комплекс II} \rightleftarrows Ar—E + H^+$$

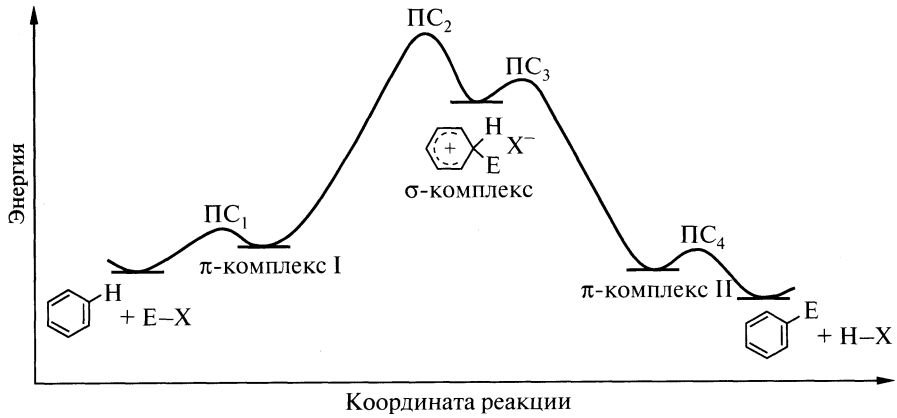


Рис. 15.11. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

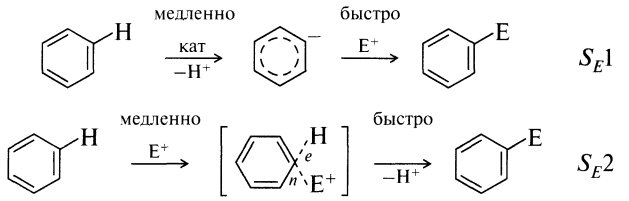
Энергетическая диаграмма, отражающая этот процесс, представлена на рис. 15.11 (ПС — переходное состояние).

Из вышеизложенного нетрудно заметить, что существует определенное сходство между реакциями замещения в ароматическом ряду и реакциями присоединения к алкенам. Действительно, многие из реагентов, которые обычно присоединяются к двойной связи алкена, замещают водород в бензоле. Кроме того, реакции обоих типов представляют собой полярные стадийные процессы, происходящие с участием электрофильных агентов; лимитирующая стадия как в том, так и в другом случае состоит в атаке электрофила на углерод, приводящей к образованию промежуточного катиона. Более того, как в том, так и в другом случае на всех стадиях, кроме последней, образуются одни и те же интермедиаты (π-комплекс, карбокатионы), и только на последней стадии эти два процесса отличаются направлениями стабилизации — в случае аренов σ-комплекс стабилизируется путем выброса протона, в случае алкенов стабилизация осуществляется, как правило, путем присоединения нуклеофила.

Реакцию электрофильного замещения у sp^2-гибридизованного атома углерода правильнее было бы отнести к реакциям электрофильного присоединения—отщепления с образованием нестабильного короткоживущего интермедиата — σ-комплекса. Однако по существующей классификации принято выделять действующий реагент и результат реакции. Действующий реагент — *электрофил*. Результат — *замещение*. Отсюда реакция относится к реакциям *электрофильного замещения* (S_E). Следует отметить несколько экспериментальных фактов, свидетельствующих о протекании реакции через стадию образования σ-комплекса.

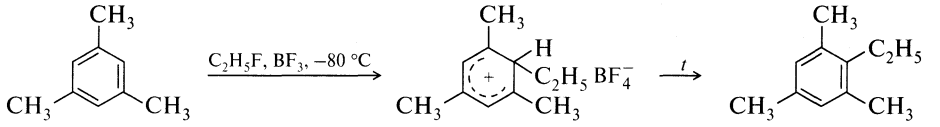
Экспериментальные доказательства механизма реакции. ***Изотопные эффекты.*** Если ион водорода отщепляется до атаки электрофила (механизм

S_E1) или если атака и отщепление происходят одновременно (механизм S_E2), то должен наблюдаться значительный изотопный эффект:



т. е. замещение в этих случаях с дейтерированными субстратами должно происходить медленнее, чем с недейтерированными, так как в лимитирующей стадии в каждом из этих случаев происходит разрыв связи С—Н. Было проведено значительное число исследований, и в большинстве реакций изотопный эффект не наблюдался. Такой результат не согласуется ни с механизмом S_E1, ни с синхронным механизмом S_E2.

Выделение промежуточно образующихся ионов. Убедительное доказательство в пользу механизма с участием карбокатионов получено в тех случаях, когда удалось их выделить. Например, при действии на мезитилен фторэтана в присутствии катализатора BF_3 при −80 °С был выделен твердый продукт, имеющий температуру плавления −15 °С. При нагревании этого соединения получается обычный продукт замещения:



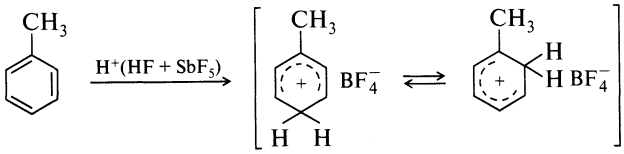
Влияние характера заместителя. Веским доказательством протекания реакции через стадию образования σ-комплекса служат результаты исследования реакционной способности ареновых углеводородов в зависимости от характера заместителя. Реакции электрофильного замещения облегчаются электронодонорными заместителями, что наглядно видно по данным, представленным в табл. 15.3. При этом наблюдается корреляция логарифмов констант скоростей с электрофильными константами Брауна σ^+.

Таблица 15.3. **Влияние природы радикала (R—) в бензольном кольце на скорость нитрования**

R—	σ^+	Относительная скорость	R—	σ^+	Относительная скорость
—H	0,000	1,00	—Cl	+0,133	0,033
$—CH_3$	−0,301	24,5	—Br	+0,152	0,030
$—C(CH_3)_3$	−0,256	15,5	—I	+0,055	0,180
$—CH_2Cl$	+0,035	0,71	$—NO_2$	+0,778	$6 \cdot 10^{-8}$
—F	+0,012	0,15	$—N^+(CH_3)_3$	+0,82	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$

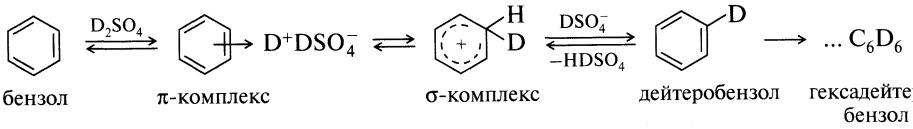
Лимитирующая стадия в механизме электрофильного замещения. Исследование большого числа реакций показало, что замена водорода на дейтерий или тритий не влияет на скорость замещения. Следовательно, выброс протона на стадии стабилизации σ-комплекса не лимитирует скорости замещения. Если принять во внимание, что π-комплекс образуется быстро и этот процесс не требует энергетических затрат, то отсутствие изотопного эффекта свидетельствует о том, что стадией, определяющей скорость замещения, является образование σ-комплекса. Этот вывод представляется логичным, поскольку именно на этой стадии происходит разрыв π-связи, регибридизация атома углерода и разрушение ароматической системы. Вместе с тем следует иметь в виду, что эта закономерность не является абсолютной.

Реакции протонирования и дейтероводородного обмена. Бензол растворим в концентрированных растворах кислот, а образующиеся при этом σ-комплексы могут быть идентифицированы спектральными методами:



σ-Комплекс, получаемый в суперкислотах ($HF + SbF_5$), довольно устойчив. При низких температурах его можно зафиксировать спектральными методами (ИК, ПМР, ЯМР).

Для замещения водорода в молекуле бензола на дейтерий необходимо взять концентрированную дейтерокислоту, причем чем сильнее будет кислота, тем эффективнее пойдет реакция замещения:



Реакция обратима, поэтому для ее успешного осуществления необходим избыток кислоты. Подчиняется она обычным закономерностям, характерным для электрофильного замещения, например правилу ориентации.

Нитрование. Нитросоединения ароматического ряда находят широкое практическое применение. Они являются исходными веществами при синтезе красителей, их применяют в качестве взрывчатых и душистых веществ, используют для приготовления лекарственных препаратов.

Нитрующие агенты. Большинство ароматических соединений, как с высокой, так и с низкой реакционной способностью, можно пронитровать, что определяется доступностью и широким ассортиментом нитрующих агентов.

- Азотная кислота — наиболее доступный реагент для нитрования. Действующей электрофильной частицей в этом случае выступает катион нитрония:

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

Равновесие этой реакции сдвинуто влево (ионизация достигает 4%), но количество образующегося NO_2^+ оказывается достаточным для осуществления нитрования.

- Серно-азотная смесь:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Ионизация происходит практически нацело.

- N_2O_5 в CCl_4 диссоциирует спонтанно:

$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$$

- Соли нитрония:

$NO_2^+BF_4^-$	$NO_2^+PF_6^-$	$NO_2^+CF_3SO_3^-$
тетрафторборат нитрония	гексафторфосфат нитрония	трифторметилсульфонат нитрония

- Сложные эфиры азотной кислоты диссоциируют, давая NO_2^+:

$$\underset{\text{этилнитрат}}{C_2H_5ONO_2} \rightleftarrows C_2H_5O^- + NO_2^+$$

Наиболее известные нитрующие агенты по их реакционной способности можно расположить в ряд:

$$\underset{\text{этилнитрат}}{C_2H_5O{-}NO_2} < \underset{\text{азотная кислота}}{HO{-}NO_2} < \underset{\text{ацетилнитрат}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}NO_2} < \underset{\text{диазот тетраоксид}}{ONO{-}NO_2} < \underset{\text{диазот пентаоксид}}{O_2NO{-}NO_2} <$$

$$< \underset{\text{хлорид нитрония}}{Cl{-}NO_2} < \underset{\text{тетрафторборат нитрония}}{BF_4{-}NO_2}$$

Активность перечисленных агентов в реакции нитрования существенно зависит от природы растворителя, его способности сольватировать ионы.

В ряду растворителей H_2SO_4, HNO_3, CH_3NO_2, H_2O наилучший эффект достигается в серной кислоте, наихудший — в воде:

$$H_2SO_4 > HNO_3 > CH_3NO_2 > H_2O$$

Серная кислота обеспечивает образование нитроний-катиона в соответствии со схемой:

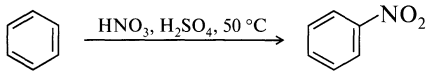
$$HO{-}NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}{-}NO_2 + HSO_4^-$$

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}{-}NO_2 \longrightarrow H_2O + NO_2^+$$

Суммарно:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + 2HSO_4^- + NO_2^+$$

Бензол легко нитруется концентрированными кислотами при температуре 50 °С:



нитробензол, 90—95%

При нитровании алкилбензолов природа нитрующего агента мало оказывает влияние на соотношение образующихся реагентов. Так, при нитровании изопропилбензола тетрафторборатом нитрония и нитрующей смесью были получены следующие результаты (в %):

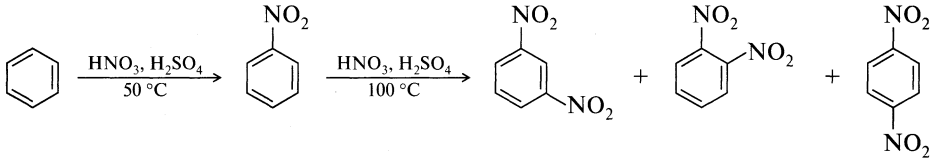
Нитрующий агент	BF_4NO_2	HNO_3 + H_2SO_4
о-Изомер	25,4	30,0
п-Изомер	68,9	62,3
м-Изомер	5,7	7,7

Наибольшее влияние на соотношение изомеров оказывает природа заместителя в замещенном бензоле (табл. 15.4).

Таблица 15.4. **Состав продуктов нитрования галогенобензолов нитрующей смесью при 50 °С**

Галоген	Содержание изомерных мононитропроизводных, %		
	орто-	*пара-*	*мета-*
F	12,4	87,6	—
Cl	29,6	69,5	0,9
Br	32,5	64,4	3,1
I	38,4	59,8	1,8

Нитрование бензола с электроноакцепторными заместителями в бензольном ядре требует, как правило, жестких условий:



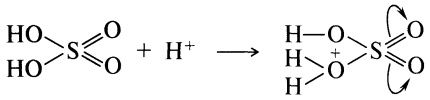
м-динитробензол, 93,3% *о*-динитробензол, 6,4% *п*-динитробензол, 0,3%

Введение третьей нитрогруппы происходит еще в более жестких условиях. Если *м*-динитробензол обработать 100%-ми HNO_3 и H_2SO_4 при температуре 100 °С в течение 10—15 ч, то выход 1,3,5-тринитробензола не превышает 30%.

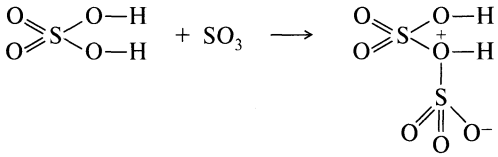
Сульфирование. Эта реакция находит широкое применение ввиду практической значимости многих сульфопроизводных аренов. Они являются промежуточным продуктом в синтезе красителей; их соли широко используют в качестве синтетических моющих средств, исходных веществ для синтеза многих ароматических соединений (аминов, карбоновых кислот и их производных), в том числе лекарственных веществ (сульфамидные препараты).

Сульфирующие агенты. Для сульфирования часто применяют концентрированную серную кислоту, можно использовать дымящую H_2SO_4, олеум, хлорсульфоновую кислоту и т. д.

Имеются сведения, что природа электрофила изменяется от реагента к реагенту, хотя во всех случаях в атаке участвует SO_3 либо в свободном виде, либо в комбинации с каким-либо носителем. Считается, что в водных растворах серной кислоты электрофилом служит ее протонированная форма:



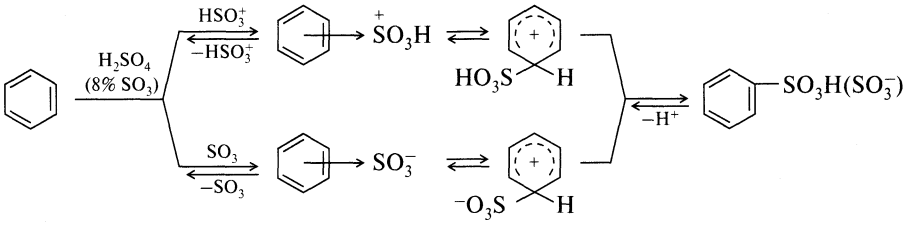
При концентрациях выше 80—85% в качестве электрофила выступает комбинация H_2SO_4 и SO_3 (т. е. $H_2S_2O_7$):



Считают, что в дымящей серной кислоте до концентрации олеума 4% электрофилом выступает протонированная форма $H_2S_2O_7$.

Если в качестве реагента используется чистый SO_3 в апротонных растворителях, то сам оксид серы(VI) и является электрофилом.

Сульфирование бензола легко осуществляется 5—8%-м олеумом при комнатной температуре и протекает по схеме:

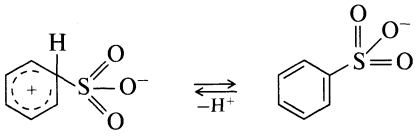


Ниже приведены особенности реакции сульфирования.

1. Кинетические исследования показали, что скорость сульфирования дейтерированного бензола C_6D_6 в 5—8 раз меньше, чем обычного. Это свидетельствует о том, что на лимитирующей стадии участвует протон.

Следовательно, в реакции сульфирования самой медленной стадией является не образование σ-комплекса, а отщепление протона.

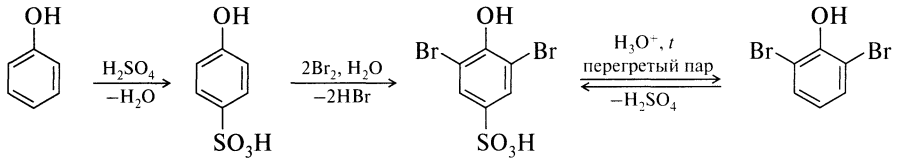
Этот факт, возможно, объясняется тем, что отщепление протона происходит не от положительно заряженной частицы (σ-комплекса), а от нейтральной частицы (биполярного иона):



2. Сульфирование, как и протонирование, в отличие от реакций нитрования, галогенирования и большинства реакций электрофильного замещения, — обратимая реакция.

Таким образом, ароматический углеводород может быть *просульфирован*, а затем *десульфирован*. Последнюю реакцию осуществляют, обрабатывая арилсульфокислоту при повышенной температуре разбавленной кислотой или перегретым паром в кислой среде.

Обратимость реакции сульфирования очень широко используется для синтеза *о*-замещенных бензолов, трудно получаемых другим способом. Например, для синтеза 2,6-дибромфенола наиболее эффективным будет путь:



фенол — *п*-гидроксибензолсульфоновая кислота — 3,5-дибром-4-гидроксибензолсульфоновая кислота — 2,6-дибромфенол

Галогенирование. Одной из важнейших реакций электрофильного замещения является галогенирование. Продукты этой реакции имеют как самостоятельное значение (инсектициды, лекарственные вещества, стимуляторы роста растений и т. д.), так и широко используются в качестве промежуточных продуктов в синтетической органической химии.

Галогенирующие агенты. Для осуществления реакции электрофильного галогенирования основной проблемой является подбор условий, которые обеспечивали бы образование электрофильного галогена.

Наиболее эффективными катализаторами в реакциях галогенирования являются кислоты Льюиса.

Бромирование и хлорирование. Ароматические соединения бромируются и хлорируются в присутствии железа:

$$3Cl_2 + 2Fe \longrightarrow 2FeCl_3 \xrightarrow{Cl_2} Cl^+ + FeCl_4^-$$

или кислот Льюиса:

$$Br_2 + AlCl_3 \longrightarrow Br^+ + AlCl_3Br^-$$

По каталитической активности кислот Льюиса в реакции бромирования аренов установлен следующий ряд (Б. В. Тронов, Л. А. Першина):

$$FeBr_3 > AlBr_3 > ZnBr_2 > IBr_3 > SbBr_3 > CuBr_2 > SiBr_2 > PBr_3$$

Кроме брома, в качестве реагентов бромирования используются такие системы, как:

$$H^+ + HOBr \longrightarrow H_2\overset{+}{O}Br \rightleftharpoons Br^+ + H_2O$$

Здесь действующим электрофилом может быть как Br^+, так и $H_2\overset{+}{O}Br$.

В случае хлорирования электрофильный хлор может быть, например, в водных растворах Cl_2:

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow \left[HCl + HOCl\right] \longrightarrow \left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O-Cl\right]^+ + Cl^-$$

Иодирование. Органические производные иода находят разностороннее применение в органическом синтезе, биохимии, медицине. Это антивирусные и противомикробные препараты (иодантипирин, иодксуридин, энтеросептол, хиниофон и т. п.), средства, стимулирующие и ингибирующие работу щитовидной железы, рентгеноконтрастные вещества. Еще более ценны синтетические возможности арилгалогенидов, так как иод в органических молекулах, благодаря наличию легко поляризуемой связи углерод—иод, сравнительно легко замещается на многие функциональные группы.

В то же время синтез иодаренов существенно более труден, чем соответствующих хлоридов и бромидов. Это вызвано как отсутствием (до последнего времени) высокоактивных иодирующих систем и реагентов, так и особенностями самого иода, склонного к образованию нереакционноспособных комплексов с рядом субстратов.

Иодирующие реагенты и системы. Из всех галогенов иод обладает самой низкой электрофильностью. Для его активации применяют окислители или кислоты Льюиса. Нередко иодирование осуществляют соединениями, содержащими связанный электроположительный иод.

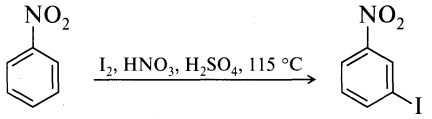
В качестве окислителей используют HNO_3, HIO_3, HIO_4, SO_3, $KMnO_4$, H_2O_2 и ряд других. Роль окислителя заключается в окислении I_2 до $2I^+$:

$$I_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2HOI \quad \text{или} \quad I_2 + 2HNO_3 \longrightarrow 2HOI + 2NO_2$$

Для усиления диссоциации HOI необходим протонный катализ, осуществляемый, как правило, добавками H_2SO_4:

$$HOI + H^+ \rightleftarrows H_2\overset{+}{O}\cdots I \rightleftarrows H_2O + I^+$$

Классическим примером введения иода с использованием окислителя в различные ароматические соединения является система $I_2—HNO_3—H_2SO_4$ в уксусной кислоте (метод Тронова—Новикова). Нитробензол этой системой иодируется с образованием 3-иоднитробензола:

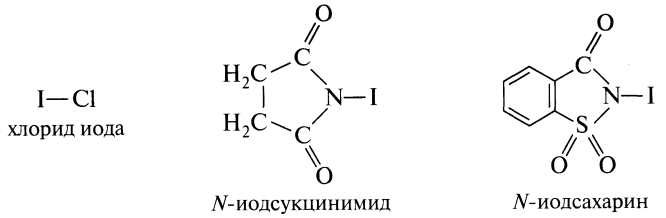


3-иоднитробензол, 61%

Для иодирования в присутствии кислот Льюиса обязательным условием успешного протекания реакции является способность кислот Льюиса координироваться с молекулой иода. Чаще всего для этой цели применяют соли серебра, реже ртути, меди и других элементов. Несмотря на дороговизну солей серебра, их использование бывает весьма эффективно. Так, нитробензол

иодируется системой I_2—Ag_2SO_4—H_2SO_4 при 100 °С за 2 ч с выходом 55% 3-иоднитробензола.

Примерами реагентов, содержащих связанный электроположительный иод, могут служить хлорид иода, *N*-иодсукцинимид, *N*-иодсахарин и др.:



Однако стандартные иодирующие системы состава «иодсодержащий реагент—органический растворитель» малоактивны и требуют усовершенствования.

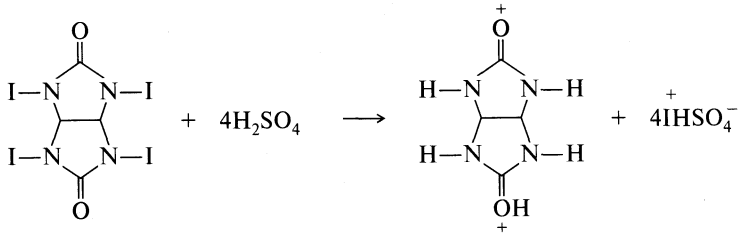
В последние годы, развивая традиционное для кафедры органической химии Томского политехнического университета научное направление в области химии ароматических иодпроизводных, разработаны высокоэффективные иодирующие системы и методы генерации суперактивных интермедиатов иода (В. К. Чайковский, В. Д. Филимонов).

Если в традиционной системе I_2—Ag_2SO_4—H_2SO_4 ионы серебра только поляризуют молекулу иода и в отсутствие ароматического субстрата осадок AgI не образуется, то при замене иода на хлорид иода происходит взаимодействие ICl и Ag_2SO_4 с быстрым осаждением AgCl:

$$2ICl + Ag_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2IHSO_4 + 2AgCl$$

Образовавшийся раствор легко при 0—20 °С иодирует различные арены с электроноакцепторными группами. Иодирование нитробензола протекает при комнатной температуре всего за 10 мин. Выход 3-иоднитробензола составляет 74%. При повышенной температуре (100—170 °С) этот раствор иодирует 1,3-динитробензол и некоторые электронодефицитные гетероциклы.

Другим методом генерации чрезвычайно активных иодирующих частиц является растворение в серной кислоте иодимидов — 2,4,6,8-тетраиод-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (тетраиодгликолурил) и *N*-иодсукцинимида. Сернокислые растворы, полученные на основе иодимидов, легко при 0 °С иодируют дезактивированные ароматические соединения. Например, нитробензол при 0 °С за 80—90 мин с выходом 75—77% дает 3-иоднитробензол:



Фторирование. Прямое фторирование ароматических соединений молекулярным фтором при комнатной температуре провести невозможно из-за его высокой реакционной способности. Есть много методов фторирования ароматических углеводородов, однако пока используется косвенный метод: реакция Шимана — разложение тетрафторбората арилдиазония.

Алкилирование по Фриделю—Крафтсу. Реакция находит очень широкое применение. Наиболее важными реагентами являются алкилгалогениды, алкены и спирты.

Алкилирование алкенами. Особенно хорошими алкилирующими агентами являются алкены. По отношению к ним реакция представляет собой присоединение Ar—H по связи $>C{=}C<$:

$$Ar{-}H + >C{=}C< \xrightarrow{AlCl_3} >\overset{Ar}{\overset{|}{C}}{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}<$$

Электрофилом в реакциях алкилирования по Фриделю—Крафтсу является карбокатион. В каждом случае катион образуется из атакующего агента и катализатора. Независимо от типа применяемого реагента катализатор нужен всегда. Наиболее часто используется хлорид алюминия, но применимы также многие другие кислоты Льюиса и протонные кислоты, такие как HF и H_2SO_4. По общей активности апротонные катализаторы можно расположить в следующий ряд:

$$AlBr_3 > AlCl_3 > GaCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > ZrCl_4 > SnCl_4 > BCl_3$$

Однако порядок реакционной способности в каждом конкретном случае зависит от природы субстрата, реагента и условий реакции.

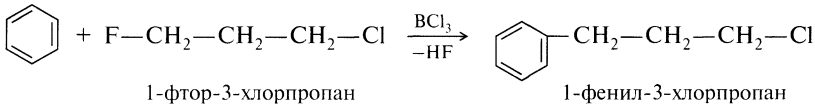
Алкилирование алкилгалогенидами. В этом случае в качестве катализатора используются кислоты Льюиса:

$$R{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow R^+ + AlCl_4^-$$

Порядок реакционной способности алкилгалогенидов соответствует следующему ряду:

$$RF > RCl > RBr > RI$$

например:



1-фтор-3-хлорпропан 1-фенил-3-хлорпропан

Алкилирование спиртами. В присутствии кислот Льюиса образование электрофильного реагента проходит по схеме:

$$R{-}OH + AlCl_3 \xrightarrow[-HCl]{} ROAlCl_2 \longrightarrow R^+ + {}^-OAlCl_2$$

При использовании в качестве катализатора протонных кислот электрофил образуется по схеме:

$$R{-}OH + H^+ \longrightarrow R{-}\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \longrightarrow R^+ + H_2O$$

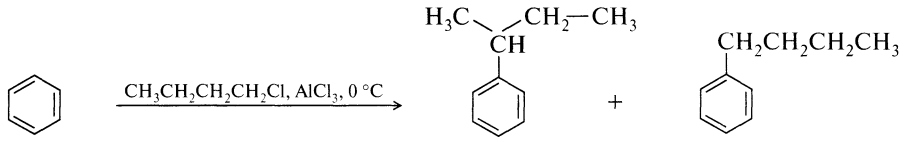
Для электрофилов, образующихся из всех выше перечисленных типов реагентов, реакционная способность соответствует следующему ряду:

аллильный и бензильный > третичный > вторичный > первичный

Реакции алкилирования часто осложнены перегруппировками катионов:

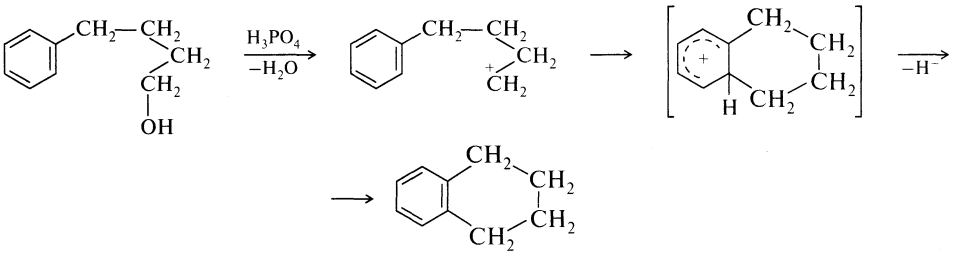
первичный ⟶ вторичный ⟶ третичный

Например, при алкилировании бензола *н*-бутилхлоридом образуется смесь изомеров:



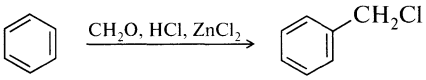
втор-бутилбензол, 64—68% *н*-бутилбензол, 32—36%

Алкилирование по Фриделю—Крафтсу может проходить внутримолекулярно. Так, 4-фенил-1-бутанол в фосфорной кислоте дает продукт внутримолекулярной циклизации:



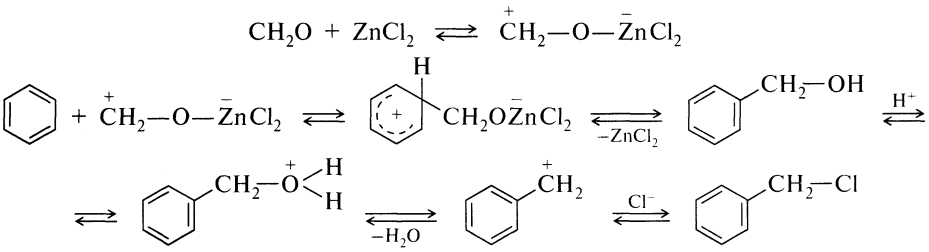
1,2,3,4-тетрагидронафталин

Галогенметилирование аренов. Реакция Блана. По способу, сходному с реакцией Фриделя—Крафтса, в бензольное ядро может быть введена хлорметильная группа:



бензилхлорид, 90%

Механизм реакции может быть представлен следующей последовательностью стадий:



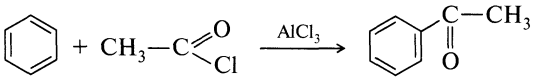
В реакции Блана в качестве электрофильных реагентов, кроме формальдегида, используются ацетали, кетоны, галогензамещенные простые эфиры и другие соединения:

$$\underset{\text{диметоксиметан}}{CH_2(OCH_3)_2} + HCl \rightleftarrows \left[\overset{+}{C}H_2{-}OCH_3\right]Cl^- + CH_3OH$$

$$\underset{\text{диметилкетон}}{(CH_3)_2C{=}O} + HCl \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{C}{-}OH]Cl^-$$

$$\underset{\text{монохлордиметиловый эфир}}{CH_3OCH_2Cl} + ZnCl_2 \longrightarrow CH_3O\overset{+}{C}H_2\bar{Z}nCl_3$$

Ацилирование по Фриделю—Крафтсу. Реакция находит широкое применение для получения алкилароматических кетонов:



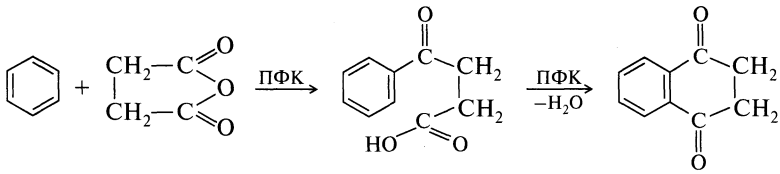
ацетилхлорид метилфенилкетон (ацетофенон)

В качестве реагентов используются не только ацилгалогениды, но также карбоновые кислоты, ангидриды и кислоты. Обычно, но не всегда, порядок реакционной способности ацилгалогенидов соответствует следующему ряду: I > Br > Cl > F. Реакция катализируется кислотами Льюиса. При этом кислота Льюиса связывается не с атомом галогена, как при галогенировании или алкилировании галогеналканами, а с кислородом карбонильной группы:

$$R{-}C{=}O{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow R{-}\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}{\cdots}AlCl_3 \longleftrightarrow R{-}\overset{+}{C}{-}O{-}AlCl_3^-$$

Если в качестве ацилирующего агента используется ангидрид карбоновой кислоты, то берется избыток кислоты Льюиса, так как часть ее связывается образующимся анионом кислоты.

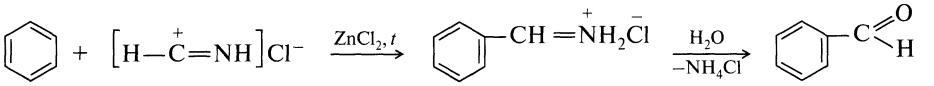
Когда ацилирующим реагентом является карбоновая кислота, то в качестве катализатора обычно применяют протонные кислоты, в частности лучшим катализатором является полифосфорная кислота (ПФК), особенно для внутримолекулярной циклизации:



ангидрид янтарной кислоты 4-оксо-4-фенилбутановая кислота 2,3-тетрагидронафтохинон-1,4

Реакция Гаттермана. В этой реакции электрофилом, очевидно, является протонированная форма синильной кислоты:

$$H{-}C{\equiv}N + H^{+}Cl^{-} \longrightarrow [H{-}\overset{+}{C}{=}NH]Cl^{-}$$

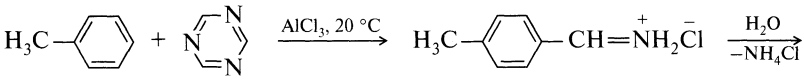


бензальдегид, 60%

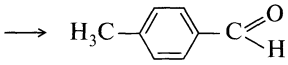
Чтобы избежать применения ядовитой синильной кислоты, предложено (Р. Адамс) использовать цианид цинка:

$$Zn(CN)_2 + 2HCl \rightleftarrows ZnCl_2 + 2HCN$$

Вместо цианидов при введении формильной группы можно использовать нетоксичный и легко доступный 1,3,5-триазин:



толуол 1,3,5-триазин гидрохлорид имина толуилового альдегида

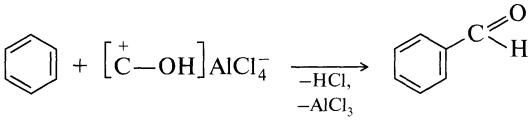


п-толуиловый альдегид, 81%

Реакция Гаттермана—Коха. Реакция заключается в формилировании ароматических углеводородов действием оксида углерода и хлороводорода в присутствии кислот Льюиса.

Образование действующего электофильного реагента можно представить следующим образом:

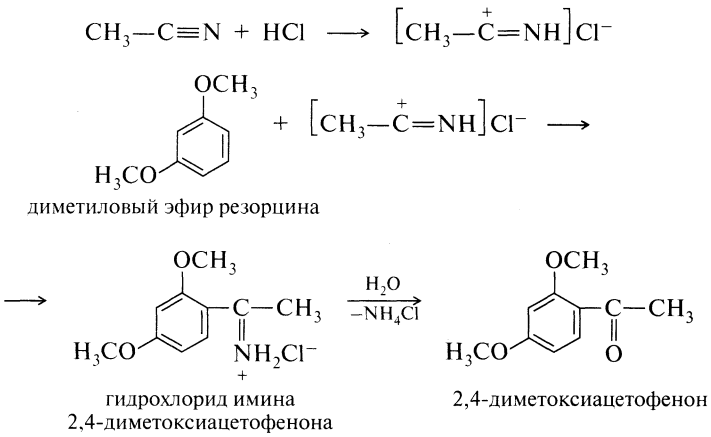
$$C{=}O + HCl + AlCl_3 \longrightarrow [\overset{+}{C}{-}OH]AlCl_4^{-}$$



бензальдегид, 40—60%

Реакция является важным техническим методом получения ароматических альдегидов.

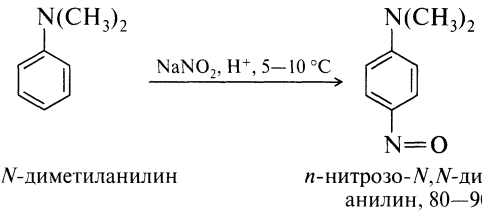
Реакция Хёша. Реакция по характеру действующего реагента и по промежуточному продукту напоминает реакцию Гаттермана. *С*-Ацилирование многоатомных фенолов или их эфиров нитрилами под действием хлороводорода и катализатора ($ZnCl_2$). Образующийся в качестве промежуточного продукта гидрохлорид кетимина гидролизуется с образованием соответствующего кетона:



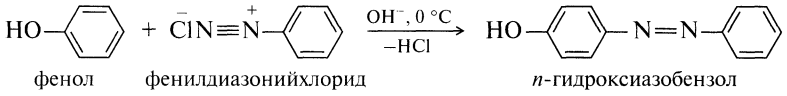
Нитрозирование. Реакцию проводят, используя в качестве действующего реагента нитрит натрия в присутствии сильной минеральной кислоты:

$$NaNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{нитрозоний-катион}}{\overset{+}{N}O} + Na^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Ион нитрозония относится к числу слабых электрофилов, поэтому в реакцию нитрозирования вступают только активированные ароматические соединения:



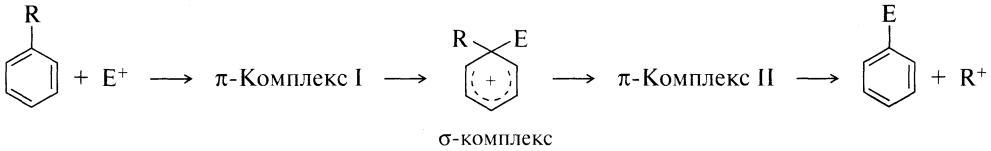
Азосочетание. Соли арендиазония, как и нитрозоний-катион, относятся к слабым электрофилам, поэтому в реакцию азосочетания вступают только те ареновые углеводороды, у которых R проявляет значительный электронодонорный эффект.



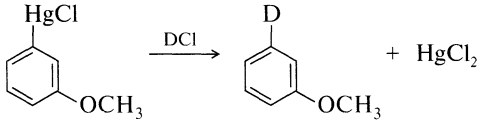
В щелочной среде фенол реагирует с диазокатионом в форме фенолят-иона, что сильно повышает его реакционную способность.

***Ипсо*-замещение.** Во всех рассмотренных выше реакциях электрофильного замещения атака электрофильного реагента осуществляется на *орто*-, *мета*- и *пара*-положения по отношению к заместителю, и уходящей группой был H^+. Однако в реакциях электрофильного замещения важное место может

занимать и атака на положение, которое занимает заместитель (так называемое *ипсо*-положение):



Ипсо-замещение характерно для арильных металлоорганических соединений, как правило, в этих соединениях металл замещается легче протона:



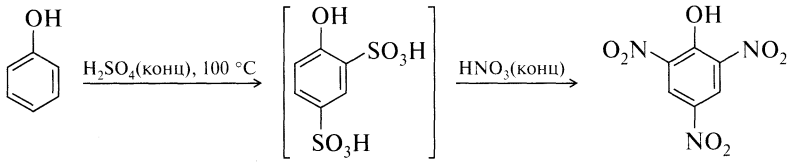
Реже встречается *ипсо*-замещение при R = Alk, Br или I. Заместители по легкости их отрыва в виде R^+ от sp^2-гибридизованного атома углерода располагаются в следующий ряд:

$$NO_2 < \textit{изо}\text{-}C_3H_7 < SO_3^- < \textit{трет}\text{-}C_4H_9 < ArN{=}N < NO < H < HgCl$$

Очевидно, последовательность расположения уходящих групп в этом ряду соответствует устойчивости катиона в реакционной среде.

В качестве примера, иллюстрирующего электрофильную атаку на *ипсо*-положение бензольного кольца, рассмотрим один из синтетических методов получения пикриновой кислоты. Последнюю невозможно получить непосредственно из фенола, так как при действии даже концентрированной HNO_3 он обугливается.

Обрабатывая фенол при 100 °C серной кислотой, получают 2,4-дисульфопроизводное, последующая обработка которого нитрующей смесью приводит к образованию 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты):



фенол 2,4-дисульфофенол 2,4,6-тринитрофенол, 70%

Как видно из уравнения реакции, при нитровании 2,4-дисульфофенола замещается на нитрогруппы не только водород в свободном положении бензольного кольца, но и обе сульфогруппы. Эта замена может осуществляться только в результате атаки нитроний-катиона на занятые сульфогруппами положения бензольного кольца.

Реакционная способность и ориентация в реакциях электрофильного замещения. Электрофильное замещение, несомненно, составляет самую важную группу реакций ароматических соединений. Именно в этом классе органических соединений впервые была обозначена проблема связи между

составом, строением и реакционной способностью органического соединения.

Если говорить о реакционной способности незамещенного бензола, то, очевидно, вследствие равноценности всех его С—С- и С—Н-связей, проблема его реакционной способности напрямую связана с реакционной способностью электрофильного реагента.

В реакциях электрофильного замещения *монозамещенных* бензолов новая группа может вступать главным образом в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения, а реакция может протекать быстрее или медленнее, чем с самим бензолом. Положение, в которое вступает новая электрофильная частица, а также скорость реакции определяются группой, уже присутствующей в субстрате.

Проведите анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 15.5. Обратите прежде всего внимание на характер заместителя и относительную реакционную способность соединения.

Таблица 15.5. **Реакционная способность и ориентация монозамещенных производных бензола в реакции нитрования**

Заместитель	$\sigma^+_{м-}$	$\sigma^+_{п-}$	Относительная реакционная способность	Распределение изомеров		
				о-	*м-*	*п-*
$—CH_3$	–0,066	–0,311	24,0	56,5	3,5	40,0
$—C(CH_3)_3$	–0,059	–0,256	15,7	12,0	8,5	79,5
$—CH_2Cl$	+0,14	–0,01	0,302	32,0	15,5	52,5
—Cl	+0,399	+0,114	0,033	29,9	0,9	69,2
—Br	+0,405	+0,150	0,030	36,5	1,2	62,3
$—NO_2$	+0,674	+0,790	$\sim 10^{-7}$	6,4	93,2	0,4
$—COOC_2H_5$	+0,360	+0,482	0,0003	28,3	68,4	3,3
$—CF_3$	+0,520	+0,612	—	0	100	0,0
$—N^+(CH_3)_3$	+0,359	+0,408	—	0	89,0	11,0

Представленные в табл. 15.5 экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

- большинство заместителей приводит к получению всех трех изомеров, причем в соотношении, отличном от их статистического количества (2 : 2 : 1);
- все заместители можно условно разделить на две группы: *орто*- и *пара*-ориентанты и *мета*-ориентанты;
- по реакционной способности все соединения также делятся на две группы: ускоряющие, по сравнению с бензолом, реакцию нитрования и замедляющие ее протекание.

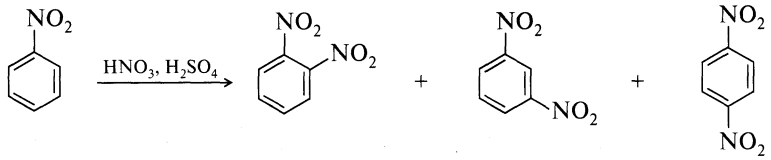
Заместители, приводящие к увеличению скорости реакции, называют *активирующими*, а затрудняющие взаимодействие — *дезактивирующими*.

Некоторые заместители ориентируют замещение в основном в *мета*-положение, все они *дезактивирующие*.

Другие заместители направляют замещение главным образом в *орто*- и *пара*-положение. Некоторые из этих заместителей — активирующие, но боль-

шинство представленных в табл. 15.5 — дезактивирующие. Первые имеют отрицательное значение σ-констант Гаммета, вторые — положительное.

Ориентирующее влияние групп таково, что замещение идет в то или иное положение преобладающим образом, но обычно не исключительно. Например, при нитровании нитробензола получается смесь изомеров следующего состава:



о-динитробензол, 6% *м*-динитробензол, 93% *п*-динитробензол, 1%

При планировании синтеза, основанного на реакциях замещения, совершенно необходимо заранее представить, какое из доступных для замещения положений ядра будет замещаться предпочтительно. Благодаря работе многих химиков в течение последних 100 лет, это можно сделать с весьма высокой степенью точности. Эта уверенность базируется на сформулированных в начале XX в. правилах ориентации при электрофильном замещении в монозамещенных производных бензола, в соответствии с которыми все заместители подразделяются на две большие группы — *заместители* I *рода* и *заместители* II *рода*. Заместители I рода подразделяются еще на две категории: *активирующие*, направляющие в *орто*- и *пара*-положения, и *дезактивирующие*, также направляющие в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца (табл. 15.6).

Таблица 15.6. **Классификация заместителей**

Заместители I рода (*орто*- *пара*-ориентанты)	Заместители II рода (*мета*-ориентанты)
Активирующие $—O^-$ $—NH_2$, $—NHR$, $—NR_2$ $—OH$ $—OR$ $—NHC(O)R$ $—CH_3$, $—C_2H_5$ и другие алкилы $—C_6H_5$	**Дезактивирующие** $—CCl_3$ $—CONH_2$ $—COOH$ $—COOR$ $—COR$ $—CHO$ $—SO_3H$ $—NO_2$ $—N^+R_3$
Дезактивирующие $—F$, $—Cl$, $—Br$, $—I$	
Заместители со смешанной ориентацией $—CH_2F$, $—CHCl_2$, $—CH_2NO_2$, $—CH_2CH_2NO_2$, $—CH_2CH_2N^+R_3$ и др.	

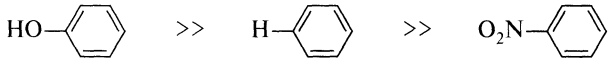
Чем выше находится заместитель в колонке таблицы, тем более сильными активирующими свойствами он обладает.

Закономерности в ориентации и реакционной способности при элекрофильном замещении могут быть обобщены в виде следующих правил.

Правило 1. Электрофильный реагент тем более реакционноспособен, чем ниже его электронная плотность и чем меньше компенсирован дефицит электронов +*M*- и +*I*-эффектами соседних групп.

Правило 2. Чувствительность ароматического кольца к электрофильной атаке зависит от электронной плотности в атакуемом положении: чем выше электронная плотность, тем чувствительнее молекула к атаке электрофильного реагента. При этом электронодонорные заместители способствуют атаке, электроноакцепторные — препятствуют.

Например, реакционная способность фенола в реакции нитрования намного превышает реакционную способность бензола, который в свою очередь более реакционноспособен нитробензола:



Правило 3. Заместители, имеющие свободную пару электронов на атоме, соседнем с ароматическим кольцом, и проявляющие электронодонорные свойства за счет +*M*-эффекта свободной пары электронов, превышающего по силе воздействия –*I*-эффект заместителя, если таковой проявляется, активируют ароматическое кольцо и направляют вновь вступающий электрофильный реагент в *орто*- и *пара*-положения.

О степени электронного воздействия заместителя на различные положения бензольного кольца можно судить по σ-константам:

σ^{+}_{n-} = нет данных,	$\sigma^{+}_{n-} = -1{,}4$,	$\sigma^{+}_{n-} = -0{,}60$,
$\sigma_{M-} = -0{,}708$,	$\sigma_{M-} = -0{,}16$,	$\sigma_{M-} = +0{,}21$,
$\sigma_{I} = -0{,}16$	$\sigma_{I} = +0{,}05$	$\sigma_{I} = +0{,}24$

Правило 4. Заместители, имеющие свободную пару электронов на атоме, соседнем с ароматическим кольцом, и проявляющие электроноакцепторные свойства за счет –*I*-эффекта, который значительно превосходит +*M*-эффект, дезактивируют ароматическое кольцо и направляют вновь вступающий электрофильный реагент в *орто*- и *пара*-положения.

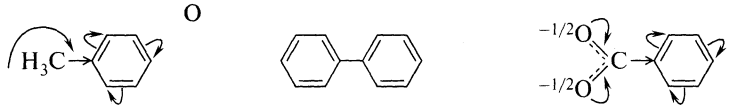
Наименьшее дезактивирующее действие у фтора, у остальных трех галогенов — примерно одинаково:

$\sigma^{+}_{n-} = -0{,}073$,	$\sigma^{+}_{n-} = +0{,}114$,	$\sigma^{+}_{n-} = +0{,}150$,	$\sigma^{+}_{n-} = +0{,}135$,
$\sigma_{M-} = +0{,}337$,	$\sigma_{M-} = +0{,}373$,	$\sigma_{M-} = +0{,}391$,	$\sigma_{M-} = +0{,}352$,
$\sigma_{I} = +0{,}52$	$\sigma_{I} = +0{,}47$	$\sigma_{I} = +0{,}44$	$\sigma_{I} = +0{,}39$

Правило 5. Заместители, не содержащие неподеленную пару электронов на атоме, соседнем с ароматическим кольцом, и проявляющие электронодонорные свойства за счет +*I*- эффекта или за счет одновременного воздействия +*I*- и

+*К*-эффектов, активируют ароматическое кольцо и направляют вновь вступающий электрофильный реагент в *орто*- и *пара*-положения.

К этой группе заместителей относятся алкильные группы, фенильный радикал, а также группа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-$:

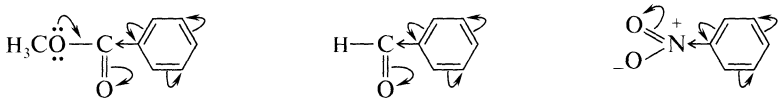


$\sigma^+_{п-} = -0{,}301$, $\sigma_{м-} = -0{,}069$, $\sigma_I = -0{,}08$

$\sigma_{п-} = -0{,}194$, $\sigma_{м-} = +0{,}06$, $\sigma_I = +0{,}08$

$\sigma^+_{п-} = -0{,}023$, $\sigma_{м-} = -0{,}1$, $\sigma_I = -0{,}05$

Правило 6. Заместители, не содержащие неподеленной пары электронов на атоме, соседнем с ароматическим кольцом, и проявляющие электроноакцепторные свойства за счет –*I*-эффекта или за счет одновременного воздействия –*I*- и –*М*-эффектов, дезактивируют ароматическое кольцо и направляют вновь вступающий электрофильный реагент в *мета*-положение:



$\sigma^+_{п-} = +0{,}489$, $\sigma_{м-} = +0{,}315$, $\sigma_I = +0{,}30$

$\sigma^+_{п-} = +0{,}465$, $\sigma_{м-} = +0{,}355$, $\sigma_I = +0{,}31$

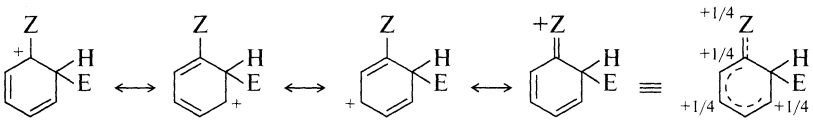
$\sigma^+_{п-} = +0{,}79$, $\sigma_{м-} = +0{,}710$, $\sigma_I = +0{,}60$

При правильном графическом написании распределения электронной плотности конец изогнутой стрелки указывает место преимущественной атаки электрофильного реагента.

При рассмотрении механизма реакции электрофильного замещения было отмечено, что лимитирующей стадией в большинстве реакций является стадия образования σ-комплекса. Отсюда можно сделать вывод о том, что те факторы, которые повышают устойчивость σ-комплекса, будут повышать скорость конкретной реакции, и наоборот.

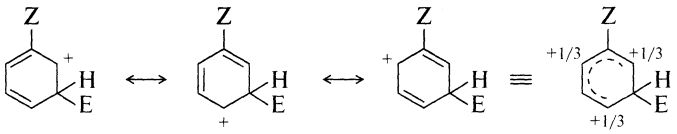
В принципе в монозамещенных аренах атаке электрофильным реагентом могут подвергаться все положения бензольного кольца, т. е.:

- *орто*-замещение

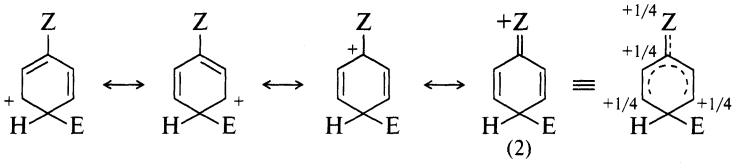


(1)

- *мета*-замещение



- *пара*-замещение



Структуры (1) и (2) появляются тогда, когда заместитель Z имеет свободную пару электронов (OH, NH_2, Cl, Br и т. д.).

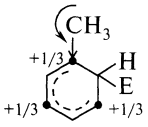
В каждом σ-комплексе кольцо несет положительный заряд. Следовательно, можно однозначно указать, что любая группа, обладающая электронодонорным эффектом, должна стабилизировать все три иона (по сравнению с незамещенным ионом), а электроноакцепторные группы, которые приводят к увеличению положительного заряда в ароматическом ядре, будут их дестабилизировать. Учитывая то, что действие этих эффектов ($\pm I$) убывает с расстоянием, нетрудно прийти к заключению, что наиболее значительно они проявляются у атома углерода, непосредственно соединенного с группой Z.

Из трех изображенных σ-комплексов только *орто*- и *пара*-изомеры имеют положительный заряд на атоме углерода, непосредственно связанного с группой Z, для *мета*-замещенного иона таких канонических структур нет. Поэтому те группы, которые проявляют $+I$-эффект, должны стабилизировать все три иона, но для *орто*- и *пара*-замещенных ионов эта стабилизация намного больше, т. е. эти группы будут обладать не только активирующим, но и *орто*- и *пара*-направляющим воздействием. С другой стороны, $-I$-группы, оттягивая электронную плотность, должны дестабилизировать все три иона, но главным образом *орто*- и *пара*-изомеры, поэтому такие группы не только дезактивируют замещение, но и направляют его в *мета*-положение.

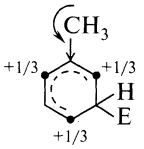
Для заместителей, имеющих свободную пару электронов, для *орто*- и *пара*-замещенных ионов появляется еще одна каноническая форма, вследствие чего происходит увеличение стабильности этих ионов не только за счет увеличения числа канонических структур, но и за счет того, что эти формы устойчивее других и вносят больший вклад в резонансный гибрид. Отсюда можно ожидать, что группы, которые имеют пару электронов, осуществляющих взаимодействие с кольцом, в отсутствие эффектов поля будут не только направлять замещение в *орто*- и *пара*-положения, но и активировать эти положения в отношении электрофильной атаки.

Ниже приведены примеры стабилизации σ-комплексов под влиянием различных по характеру заместителей.

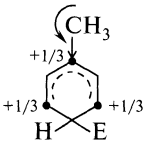
- Заместитель — алкильная группа:



орто-замещение (эффективная компенсация заряда)

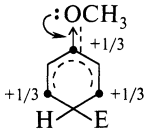


мета-замещение (неэффективная компенсация заряда)

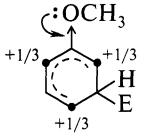


пара-замещение (эффективная компенсация заряда)

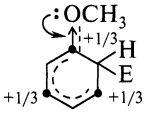
- Заместители, содержащие свободную пару электронов:



пара-замещение (эффективная компенсация заряда)



мета-замещение (неэффективная компенсация заряда)

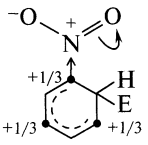


орто-замещение (эффективная компенсация заряда)

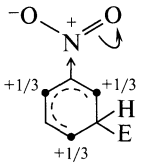
Галогены, обладающие большой электроотрицательностью, дезактивируют все положения кольца, в то же время они обладают сильно выраженным *орто*- и *пара*-ориентирующим действием вследствие сопряжения неподеленной пары электронов. Очевидно, что отрицательный индуктивный эффект галогена достаточно силен для того, чтобы понизить реакционную способность ядра в целом, но не достаточен для того, чтобы определить ориентацию. Даже для *пара*-замещения в хлорбензоле промежуточное соединение (σ-комплекс) образуется труднее, чем в случае замещения самого бензола.

Такие группы, как $-NH_2$, $-NHCOCH_3$ и $-OCH_3$, являются электроноакцепторными ($-I$), но в гораздо меньшей степени, чем галогены, и их индуктивное влияние полностью перекрывается эффектом ($+M$) сопряжения. Замещение при наличии таких групп ориентируется в *орто-пара*-положения и сопровождается активацией. Наиболее сильным активирующим заместителем является оксигруппа — $\bar{\ddot{O}}$:, в которой сильное электронодонорное индуктивное влияние сочетается с положительным эффектом сопряжения.

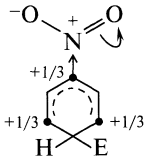
- Заместители — *мета*-ориентанты обладают, как правило, одновременно $-M$- и $-I$-эффектами или только $-I$-эффектом. Эти заместители обедняют электронами бензольное кольцо и делают его менее чувствительным к электрофильной атаке, так как в этом случае наиболее стабильным оказывается тот σ-комплекс, в котором положительные заряды не расположены рядом (σ-комплекс, образованный при атаке электрофила на *м*-положение):



орто-замещение (повышенная дестабилизация)

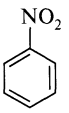
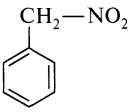
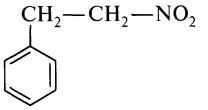


мета-замещение (умеренная дестабилизация)



пара-замещение (повышенная дестабилизация)

При удалении заместителя, находящегося в боковой цепи, его ориентирующее влияние быстро ослабевает. Сравните результаты нитрования трех соединений:

Соединение			
Содержание *м*-нитропроизводного, %	93	48	13

Пространственные эффекты при электрофильном замещении. В ряду алкилбензолов существуют значительные различия в реакционной способности, которые указывают на важное значение не только электронных факторов, но и пространственных.

Сравнение скоростей замещения в *орто*- и *пара*-положения для толуола и *трет*-бутилбензола показывает, что *трет*-бутилбензол замещается в *орто*-положение гораздо медленнее, чем толуол, и отношение скоростей *пара*-замещения этих двух соединений изменяется в зависимости от природы замещающего агента:

Заместитель	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
Содержание *о*-изомера, %	58	45	30	16
Содержание *п*-изомера, %	37	49	62	73

Как и следовало ожидать, относительное количество *орто*-изомера уменьшается, если размеры атакующего электрофила увеличиваются:

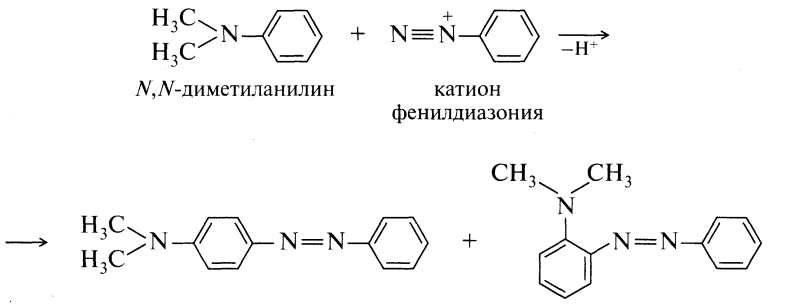
Электрофил	Cl^+	$^+NO_2$	Br^+	$^+SO_3H$
Содержание *о*-изомера, %	39	30	11	1
Содержание *п*-изомера, %	55	70	87	99

Отсюда следует еще одно правило ориентации при электрофильном замещении в ароматическом кольце.

Правило 7. Если заместитель в ароматическом кольце или атакующая группа имеют большой объем, то стерические препятствия затрудняют образование *орто*-замещенного продукта, что приводит к увеличению выхода *пара*-изомера.

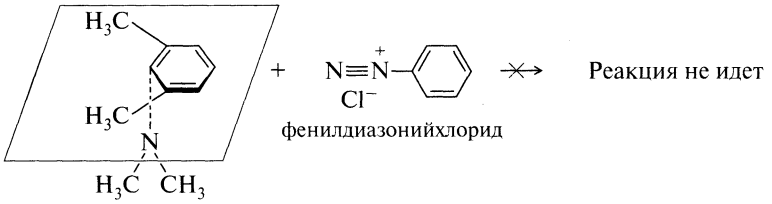
Следует отметить еще один эффект, который очень часто проявляется в ароматических соединениях и который также связан с пространственным взаимодействием. Рассмотрим вначале экспериментальный факт.

Группа $-N(CH_3)_2$ в диметиланилине, обладая электронодонорными свойствами (+*M*-эффект свободной пары электронов азота), определяет атаку кольца диазониевым катионом в реакции азосочетания:



Результатом реакции является образование продукта как *орто*-, так и *пара*-замещения.

В то же время 2,6-диметил-*N*,*N*-диметиланилин в реакцию азосочетания не вступает, хотя от *N*,*N*-диметиланилина его отличают только две электронодонорные группы, которые должны, наоборот, способствовать этой реакции. Их присутствие в *орто*-положении к $—N(CH_3)_2$-группе не мешает атаке диазониевого катиона по *пара*-положению. Тем не менее реакция не идет, так как две метильные группы, находящиеся в *орто*-положениях по отношению к $N(CH_3)_2$-заместителю, препятствуют ему разместиться в одной плоскости с бензольным кольцом. А это приводит к нарушению сопряжения свободной пары электронов азота с π-электронами кольца. Остается действовать один индуктивный эффект, который направлен с кольца, т. е. акцепторные свойства $—N(CH_3)_2$-группы ингибируют реакцию



2,6-диметил-*N*,*N*-диметиланилин

Селективность действия замещающего реагента. При нитровании толуола было найдено, что отношение *мета*-продукта к *пара*-продукту составляет 0,09 и 0,05 для бромирования толуола молекулярным бромом. Эти данные показывают, что катион нитрония менее селективен, чем молекулярный бром. В целом более реакционноспособные замещающие атомы испытывают меньшее влияние со стороны заместителей, из чего можно сделать вывод, что «бесконечно реакционноспособный» замещающий реагент должен был бы дать при замещении статистическое отношение *мета*-/*пара*-изомеров, равное 2 : 1 (два *мета*- и одно *пара*-положение).

При проведении реакции с увеличением температуры ориентирующее влияние заместителей постепенно снижается, так как возрастает реакционная способность реагента и, следовательно, снижается его избирательность.

Количественной величиной, характеризующей избирательность электрофильного реагента, является *фактор селективности* S_f, выражаемый логарифмом отношения:

$$S_f = \lg \frac{\%\ (\textit{пара}\text{-изомера})}{\%\ (\textit{мета}\text{-изомера})}.$$

Гиперконъюгация. В табл. 15.7 представлены относительная скорость $v_{отн}$ и распределение изомеров в реакции нитрования алкилзамещенных бензолов.

Таблица 15.7. **Относительная скорость и распределение изомеров при электрофильном замещении (HNO_3, $(CH_3CO)_2O$, 0 °C)**

Толуол		Этилбензол		Изопропилбензол		*трет*-Бутилбензол	
$v_{отн}$	содержание, %	$v_{отн}$	содержание, %	$v_{отн}$	содержание, %	$v_{отн}$	содержание, %
27,2	61,4 (*орто*-) 1,6 (*мета*-) 37,0 (*пара*-)	22,8	45,9 (*орто*-) 3,3 (*мета*-) 50,8 (*пара*-)	17,7	28,0 (*орто*-) 4,5 (*мета*-) 67,5 (*пара*-)	15,1	10,0 (*орто*-) 6,8 (*мета*-) 83,2 (*пара*-)

Анализируя данные, представленные в табл. 15.7, следует отметить, что:

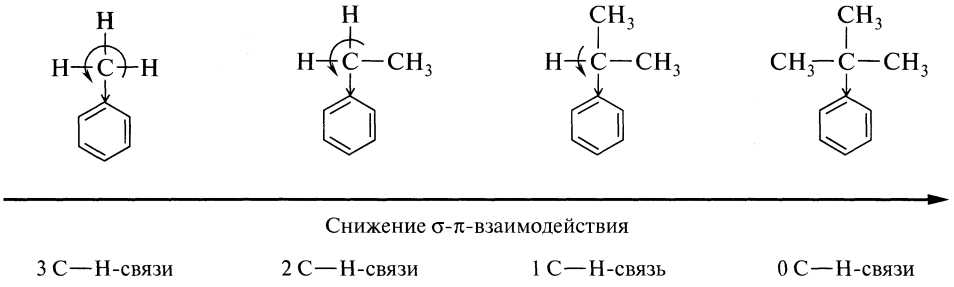
- при переходе от толуола к *трет*-бутилбензолу число *п*-изомеров возрастает (37; 50,8; 67,5; 83,2). Этот факт не вызывает сомнения, так как при переходе от толуола к *трет*-бутилбензолу возрастают пространственные препятствия;
- наименьшая реакционная способность проявляется у *трет*-бутилбензола, что противоречит электронодонорным свойствам алкильных заместителей.

Возрастание эффекта сверхсопряжения (+*K*-эффект)

$$CH_3- < CH_3-CH_2- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C-$$

Возрастание электронодонорных свойств (+*I*-эффект)

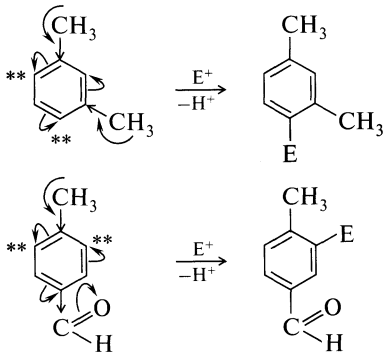
Этот эффект, открытый В. Натаном и Дж. Бейкером, называется *эффектом сверхсопряжения* (гиперконъюгации):



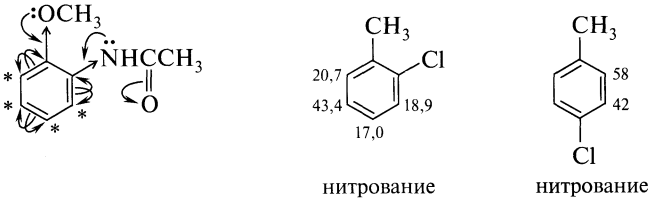
Ориентация в бензольных кольцах, содержащих более одного заместителя. Если бензольное кольцо содержит два или более заместителя, то очень часто можно предсказать получающийся изомер. Во многих случаях группы, соединенные с кольцом, взаимно усиливают влияние.

Существуют согласованная и несогласованная ориентации заместителей.

Согласованная ориентация заместителей. При согласованной ориентации заместителей предсказание конечного продукта не представляет никакой сложности:

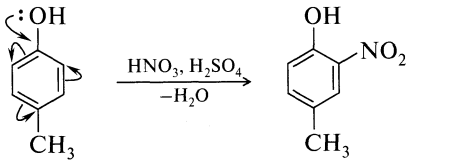


Несогласованная ориентация заместителей. Если влияние групп не согласовано, то предсказать ориентацию значительно труднее. Например, для соединения, где два заместителя обладают примерно одинаковой ориентирующей способностью, но находятся в таком положении относительно друг друга, что их влияние конкурирует, можно ожидать образования всех четырех возможных изомеров (цифрами показано содержание изомера (в %) в продуктах реакции):



Предсказать соотношение образовавшихся изомеров при несогласованной ориентации заместителей нелегко, за исключением того, что *стерические препятствия* должны, вероятно, снижать выход продуктов замещения в *орто*-положение, особенно при использовании объемистых электрофилов. Часто такие субстраты дают смеси продуктов примерно в равных соотношениях. И тем не менее, даже когда влияние заместителей в кольце противоположно, действуют определенные правила.

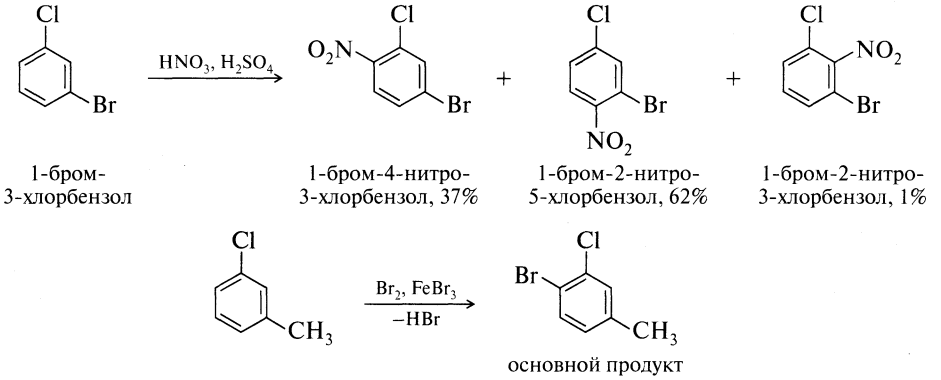
Правило 8. Если сильно активирующая группа конкурирует со слабоактивирующей или дезактивирующей группой, то реакция контролируется первой группой:



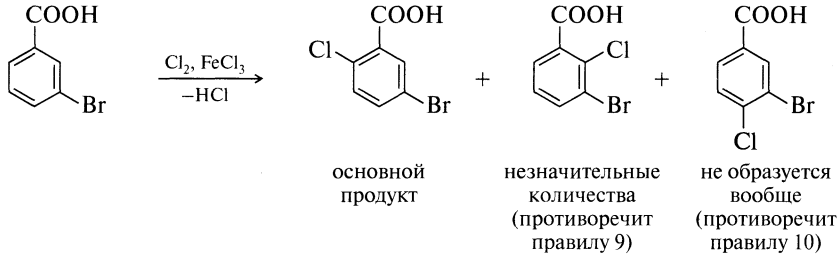
единственный продукт

Правило 9. При прочих равных условиях маловероятно, чтобы третья группа вошла в положение между двумя уже присутствующими в ароматическом кольце заместителями в *мета*-положении относительно друг друга.

Это обусловлено стерическими препятствиями, и значение данного правила возрастает с увеличением объема заместителей в кольце, а также размеров атакующих частиц:



Правило 10. Если *мета*-ориентирующая группа находится в *мета*-положении по отношению к *орто*-, *пара*-ориентирующей группе, то входящая группа занимает в основном *орто*-положение по отношению к *мета*-ориентирующей группе, а не *пара*-положение:



Количественное описание реакционной способности. Количественное описание реакционной способности ареновых углеводородов в реакциях электрофильного замещения осложняется тем фактом, что молекула обычно содержит несколько способных к замещению атомов водорода. Вследствие этого измерение общей скорости реакции не дает полной картины. Необходимо сравнивать не общие скорости, например реакции ацетилирования толуола и бензола, а скорости реакции по каждому положению молекулы. Скорость реакции по каждому положению молекулы можно определить из общей скорости реакции и тщательного анализа изомерного состава продуктов.

Скорость замещения у отдельного положения аренового углеводорода, отнесенная к скорости реакции у отдельного положения бензола, называется *фактором парциальной скорости*.

Например, для ацетилирования толуола факторы парциальной скорости f имеют следующие значения: $f^{CH_3}_{орто-} = 4{,}5, f^{CH_3}_{мета-} = 4{,}8, f^{CH_3}_{пара-} = 749$. Эти цифры

означают, что *орто*-положение толуола ацетилируется в 4,5 раза быстрее, чем отдельное положение бензола, что составляет 0,75 от общей скорости ацетилирования бензола: 4,5 : 6 = 0,75 (6 — число положений в бензольном кольце).

Фактор парциальной скорости для данного положения, превышающий единицу, указывает на то, что рассматриваемая группа активирует это положение.

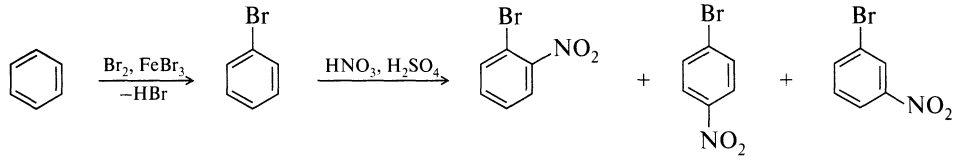
Модификация уравнения Гаммета с помощью электрофильных констант заместителей позволяет количественно описывать реакционную способность ароматических субстратов, при этом в уравнении Брауна

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma^+$$

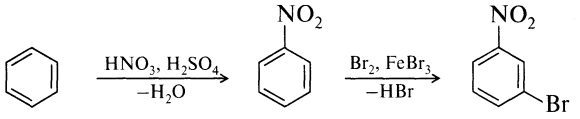
k_0 делят на 6 (по отношению к шести положениям бензола), для *мета*-положения на 2, для *пара*-положения на 1. В результате получают значения, идентичные фактору парциальной скорости для соответствующего положения.

Порядок введения заместителей. Для синтеза производных бензола, содержащих два заместителя, порядок, в котором вводятся эти заместители, имеет особое значение. При этом необходимо учитывать как различные методы введения функциональной группы в ароматическое ядро, так и ориентирующее влияние уже имеющегося заместителя. Чтобы получить конкретный изомер, сначала вводят тот заместитель, который обладает подходящим ориентирующим действием, т. е. направляет второй заместитель в нужное положение бензольного кольца. Рассмотрим некоторые примеры.

- Нужно получить *мета*-нитробромбензол из бензола, т. е. нужно особое внимание обращать на порядок введения заместителей:

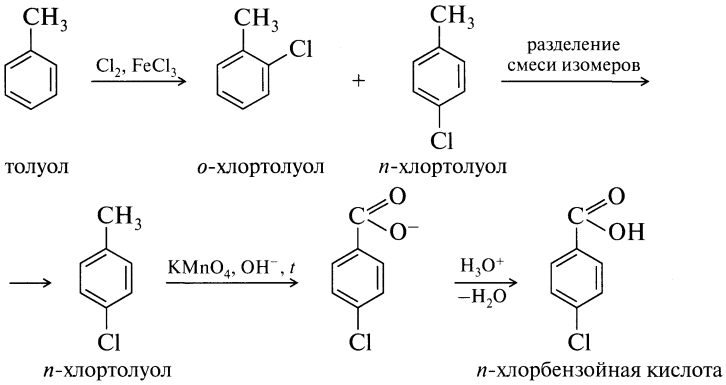


бензол бромбензол *о*-нитробромбензол, 32,5% *п*-нитробромбензол, 67,4% *м*-нитробромбензол, 3,1%



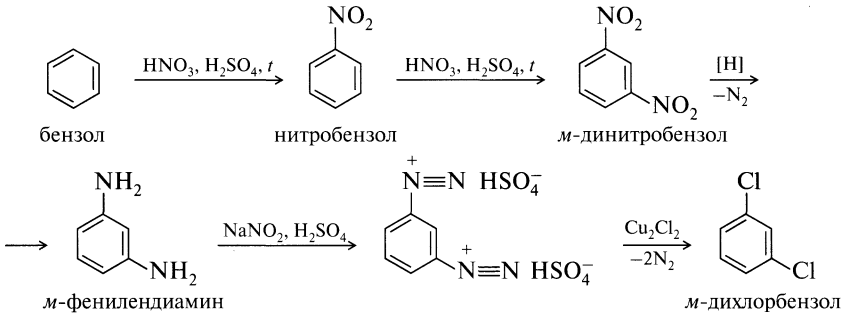
бензол нитробензол *м*-бромнитробензол (основной продукт)

Последующие превращения заместителя после использования его ориентирующего влияния. При таком подходе вначале используют ориентирующее влияние выбранной группы, чтобы ввести второй заместитель в нужное положение, а затем эту ориентирующую группу превращают в другую, обладающую иным ориентирующим действием. Примером такого подхода является синтез *п*-хлорбензойной кислоты:

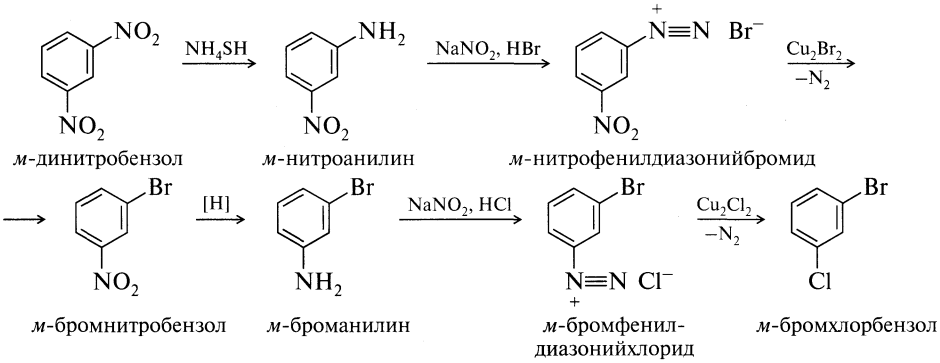


т. е. метильная группа после использования ее ориентирующего действия превращается в карбоксильную.

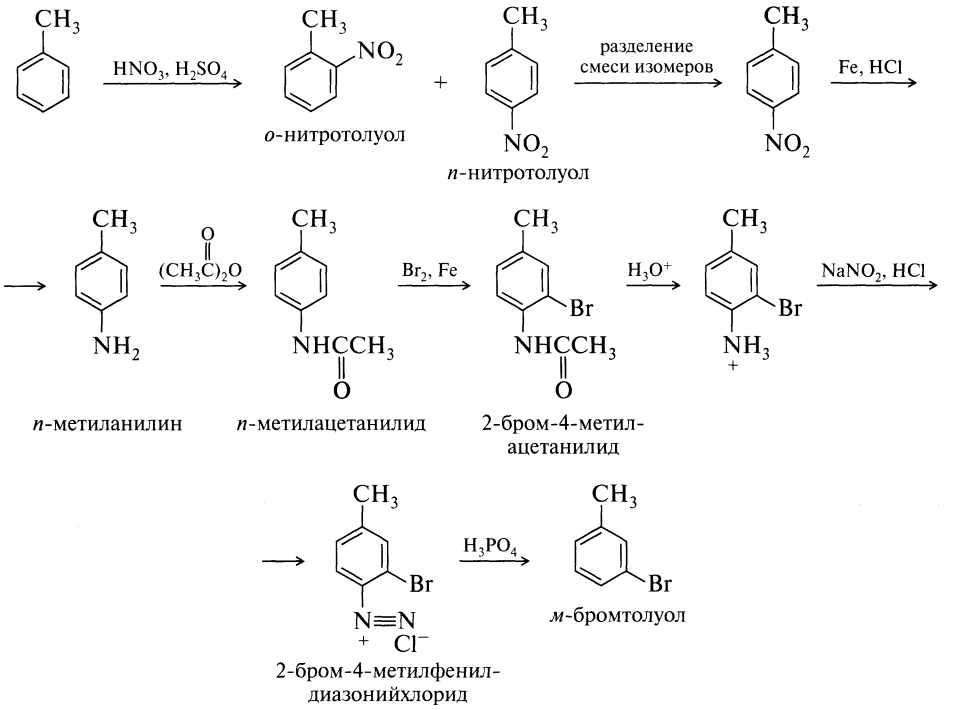
- Необходимо получить из бензола и других подходящих реагентов *мета*-дихлорбензол. Таким образом, задача состоит в введении двух *орто*-, *пара*-направляющих групп в *мета*-положение друг к другу. Один из путей реализации этой проблемы состоит в применении *мета*-ориентирующих групп, которые затем заменяют на нужные *орто*-, *пара*-ориентирующие заместители:



Реакцию замещения диазогруппы можно провести постадийно: вначале одну нитрогруппу перевести в аминогруппу и продиазотировать, затем другую. Этот прием позволяет получать ареновые углеводороды, содержащие различные галогены в *мета*-положении:

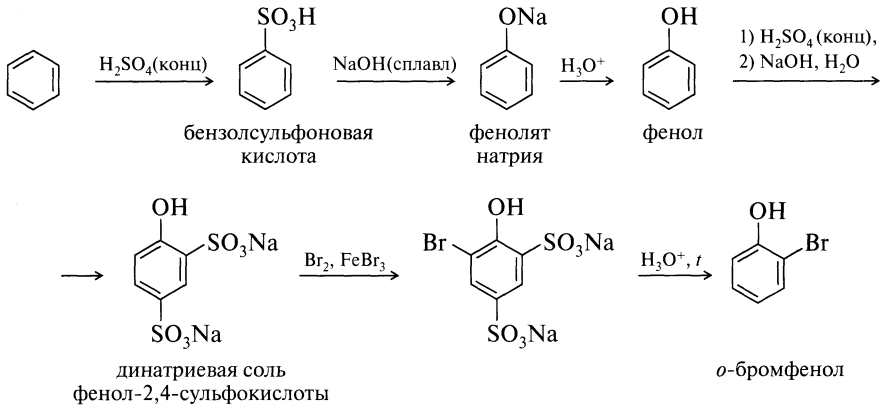


Элиминирование заместителя после использования его ориентирующего действия. В синтезе *м*-бромтолуола после использования ацетамидной группы как *орто*-ориентанта она удаляется из молекулы замещенного бензола:



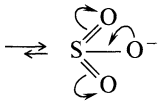
Защита функциональной группы нужна во всех случаях, когда возможно ее взаимодействие с действующим реагентом (в данном случае с Br_2), или чаще защита предотвращает функциональную группу от окисления или дезактивирующего действия.

• Аналогичным примером является синтез *о*-бромфенола с использованием ориентирующего действия сульфогруппы, которую затем отщепляют:



В этом синтезе следует отметить два важных обстоятельства.

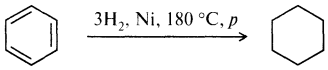
1. *На стадии бромирования* берется не фенолдисульфокислота, а ее натриевые соли. С их использованием уменьшается электроноакцепторность сульфогруппы:



2. *Реакция сульфирования* аренов обратима на всех стадиях (см. механизм этой реакции). Смещение равновесия в сторону образования сульфосоединения достигается при использовании концентрированной серной кислоты (часто олеума). Поэтому сульфогруппа сравнительно легко (при действии перегретого пара) удаляется из бензольного кольца. При сплавлении Na-солей сульфокислот со щелочами образуются фенолы.

Каталитическое гидрирование. Реакции замещения атомов водорода бензольного кольца при взаимодействии бензола и его производных с электрофильными реагентами являются основными в их химических превращениях. Реакции присоединения, протекающие с разрушением ароматической системы, возможны лишь при использовании высокореакционных реагентов и жестких условий.

Реакция гидрирования бензола осуществляется в жестких условиях в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd). Выделить в этих условиях продукты неполного гидрирования бензола не удается, так как циклогексадиен и циклогексен гидрируются легче, чем бензол:

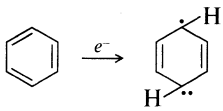


циклогексан

Восстановление по Бёрчу. Восстановление ароматических соединений в дигидроароматические протекает при обработке их натрием и спиртом в жидком аммиаке.

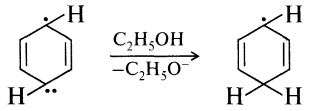
Механизм реакции и реакционная способность. На первой стадии реакции происходит перенос одного электрона от атома натрия в бензольное кольцо с образованием анион-радикала (1), который взаимодействует с донором протона (спиртом) с образованием радикала (2). Присоединение еще одного электрона к радикалу (3) и последующее присоединение второго протона приводит к образованию диена (4).

Первая стадия. Образование анион-радикала:



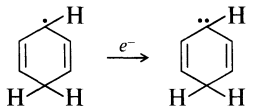
(1)

Вторая стадия. Присоединение протона с образованием радикала:



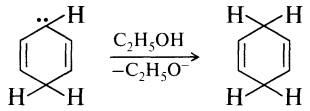
(2)

Третья стадия. Присоединение электрона с образованием карбаниона:



(3)

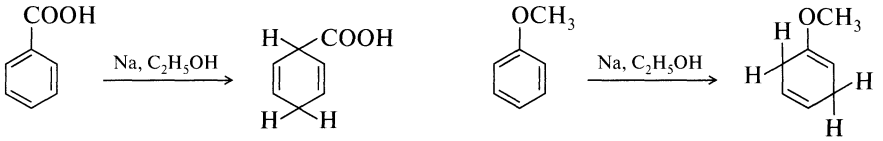
Четвертая стадия. Присоединение протона с образованием 1,4-циклогексадиена:



(4)

Влияние характера заместителей согласуется с этим механизмом. В присутствии электроноакцепторных заместителей скорость восстановления увеличивается, и протонирование проходит в положения 1 и 4.

Электронодонорные заместители дезактивируют образующийся в процессе реакции карбанион и направляют протон в положение 2 и 5:



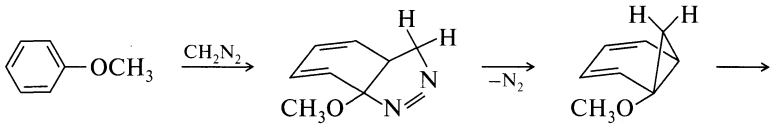
Скорость восстановления алкилбензолов снижается в порядке:

$$CH_3 > C_2H_5 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$$

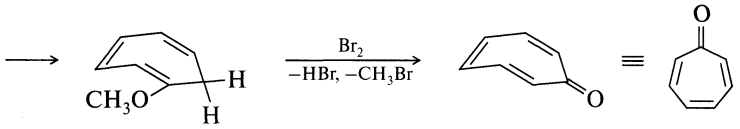
Реакция Бюхнера. Присоединение ароматических диазосоединений к непредельным углеводородам, в том числе к ароматическим, называется реакцией Бюхнера. Типичным примером реакции Бюхнера в ароматическом ряду является реакция, лежащая в основе синтеза *трополонов*. Так, тропон может быть получен при действии диазометана на анизол. На первой стадии этой реакции происходит присоединение диазометана с образованием производного пиразолина (дигидропиразола) с последующим его превращением в норкарадиен*. Последний изомеризуется в циклогептатриен. В результате этих пре-

* Согласно правилу С-42.1 номенклатуры IUPAC, приставка ***нор***- обозначает замену в монотерпеновом углеводороде атомами водорода всех метильных групп, связанных с циклическим скелетом.

вращений в бензол внедряется метиленовое звено. Действие брома на метоксигептатриен (дегидрогенизация бромом) приводит к образованию тропона:

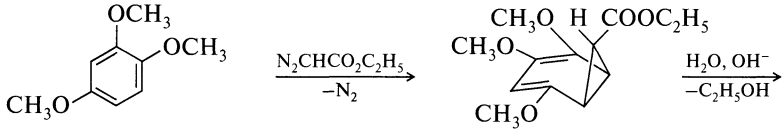


анизол 1-метоксиноркарадиен-2,4

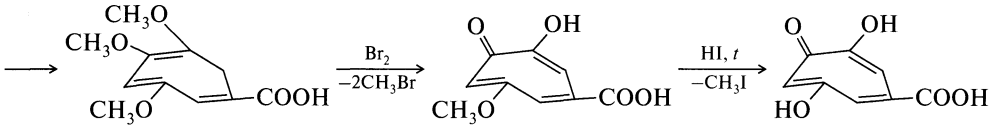


1-метоксицикло-гептатриен-1,3,5 тропон

Реакция диазоуксусного эфира с 1,2,4-триметоксибензолом служит синтетическим методом получения стипитатовой кислоты:

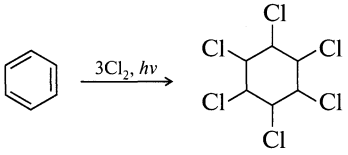


1,2,4-триметоксибензол (триметиловый эфир гидроксигидрохинона) 7-карбэтокси-2,3,5-триметоксиноркарадиен-2,4



3,5,6-триметокси-циклогептатриен-1,3,5 карбоновая кислота 3-гидрокси-6-метокси-4-оксо-циклогептатриен-2,5,7 карбоновая кислота стипитатовая кислота

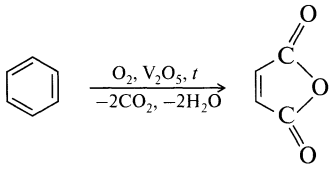
Присоединение галогенов. Еще одним примером реакций, сопровождающихся разрушением π-электронной системы бензольного кольца, является присоединение хлора к бензолу при интенсивном ультрафиолетовом облучении:



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (гексахлоран)

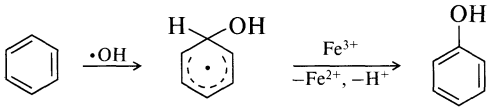
Гексахлорциклогексан может существовать в виде восьми стереоизомерных форм, из которых наибольшее значение имеет изомер, обладающий инсектицидными свойствами.

Окисление кислородом воздуха. Ароматичность бензола и его гомологов обусловливает трудность окисления бензольного кольца. В нормальных условиях бензольное кольцо не окисляется при действии обычных окислителей, таких как $KMnO_4$, H_2O_2, Cr_2O_3, OsO_4 и других, но в жестких условиях, в присутствии катализатора (V_2O_5) бензольное кольцо можно окислить кислородом воздуха с образованием малеинового ангидрида:



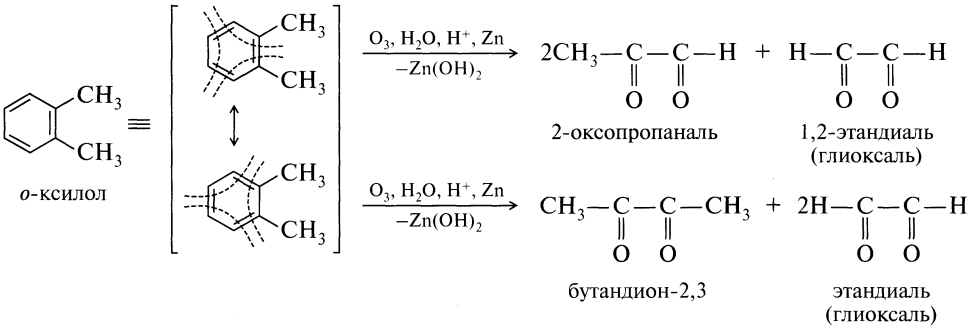
малеиновый ангидрид

Окисление реактивом Фентона. Реактив Фентона — это смесь пероксида водорода и небольшого количества сульфата железа(III). Реакция протекает, очевидно, через стадию образования радикального интермедиата:



фенол

Окисление озоном. Озонолиз бензола приводит к образованию трех молекул глиоксаля. Подобно алкенам, реакция включает стадию образования мольозонида, триозонида и гидролиз последнего в восстановительной среде. При озонолизе *о*-ксилола образуются 2-оксопропаналь, этандиаль и бутандион-2,3, что дополнительно свидетельствует о делокализации π-связей в бензольном кольце:



о-ксилол

Галогенирование алкильного радикала боковой цепи. Наряду с рассмотренными реакциями электрофильного замещения в ароматическом кольце для алкилбензолов характерны реакции, затрагивающие боковую цепь. Среди них наибольшее значение имеют реакции галогенирования и окисления.

Алкилбензолы вступают в реакцию радикального хлорирования и бромирования боковой цепи. Как и галогенирование алканов, реакция протекает по цепному механизму:

$$\underset{\text{толуол}}{C_6H_5{-}CH_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{бензилхлорид}}{C_6H_5{-}CH_2Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{бензальхлорид}}{C_6H_5{-}CHCl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{бензотрихлорид}}{C_6H_5{-}CCl_3}$$

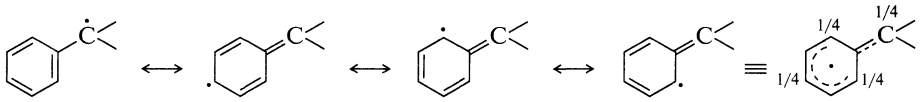
В изменении селективности и реакционной способности алкилбензолов сохраняется та же закономерность, что и для алканов:

- лимитирующей стадией в механизме реакций радикального замещения является стадия образования алкиларильного радикала;
- фактором, определяющим направление галогенирования, является легкость образования и устойчивость образующегося радикала: чем стабильнее радикал, тем легче и быстрее он образуется:

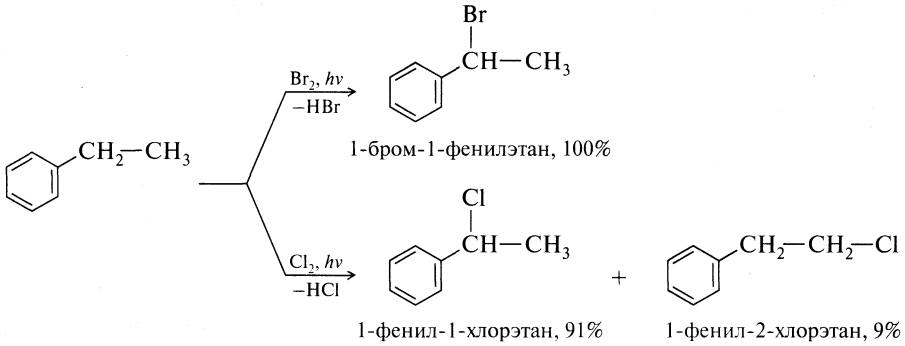
$$\dot{C}_6H_5 < CH_2{=}\dot{C}H < \dot{C}F_3 < \dot{C}H_3 < \dot{C}_2H_5 < \dot{C}_3H_7 < (CH_3)_2\dot{C}H <$$

$$< (CH_3)_3\dot{C} < CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 < C_6H_5\dot{C}H_2$$

Стабилизация α-бензильного радикала осуществляется с участием π-электронной системы бензольного кольца:



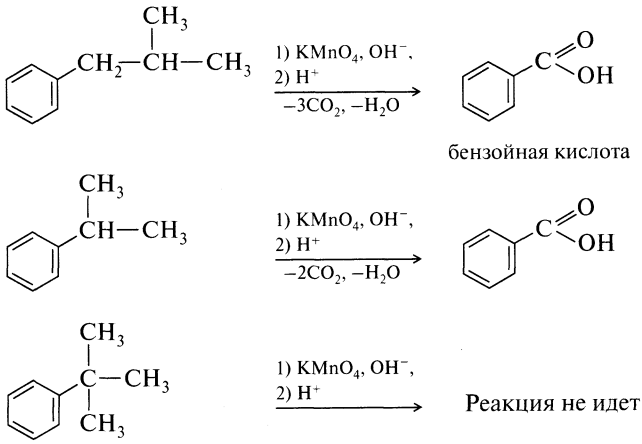
Эта закономерность четко прослеживается в следующих экспериментальных данных:



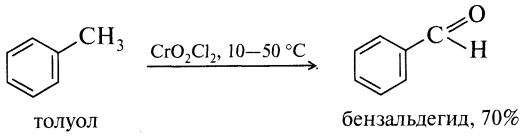
Таким образом, реакция бромирования региоселективна, атом брома избирательно замещает *бензильный атом водорода.* Более реакционноспособный атом хлора проявляет меньшую селективность.

Окисление боковых цепей. Реакция Этара. Алкилбензолы, в которых непосредственно с бензольным кольцом связана первичная или вторичная алкильная группа, окисляются щелочным раствором перманганата калия в соответствующие бензойные кислоты. Причем независимо от длины и разветвленности боковой цепи окисление происходит по α-звену.

Третичные алкильные группы, у которых отсутствует бензильный атом водорода, не окисляются:



Под действием диоксида марганца в минеральной кислоте или хромилхлорида в растворе CCl_4 метильные группы могут окисляться до альдегидных. Окисление в этих условиях называют *реакцией Этара*:



15.8. Отдельные представители. Применение

Бензол широко используется в промышленности. Основные промышленные и перспективные направления применения бензола в химической промышленности представлены на схеме 15.2.

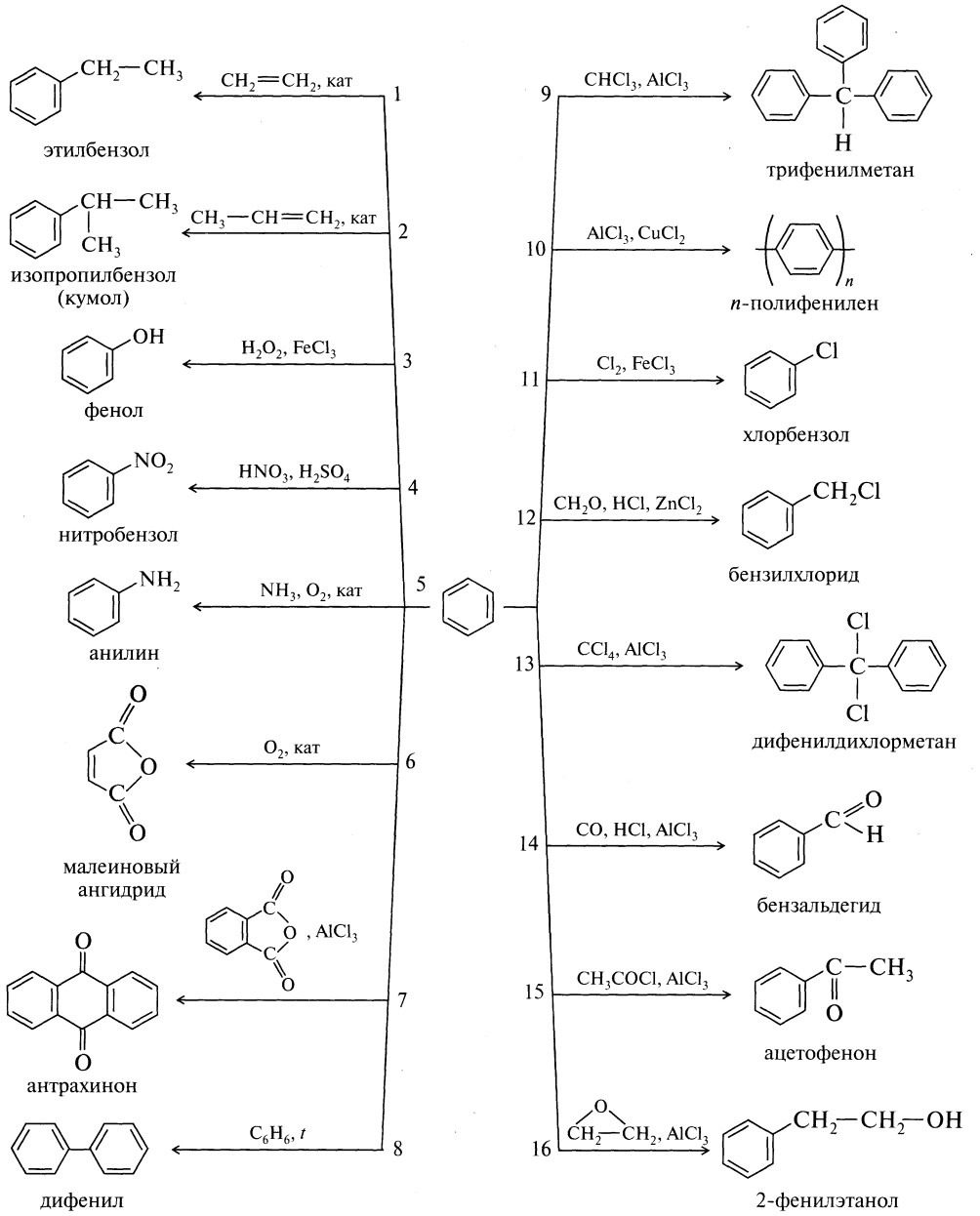
1—2. Основным способом получения этилбензола и изопропилбензола является алкилирование бензола этиленом и пропиленом соответственно. В качестве катализаторов процесса используются $AlCl_3$, H_3PO_4, BF_3 и другие кислоты Льюиса. В последние годы наибольший интерес исследователей привлекают процессы, в которых катализаторами выступают цеолиты. Этилбензол — основной источник получения стирола, а кумол — фенола.

3. Для окисления бензола в фенол может быть использован пероксид водорода в присутствии катализатора $FeCl_3$. Перспективной прямой реакцией получения фенола из бензола считается реакция окисления бензола оксидом азота:

$$C_6H_6 + N_2O \xrightarrow{\text{кат}} C_6H_5OH + N_2$$

4. Нитробензол получают с выходом 96—98% нитрованием бензола смесью азотной и серной кислот. При этом основное его количество идет на производство анилина.

Схема 15.2. **Использование бензола в химической промышленности**



5. Анилин может быть получен одностадийным синтезом по реакции окислительного аммонолиза. Катализатором служит металл (V, Nb, Cu и др.).

6. Окислением бензола на ванадий-молибденовом катализаторе производится малеиновый ангидрид, одним из важнейших направлений применения которого является получение бутандиола-1,4. Последний служит источником

получения тетрагидрофурана, полибутилентерефталата, γ-бутиролактона, полиуретанов.

7. Конденсацией бензола с фталевым ангидридом в присутствии $AlCl_3$ и H_2SO_4 получают антрахинон.

8. Методом термической дегидроконденсации бензола в промышленности производится дифенил. Он используется как промежуточный продукт в производстве красителей, негорючих трансформаторных масел. Азеотропная смесь дифенила и дифенилоксида состава 26,5 и 73,5% (по массе) соответственно используется в качестве высокотемпературного теплоносителя под названием *даутерм*. Смесь дифенила с изомерами терфенила применяется как охлаждающая жидкость в атомных реакторах.

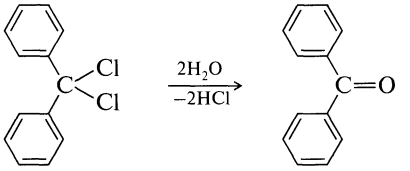
9. Взаимодействием бензола с хлороформом, тетрахлорметаном, бензотрихлоридом или бензилиденхлоридом по реакции Фриделя—Крафтса получают трифенилметан. Его применяют как стабилизатор полимеров и топлив, а его производные — при получении триарилметановых красителей.

10. Окислительной дегидрополиконденсацией бензола при 80 °С в присутствии катализатора $AlCl_3$—$CuCl_2$ получают *п*-полифенилен, для которого характерна высокая тепло- и термостойкость (300—600 °С), очень высокая химическая стойкость к кислотам и щелочам, высокая радиационная стойкость, высокие диэлектрические свойства.

11. Хлорированием бензола при 80—85 °С в присутствии $FeCl_3$ получают в промышленности хлорбензол. Его используют в производстве фенола, дихлорбензолов, красителей, пестицидов.

12. Хлорметилированием бензола по реакции Блана производится бензилхлорид, который используется для получения бензилового спирта, сложных эфиров бензойной кислоты, бензилцианида, бензилцеллюлозы, применяемых в фармацевтической и парфюмерной промышленности, а также в производстве красителей и пластмасс.

13. В присутствии $AlCl_3$ бензол взаимодействует с тетрахлоридом углерода с образованием дифенилдихлорметана, гидролизом которого в промышленности получают бензофенон:



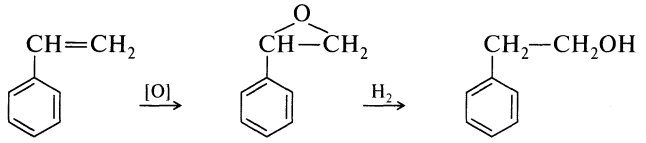
дифенилдихлорметан бензофенон

14. Формилированием бензола по реакции Гаттермана—Коха действием смеси CO и HCl получают бензальдегид.

15. Ацетофенон получают по реакции Фриделя—Крафтса из бензола и ацетилхлорида или уксусного ангидрида в присутствии $AlCl_3$ или $FeCl_3$. Ацетофенон и его замещенные (*п*-метил-, *п*-метокси-) используют в парфюмерии как душистые вещества.

16. 2-Фенилэтанол, обладающий тонким запахом, применяют для приготовления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических

изделий, пищевых эссенций. Аналогичное применение находят и эфиры 2-фенилэтанола. Фенилэтилацетат — душистое вещество с запахом гиацинтов. 2-Фенилэтанол в промышленности получают взаимодействием бензола с этиленоксидом в присутствии $AlCl_3$ или гидрированием стиролоксида:

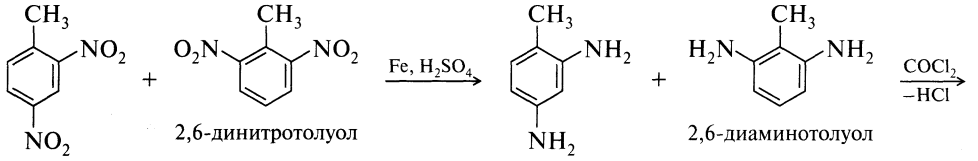


стирол стиролоксид 2-фенилэтанол

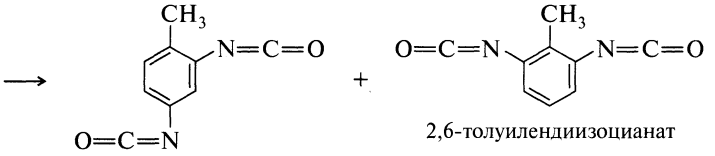
Толуол также широко используется в промышленности. Основные промышленные и перспективные направления применения толуола в химической промышленности представлены на схеме 15.3.

1—2. Значительная часть производимого толуола перерабатывается в бензол с использованием процессов гидродеалкилирования и диспропорционирования.

3. Одно из важнейших направлений применения толуола — производство толуилендиизоцианатов. Используемый для их производства динитротолуол получают одно- или двухстадийным способом. Фосгенированием смеси толуилендиаминов получают смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов:



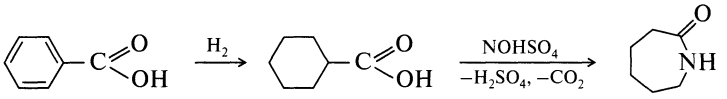
2,4-динитротолуол 2,6-динитротолуол 2,4-диаминотолуол 2,6-диаминотолуол



2,4-толуилендиизоцианат 2,6-толуилендиизоцианат

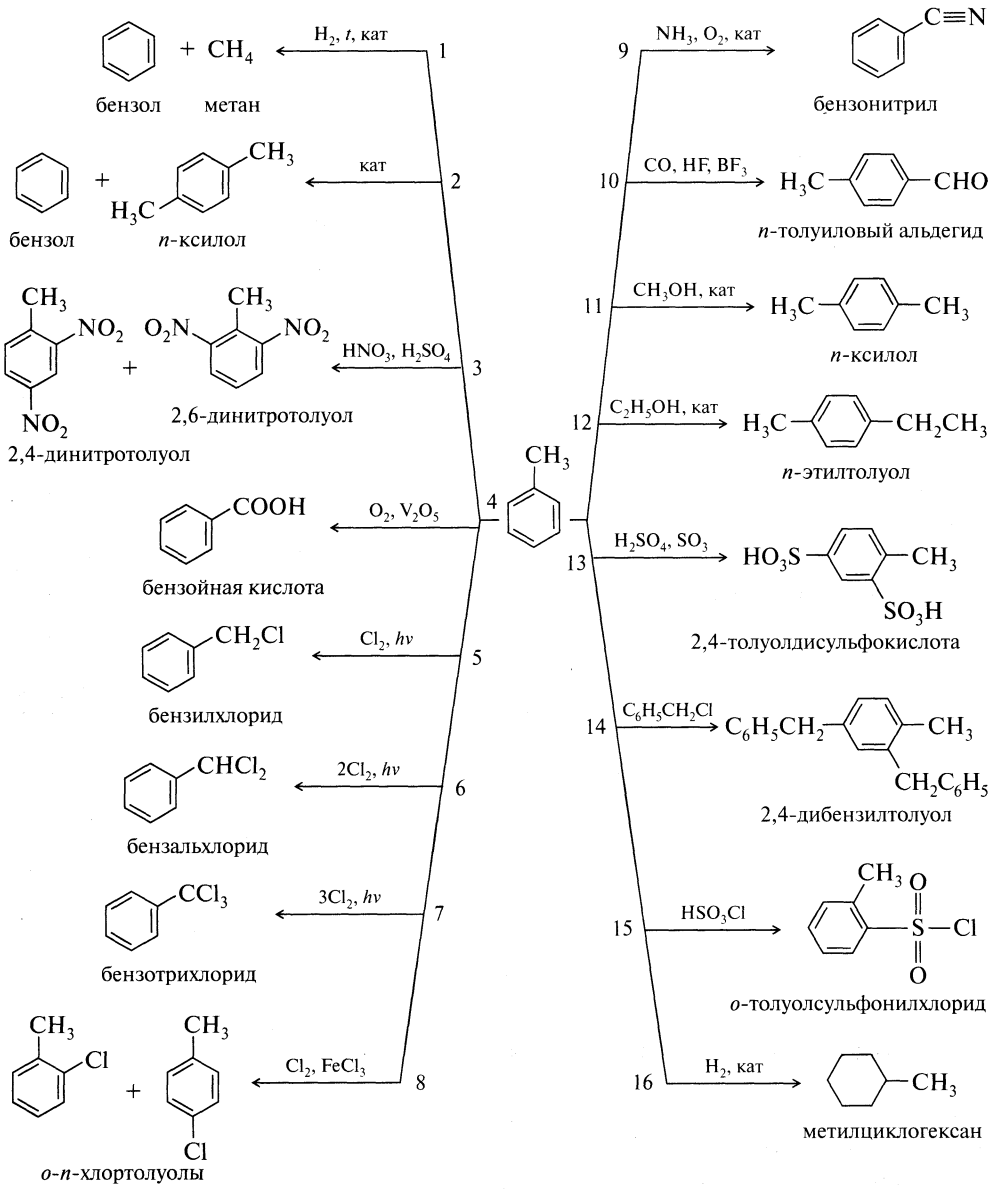
Толуилендиизоцианаты применяют в производстве полиуретанов, пенополиуретанов, уретановых эластомеров, в качестве сшивающих агентов при получении нейлона, вулканизирующих агентов резиновых смесей, в производстве лаков, красок, клеев.

4. Окисление толуола — основной промышленный способ производства бензойной кислоты. Гидрированием бензойной кислоты и нитрозированием образующейся циклогексанкарбоновой кислоты получают капролактам:



бензойная кислота циклогексанкарбоновая кислота капролактам, 90%

Схема 15.3. **Использование толуола в химической промышленности**



5—7. Жидкофазным хлорированием толуола при ультрафиолетовом облучении в промышленности производится бензилхлорид, бензальхлорид и бензотрихлорид. Продукты хлорирования толуола разделяют ректификацией.

8. Жидкофазным хлорированием толуола в присутствии $FeCl_3$ получают в промышленности *о*- и *п*-хлортолуолы. Их применяют в производстве красителей и пестицидов.

9. Окислительным аммонолизом толуола при 300—450 °С в присутствии оксидов V, Mo или Sn в промышленности производится бензонитрил.

Бензонитрил используется для получения бензойной кислоты; как сырье в производстве гуанамино-формальдегидных смол; азеотропный агент при разделении смеси нафталина с алкилнафталинами; растворитель хлорированных каучуков, нитратов и ацетатов целлюлозы; растворитель для обнаружения электролитически генерированных радикалов в электрохимии органических соединений; гербицид.

10. С выходом до 95% из толуола получают *п*-толуиловый альдегид. Окислением последнего может быть получена *п*-толуиловая или терефталевая кислота.

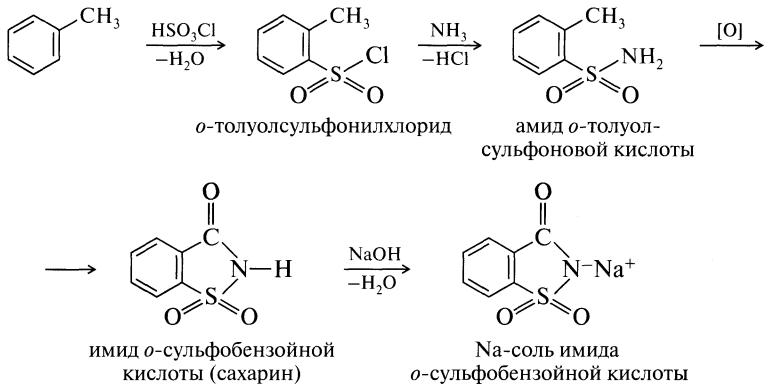
11—12. В последние годы активно ведутся исследования реакции региоселективного алкилирования толуола в *п*-ксилол и *п*-этилтолуол.

Ксилолы применяют как растворители лаков, красок, мастик и др. Используют в синтезе красителей. *Пара*-ксилол применяется как сырье для синтеза терефталевой кислоты — полупродукта для получения полиэтилентерефталата.

13. Сульфированием толуола концентрированной серной кислотой при 170 °С получают *п*-толуолсульфокислоту, которая применяется в производстве *п*-крезола, азокрасителей, лаков, замазок, стойких к кислотам и щелочам, а также в качестве кислотного катализатора в органическом синтезе. Сульфирование толуола олеумом приводит к образованию 2,4-толуолдисульфокислоты, которая используется в производстве красителей.

14. Алкилированием толуола бензилхлоридом получают армотерм (смесь изомеров дибензилтолуолов) — высокотемпературный теплоноситель.

15. Из толуола получают сахарин по следующей схеме:



Амид *о*-толуолсульфоновой кислоты при электрохимическом окислении раствором хромовой кислоты образует имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин). Сахарин в виде натриевой соли применяют в качестве подсластителя диетических пищевых продуктов; он в 600 раз слаще сахара и в неизмененном виде выводится из организма с мочой.

16. Гидрированием толуола на платиновых катализаторах получают метилциклогексан.

ГЛАВА 16
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ КОЛЬЦАМИ. ПОЛИФЕНИЛАЛКАНЫ

16.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

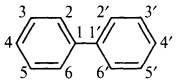
Многоядерные арены подразделяют на две большие группы соединений:

- ареновые углеводороды с *изолированными* бензольными кольцами;
- ареновые углеводороды с *конденсированными* бензольными кольцами.

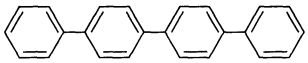
Многоядерные ареновые углеводороды с изолированными бензольными кольцами в свою очередь подразделяются на:

- углеводороды, в которых бензольные кольца связаны непосредственно друг с другом;
- углеводороды, в которых бензольные кольца связаны друг с другом через атом углерода или цепь углеродных атомов.

Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью в зависимости от числа колец, называют *ди-*, *тер-*, *кватер-*, *квинтифенилами* и т. д., например:

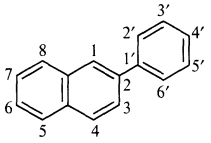


дифенил

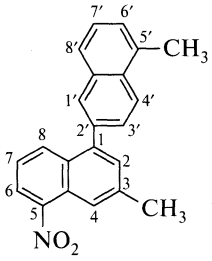


п-кватерфенил

Если между собой связаны различные циклические системы, то в качестве основы выбирают циклическую систему с наибольшим числом колец, а остальные ядра рассматриваются как заместители:

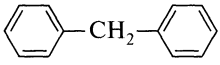


2-фенилнафталин

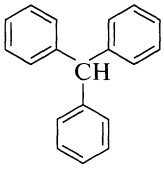


3,5′-диметил-5-нитро-1,2′-динафтил

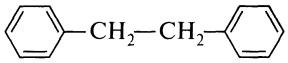
Ди- и *полиарилалканы* называют как арилзамещенные углеводороды:



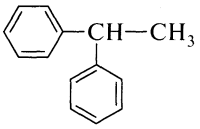
дифенилметан



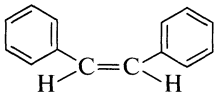
трифенилметан



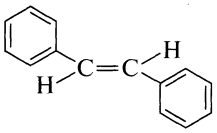
1,2-дифенилэтан (дибензил)



1,1-дифенилэтан (метилдифенилметан)



цис-1,2-дифенилэтилен (*цис*-стильбен)



транс-1,2-дифенилэтилен (*транс*-стильбен)

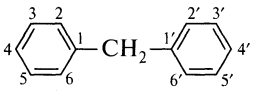
Как и для производных бензола, для многоядерных углеводородов с изолированными кольцами характерна структурная изомерия положения заместителей в бензольных кольцах. Однако число изомеров возрастает из-за возможности расположения заместителей у разных атомов углерода разных бензольных колец.

У производных дифенила, в связи с возможностью заторможенного вращения колец вокруг простой связи между ними и, следовательно, разного расположения колец в пространстве, наряду со структурной изомерией становится возможным появление поворотной изомерии (атропоизомерия).

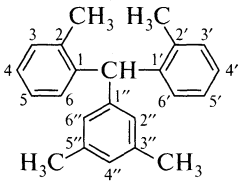
Для полифенилалканов характерны все виды изомерии предельных углеводородов и бензола. Фенильные радикалы, вследствие того что они связаны с sp^3-гибридизованным атомом углерода, не лежат в одной плоскости. Вместе с тем вращение бензольных колец вокруг С—С-связей заторможено из-за их относительно больших размеров. Трифенилметан имеет форму пропеллера.

Среди полифенилалканов наибольшее практическое и теоретическое значение имеют *ди-*, *три-*, *тетрафенилметаны*, *гексафенилэтан* и их производные.

В основе названия этой группы соединений в соответствии с правилами IUPAC лежит название линейного углеводорода. Для обозначения положения заместителей в бензольных кольцах ди- и трифенилметанов используются цифры без штрихов, с одним и двумя штрихами или приставки *о-*, *м-*, *п-*, без, с одним и двумя штрихами:



дифенилметан



2,2′,3″,5″-тетраметилтрифенилметан

Дифенилметильный радикал $(C_6H_5)_2CH$ — имеет тривиальное название *бензгидрил*, трифенилметильный радикал $(C_6H_5)_3C$ — носит название *тритил*.

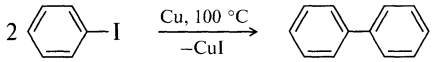
16.2. Способы получения

Дифенил и его производные. В промышленности дифенил получают из каменноугольной смолы или дегидрированием бензола при 700—800 °С в присутствии катализаторов (Fe, Bi и др.).

Термическая дегидроконденсация бензола. При температуре 700—800 °С бензол димеризуется с образованием дифенила:

$$2C_6H_6 \xrightarrow[-H_2]{\text{кат, } 300—800\ ^\circ C} C_6H_5—C_6H_5$$

Реакция Ульмана. При нагревании галогенбензолов или арилтиоцианатов в присутствии порошка меди образуются диарилы:

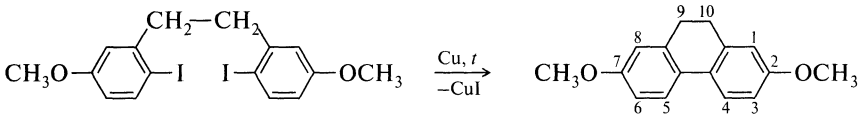


иодбензол дифенил, 95%

Предполагают, что реакция протекает по свободнорадикальному механизму.

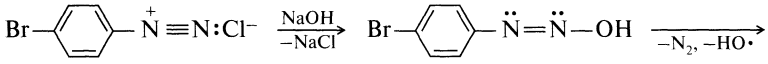
Реакционная способность арилгалогенидов уменьшается в ряду: ArI > > ArBr > ArCl. Наличие электронодонорных заместителей в *орто*- или *пара*-положениях к атому галогена ускоряет реакцию.

Внутримолекулярная конденсация по Ульману приводит к образованию нового цикла, например:

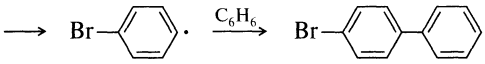


1,2-(2,2′-дииод-5,5′-диметоксидифенил)этан 2,7-диметокси-9,10-дигидрофенантрен

Реакции солей диазония в щелочной среде с бензолом. Реакция Гомберга—Бахмана. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму:



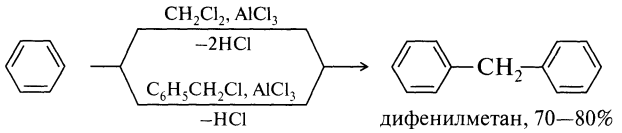
п-бромфенилдиазонийхлорид *п*-бромфенилдиазогидрат



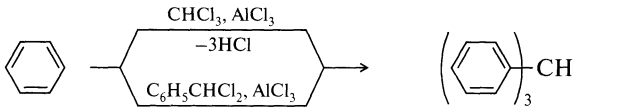
4-бромдифенил, 35%

Несмотря на небольшой выход конечного продукта, реакция имеет большое значение для получения несимметричных диарилов.

Полифенилалканы. Ди- и полиарилметаны легко получаются по реакции Фриделя—Крафтса из ароматических соединений и полигалогенметанов или из ароматических соединений и галогенарилметанов:

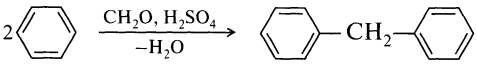


дифенилметан, 70—80%

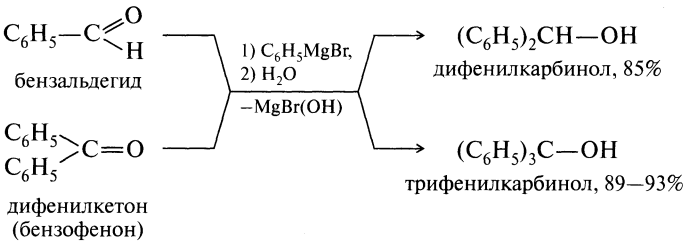


трифенилметан, 70—80%

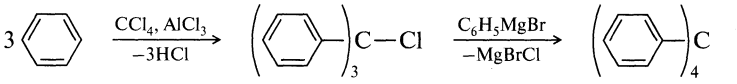
Ди- и полиарилметаны образуются в реакциях конденсации карбонильных соединений с ароматическими углеводородами или их производными:



Ди- и трифенилкарбинолы образуются с достаточно большим выходом при взаимодействии фенилмагнийбромида с бензальдегидом или бензофеноном:



Тетрафенилметан можно получить двухстадийным способом:



трифенилхлорметан тетрафенилметан

Выход на второй стадии незначительный.

16.3. Физические свойства

Дифенил и его гомологи, а также многие производные являются кристаллическими веществами со слабым своеобразным запахом (табл. 16.1).

Полифенилметаны и их производные — кристаллические вещества. Дифенилметан обладает запахом апельсинов. Трифенилметан с бензолом дает кристаллическое молекулярное соединение, имеющее т. пл. 78 °С.

Таблица 16.1. **Физические свойства многоядерных аренов с изолированными кольцами**

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Дифенил		71	255	$0{,}9893^{75}$	1,475
о-Терфенил		58	332	—	—
м-Терфенил		89	365	—	—
п-Терфенил		214	374	—	—
Дифенилметан (дитан)	$-CH_2-$	25	264	1,0060	1,5753
Трифенилметан (тритан)	C, H	94	359	$1{,}014^{99}$	$1{,}5839^{99}$

16.4. Спектральные методы идентификации

Спектральные характеристики дифенила и его производных очень близки характеристикам соответствующих производных бензола и отличаются смещением сигналов из-за взаимного влияния бензольных колец (сравните рис. 15.2 с рис. 16.1, рис. 15.8 с рис. 16.2 и рис. 15.9 с рис. 16.3).

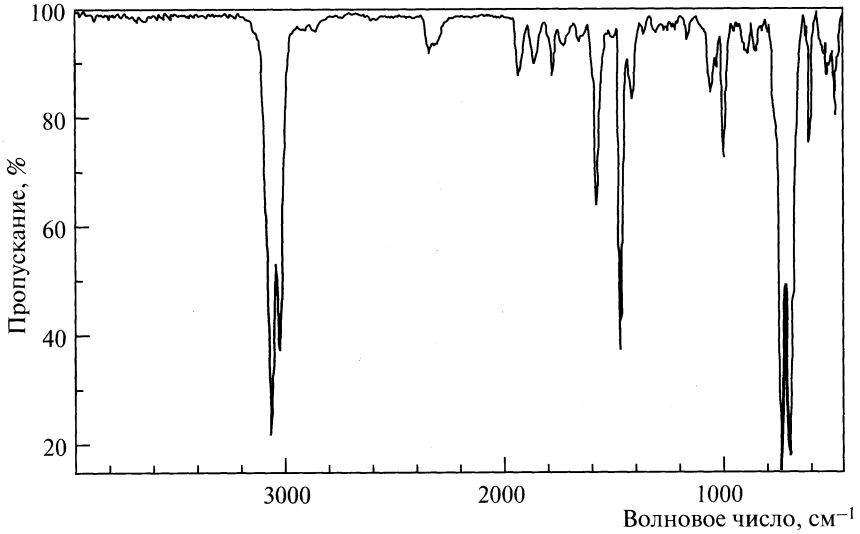


Рис. 16.1. ИК-спектр дифенила

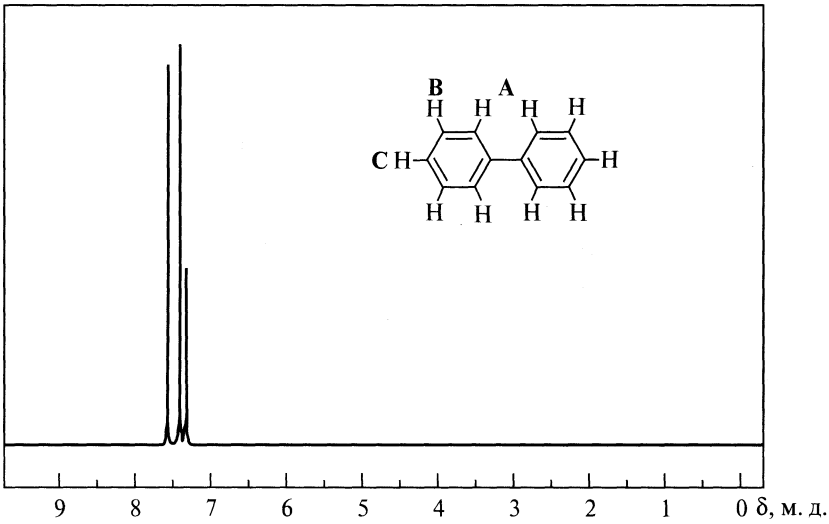


Рис. 16.2. ПМР-спектр дифенила:
A – 7,59 м. д.; **B** – 7,44 м. д.; **C** – 7,35 м. д.

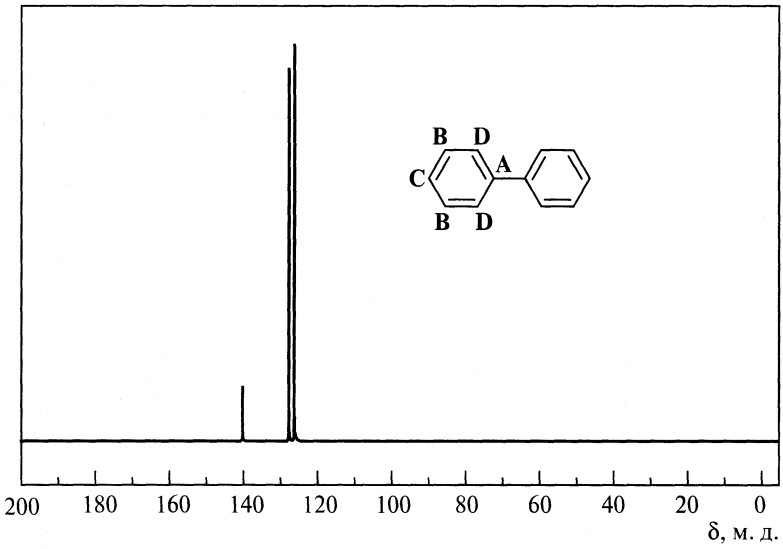


Рис. 16.3. ЯМР ^{13}C-спектр дифенила:
A — 140,83 м. д.; **B** — 128,35 м. д.; **C** — 126,85 м. д.; **D** — 126,78 м. д.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектре дифенилметана (рис. 16.4) и его производных, как и в бензоле, наблюдается несколько групп характеристических полос поглощения: группа полос валентных колебаний связей C—H(ν_{C-H}) в области 3050—3000 см$^{-1}$ средней интенсивности на фоне интенсивных полос

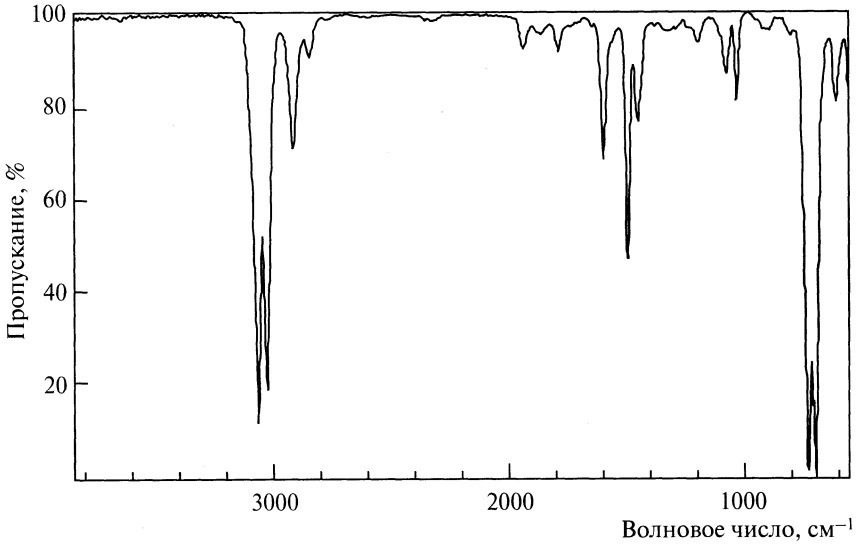


Рис. 16.4. ИК-спектр дифенилметана

колебаний алифатических связей С—Н; полосы скелетных колебаний ароматических связей С—С в области 1600—1500 см$^{-1}$; интенсивные полосы деформационных колебаний связей С—Н в области 900—650 см$^{-1}$.

ЯМР-спектроскопия. В спектрах ПМР дифенилметана (рис. 16.5) сигналы атомов водорода бензольных колец, благодаря дезэкранированию, сдвига-

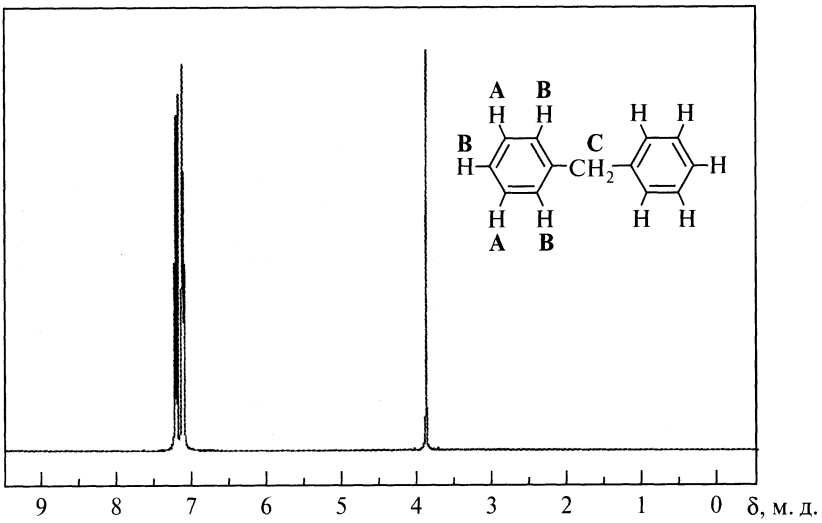


Рис. 16.5. ПМР-спектр дифенилметана:
А — 7,24 м. д.; **В** — 7,15 м. д.; **С** — 3,93 м. д.

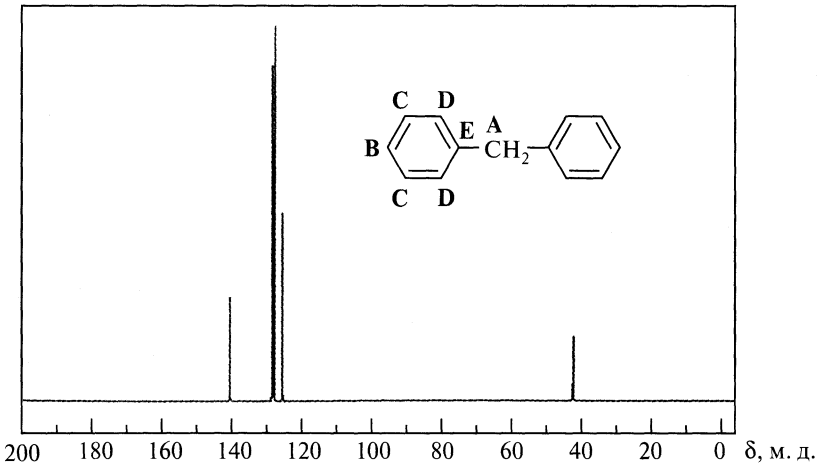


Рис. 16.6. ЯМР ^{13}С-спектр дифенилметана:
A — 41,91 м. д.; **B** — 126,02 м. д.; **C** — 128,40 м. д.; **D** — 128,90 м. д.; **E** — 141,06 м. д.

ются в область слабых полей по сравнению с алифатическими углеводородами и располагаются вблизи 7,2 м. д.

На рис. 16.6 показан ЯМР ^{13}С-спектр дифенилметана.

16.5. Электронное и пространственное строение

Дифенил. Молекулярная структура дифенила и его производных определяется двумя внутримолекулярными факторами:

- взаимодействием π-орбиталей соседних бензольных колец, которое способствует расположению бензольных колец в одной плоскости;
- отталкиванием атомов водорода (или заместителей), находящихся в *o*,*o*′-положениях, которое выводит бензольные кольца из одной плоскости.

Вследствие этого пространственная структура дифенила зависит от фазового состояния: она *неплоская* в газовой фазе и *плоская* в твердой.

Электронное строение дифенилов подобно строению бензола и отличается лишь взаимным влиянием сопряженных бензольных колец, а при наличии заместителей в *o*,*o*′-положениях — степенью их π-связывания.

О степени взаимодействия π-электронных облаков молекулы дифенила свидетельствует уменьшенное расстояние между бензольными кольцами: 0,148 нм вместо 0,154 нм.

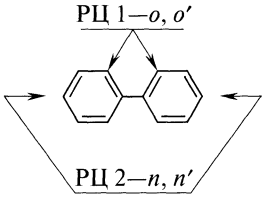
Молекула дифенила имеет более сопряженную систему, чем бензол, поэтому электронодонорные свойства молекулы выражены более ярко и, как следствие, его *энергия ионизации* меньше, чем бензола, и равна 8,34 эВ.

Полифенилалканы. В отличие от дифенила, бензольные кольца в молекулах полифенилалканов разделены одним или несколькими атомами углерода, которые находятся в sp^3-гибридизованном состоянии и, следовательно, не вступают в сопряжение. Вместе с тем фенильные радикалы оказывают значительное влияние на свойства тех атомов и атомных группировок, которые находятся в α-положении.

В молекуле гексафенилэтана имеются две объемные группировки, отталкивающие друг друга так сильно, что длина связи С—С увеличивается от 0,154 до 0,158 нм.

16.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

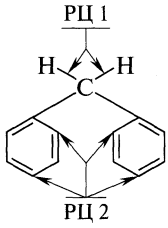
Дифенил. Для дифенила и его производных характерной реакцией, как и для бензола, будет реакция *электрофильного замещения.* При этом его реакционная способность должна быть несколько выше, чем у бензола. σ^{+}_{n-}-Константа Гаммета для фенильного радикала составляет –0,18, а $\sigma^{+}_{м-}$ равна +0,11. Отсюда следует ожидать электрофильной атаки преимущественно по *пара*-положению:

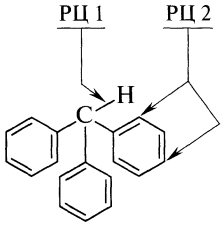


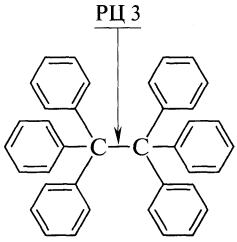
где РЦ 1, РЦ 2 — нуклеофильные реакционные центры дифенила.

Полифенилалканы. В алкилбензолах с одним бензольным кольцом насыщенные алкилы создают суммарную повышенную σ-электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Поэтому алкилбензолы взаимодействуют с электрофильными реагентами намного легче, чем бензол. В таких алкилбензолах, как дифенилметан или трифенилметан, действие +*I*- и +*K*-эффектов алкильной группы распространяется на несколько бензольных колец, что должно привести, с одной стороны, к снижению чувствительности ароматического кольца (РЦ 2 — *о*- и *п*-положения бензольного кольца) к электрофильной атаке, с другой — потере электронной плотности СН-группой. Под влиянием бензольных колец связь С—Н поляризуется, что должно привести к усилению С—Н-кислотности дифенилметана и особенно трифенилметана (РЦ 1). Повышенную С—Н-кислотность ди- и трифенилметана необходимо связывать и с повышенной устойчивостью образующегося при диссоциации карбаниона. Влияние ароматических колец скажется и на устойчивости карбокатионов, радикалов.

Вследствие значительного снижения энергии диссоциации связи С—С в гексафенилэтане следует ожидать повышенной реакционной способности связи С—С (РЦ 3):







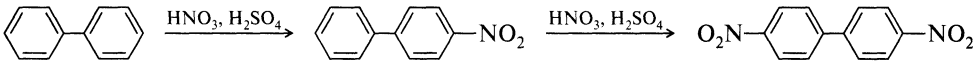
16.7. Химические свойства

Дифенил. Химические свойства дифенила и его производных очень похожи на свойства бензола.

Дифенил, как и бензол, вступает в реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования по Фриделю—Крафтсу, ацилирования по Фриделю—Крафтсу, формилирования по Гаттерману, Гаттерману—Коху, хлорметилирования, гидроксилирования, азосочетания, окисления, восстановления и другие реакции с электрофильными реагентами.

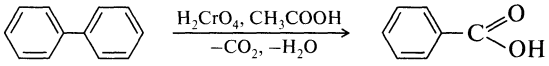
Дифенил вступает в реакции с электрофильными реагентами значительно легче бензола, например, его можно ацилировать в среде бензола ацетилхлоридом. Очевидно, это обусловлено большей, чем в бензоле, стабилизацией образующихся σ-комплексов за счет сопряжения со вторым бензольным кольцом.

Реакции электрофильного замещения протекают преимущественно по положениям 4 и 4′:



дифенил 4-нитродифенил 4,4′-динитродифенил

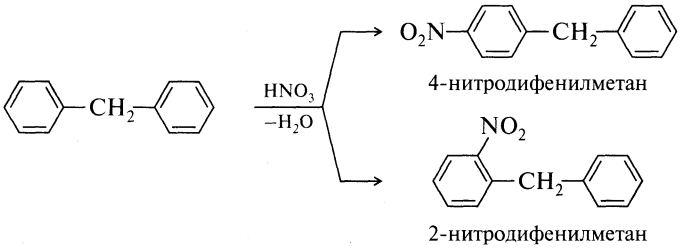
Как и бензол, дифенил очень трудно вступает в реакции восстановления и окисления. Хромовой кислотой в среде уксусной кислоты он окисляется до бензойной кислоты:



бензойная кислота

Полифенилалканы. Полифенилметаны и их производные проявляют все обычные свойства ароматических соединений: они вступают во все реакции, характерные для ароматических соединений. Специфическим их свойством является высокая подвижность водородных атомов (или других атомов), находящихся между бензольными кольцами, что связано с повышенной устойчивостью возникающих в ходе реакций интермедиатов: карбанионов, карбокатионов, радикалов.

Реакции ароматических колец. В отличие от дифенила, дифенилметан содержит полностью изолированные от взаимного влияния фенильные радикалы. По своим свойствам и реакционной способности дифенилметан напоминает толуол. Он легко вступает в реакции электрофильного замещения с образованием смеси, состоящей из 2- и 4-замещенных производных:

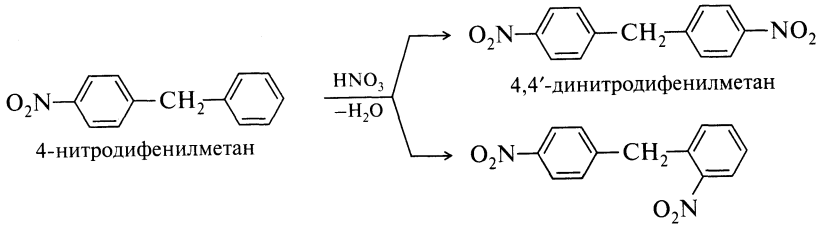


4-нитродифенилметан

2-нитродифенилметан

И если для дифенилметана электрофильное замещение осуществляется *в основном*, то для трифенилметана *исключительно* в *пара*-положение к метиленовой или метиновой группе. Такая ориентация при электрофильном замещении является следствием экранирования *орто*-положения соседними бензольными кольцами.

Дальнейшее нитрование мононитропроизводных дифенилметана приводит к получению динитропроизводных; при этом вторая нитрогруппа вступает в 2′- и 4′-положения незамещенного кольца:



Это же правило справедливо для дифенила и полифенилалканов, которые замещаются предпочтительно в *орто*- и *пара*-положения кольца, не содержащего нитро- или другой *мета*-ориентирующей группы (см. также химические превращения нафталина).

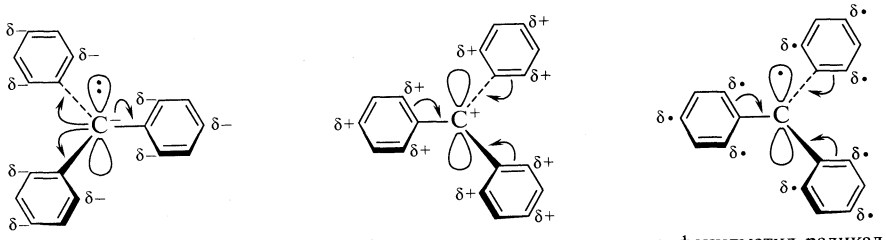
Химические превращения с участием α-звена. Специфическим свойством α,α-ди- и особенно α,α,α-триарилалканов является высокая подвижность атомов водорода («метановых») или любых других атомов и атомных групп, связанных с α-звеном, их необычной легкости гомолитического и гетеролитического разрыва связей C—H, C—Cl, C—OH с образованием стабильных свободных радикалов, карбанионов и карбокатионов:

$$2(C_6H_5)_3C{-}Cl \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn} 2(C_6H_5)_3\dot{C}$$

$$(C_6H_5)_3C{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} (C_6H_5)_3\overset{+}{C}$$

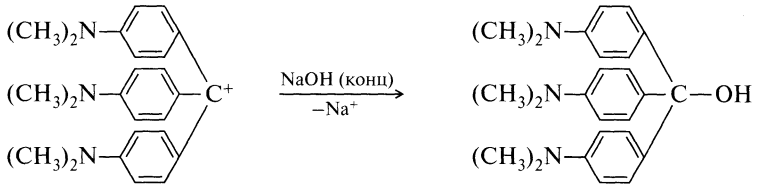
$$(C_6H_5)_3C{-}H \xrightarrow[-C_4H_{10}]{C_4H_9Li} (C_6H_5)_3C^-Li^+$$

Эти, нижеперечисленные и ряд других реакций, протекающих с участием трифенилметана и его производных, связаны с образованием и химическими превращениями весьма стабильных *карбаниона, карбокатиона и радикала:*



трифенилметил-анион трифенилметил-катион трифенилметил-радикал

Трифенилметильный анион, карбокатион и радикал — окрашенные соединения. Устойчивость трифенилметил-аниона, катиона и радикала определяется, наряду с выше отмеченным фактом, снижением энергии диссоциации связи и участием π-электронной системы трех бензольных колец в стабилизации интермедиатов. И если трифенилметил-анион может дополнительно стабилизироваться электроноакцепторными заместителями, то карбокатион — электронодонорными. Так, три(*п*-диметиламинофенил)хлорметан образует катион, который обладает повышенной устойчивостью даже в водной среде. Только в концентрированной щелочи он медленно обесцвечивается, превращаясь в бесцветный три(*п*-диметиламинофенил)карбинол:



три(*п*-диметиламинофенил)-метил-катион (фиолетовый) — три(*п*-диметиламинофенил)-карбинол (бесцветный)

Устойчивость трифенилметильного радикала в меньшей степени зависит от электронных эффектов заместителей и в большей — от стерических эффектов. Наибольшее влияние на устойчивость трифенильного радикала будут оказывать заместители в *орто*-положениях бензольных колец.

Кислотные свойства. В трифенилметане водород сравнительно легко протонизируется, а при действии таких сильных оснований, как $NaNH_2$ или CH_3Na (или C_4H_9Li) замещается на металл:

$$(C_6H_5)_3CH + \bar{N}H_2Na^+ \longrightarrow (C_6H_5)_3\bar{C}Na^+ + NH_3$$

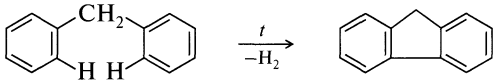
трифенилметан — амид натрия — трифенилметанид натрия (тритилнатрий, красный)

Образование трифенилметанида натрия происходит при действии металлического натрия на эфирный раствор трифенилметана; три-*п*-нитротрифенилметан образует соответствующее натриевое производное уже при действии спиртового раствора щелочи. Спиртовый раствор три-*п*-нитротрифенилметанида натрия окрашен в интенсивный синий цвет. Легкость, с которой протекает разрыв связи в сравнительно мягких условиях, может рассматриваться как свидетельство того, что водород в трифенилметане является необычно кислым и что его кислотность значительно повышается под влиянием электроноакцепторных свойств нитрогруппы.

В ряду фенилзамещенных производных метана легкость раскрытия связи С—Н возрастает от метана к трифенилметану:

Соединение	CH_4 метан	$C_6H_5CH_3$ толуол	$(C_6H_5)_2CH_2$ дифенилметан	$(C_6H_5)_3CH$ трифенилметан
Энергия диссоциации связи С—Н, кДж/моль	435,4	355,6	—	314,5
pK_a	~40	35	33	31,5

Внутримолекулярная конденсация. Большое практическое значение имеет реакция конденсации дифенилметана, которая протекает при его пропускании через раскаленные трубки:



флуорен

Аналогичными конденсационными процессами, по-видимому, можно объяснить наличие флуорена в каменноугольной смоле.

Окисление. При действии окислителей дифенилметан превращается в дифенилкетон, а трифенилметан — в трифенилкарбинол:

$$(C_6H_5)_2CH_2 \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_2C{=}O$$

дифенилкетон (бензофенон)

$$(C_6H_5)_3C{-}H \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_3C{-}OH$$

трифенилкарбинол

Галогенирование. Ди- и трифенилметаны при нагревании с PCl_5 или с бромом при температурах выше 150 °C вступают в реакции с образованием ди- и трифенилхлор- и трифенилбромметанов соответственно:

$$(C_6H_5)_2CH_2 \xrightarrow[-PCl_3,\ -HCl]{PCl_5,\ t} (C_6H_5)_2CH{-}Cl$$

дифенилхлорметан

$$(C_6H_5)_3CH \xrightarrow[-HBr]{Br_2,\ t} (C_6H_5)_3C{-}Br$$

трифенилбромметан

В жидком SO_2 трифенилгалогенметаны образуют трифенилметильный катион:

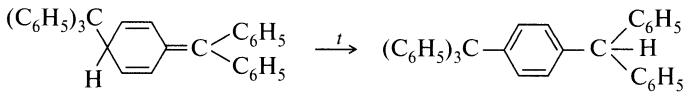
$$(C_6H_5)_3C{-}Cl \xrightleftharpoons{SO_2} (C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$$

Димеризация. При действии цинка, серебра, меди или ртути (М. Гомберг, 1900) на трифенилхлорметан образуется продукт димеризации трифенилметильного радикала. Вначале предполагалось, что им является гексафенилэтан:

$$2(C_6H_5)_3C{-}Cl \xrightarrow[-ZnCl_2]{Zn} (C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3$$

гексафенилэтан

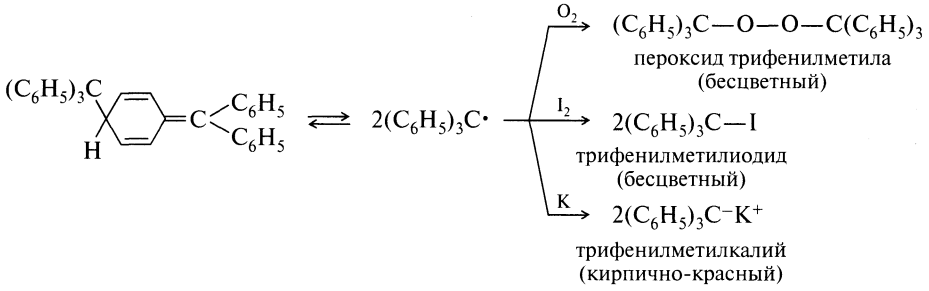
Однако установлено, что димер имеет совершенно другое строение, которое может быть подтверждено превращением его при нагревании в 4-дифенилметилтетрафенилметан (А. Е. Чичибабин):



1-дифенилметилен-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиен, т. пл. 145 °С

4-дифенилметилтетрафенилметан (4-бензгидрилтетрафенилметан), т. пл. 237 °С

1-Дифенилметилен-4-трифенилметил-2,5-циклогексадиен — бесцветное кристаллическое соединение, однако растворы его легко взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя пероксид трифенилметила, он обесцвечивает раствор иода с образованием трифенилметилиодида и реагирует с щелочными металлами, образуя кирпично-красные соли:

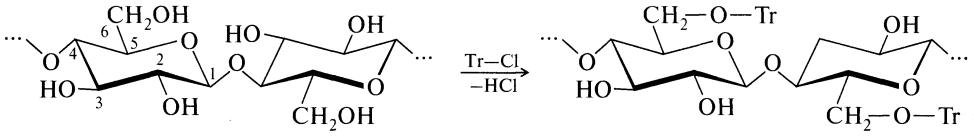


пероксид трифенилметила (бесцветный)

трифенилметилиодид (бесцветный)

трифенилметилкалий (кирпично-красный)

Реакции замещения. В ряду ди- и трифенилзамещенных галогенопроизводных замещение с участием галогена легко протекает с различными нуклеофилами (реакция S_N1). В этом качестве трифенилхлорметан нашел применение в исследовательской практике для защиты и количественного определения первичных гидроксильных групп в углеводах, и в частности, в целлюлозе:



Вследствие значительного объема трифенильного радикала (Tr) взаимодействие проходит по наиболее доступным гидроксильным группам — первичным. Вторичные гидроксильные группы у 2-го и 3-го атомов углерода глюкопиранозного цикла макромолекулы целлюлозы не тритилируются.

Тритиловые эфиры устойчивы в щелочной и нейтральной средах, но легко расщепляются протонными кислотами с регенерацией первичной спиртовой группы:

тритиловый эфир

оксониевый катион

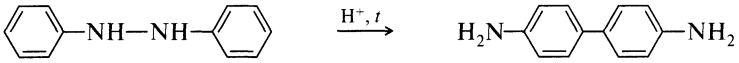
первичный спирт

трифенилкарбинол

16.8. Отдельные представители. Применение

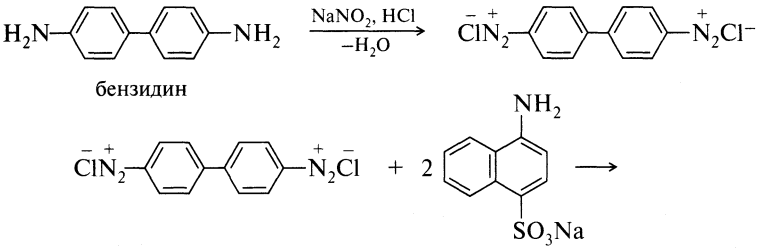
Дифенил широко применяется в качестве теплоносителя для обогревания химических реакторов и других энергетических установок.

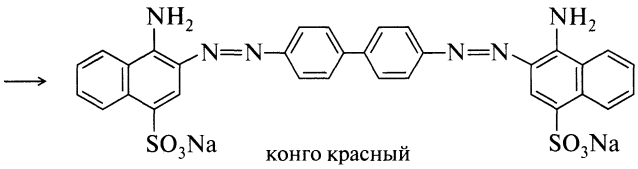
Одним из производных дифенила, который широко используется в химической промышленности, является бензидин. Обычно его получают восстановлением нитробензола до гидразобензола и изомеризацией последнего. Изомеризация гидразобензола, осуществляемая под влиянием кислот, называется *бензидиновой перегруппировкой*:



N,N'-дифенилгидразин (гидразобензол) 4,4'-диаминодифенил (бензидин)

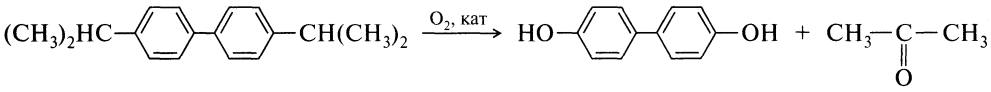
Реакция открыта Н. Н. Зининым (1845) и широко применяется в органическом синтезе для производства азокрасителей и мягчителей для резин. Известный краситель и индикатор *конго красный* образуется в реакции азосочетания диазотированного бензидина с нафтионатом натрия:





Бензидин канцерогенен. По этой причине масштабы его производства сократились, а в ряде стран применение бензидина запрещено.

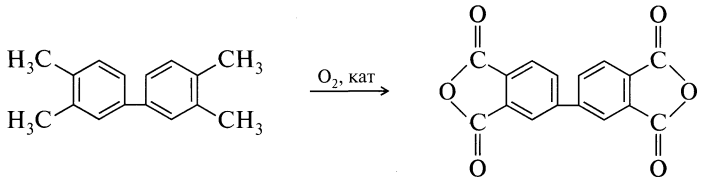
Окислением 4,4'-диизопропилдифенила получают 4,4'-дигидроксидифенил (см. реакцию Сергеева—Кружалова—Удриса):



4,4'-диизопропилдифенил 4,4'-дигидроксидифенил ацетон

4,4'-Дигидроксидифенил используют для получения жидкокристаллических полимеров и термостабильных смол.

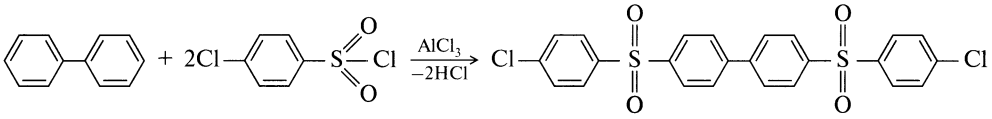
При парофазном каталитическом окислении 3,3',4,4'-тетраметилдифенила получают соответствующий ангидрид:



3,3′,4,4′-тетраметилдифенил ангидрид 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты

Полученный ангидрид используется для производства термопрочных полиимидных смол.

Взаимодействием дифенила с 4-хлорбензолсульфонилхлоридом при 150 °С в присутствии $AlCl_3$ получают 4,4′-*бис*(хлорбензолсульфонил)дифенил:



дифенил 4-хлорбензолсульфонилхлорид 4,4′-*бис*(хлорбензолсульфонил)дифенил, 74%

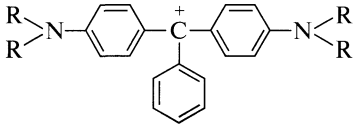
Полученный дисульфон используется для получения термостабильных поли(арилэфиросульфонов) с температурой стеклования более 260 °С.

Гидрированием дифенила можно получать циклогексилбензол, производные которого являются перспективными мономерами для производства термостойких полимеров, жидкокристаллических композиций, биологически активных веществ.

Дифенилметан применяется для промышленного производства бензофенона, а также в парфюмерной и лакокрасочной промышленности в качестве отдушки мыла и как растворитель. Некоторые его производные, например 2,2′-дигидрокси-5,5′-дихлордифенилметан, являются активными инсектицидами, 4,4′-диизоцианатодифенилметан широко применяется для производства полиуретанов.

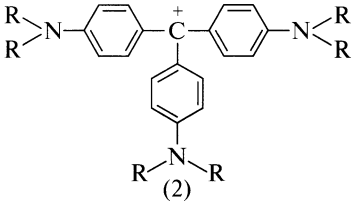
1,2-Дифенилэтан при дегидрировании превращается в стильбен, применяющийся в производстве оптических отбеливателей.

Трифенилметан применяют как стабилизатор полимеров и топлив, а его производные — при получении *трифенилметановых красителей*. Красители трифенилметанового ряда получают из прозводных трифенилметана, содержащих в бензольных кольцах NH_2- или OH-группы. Наиболее известные красители этого класса органических соединений — соединения общей формулы (1) и (2), где R может быть водородом, алкилом, бензилом или фенилом:



(1)

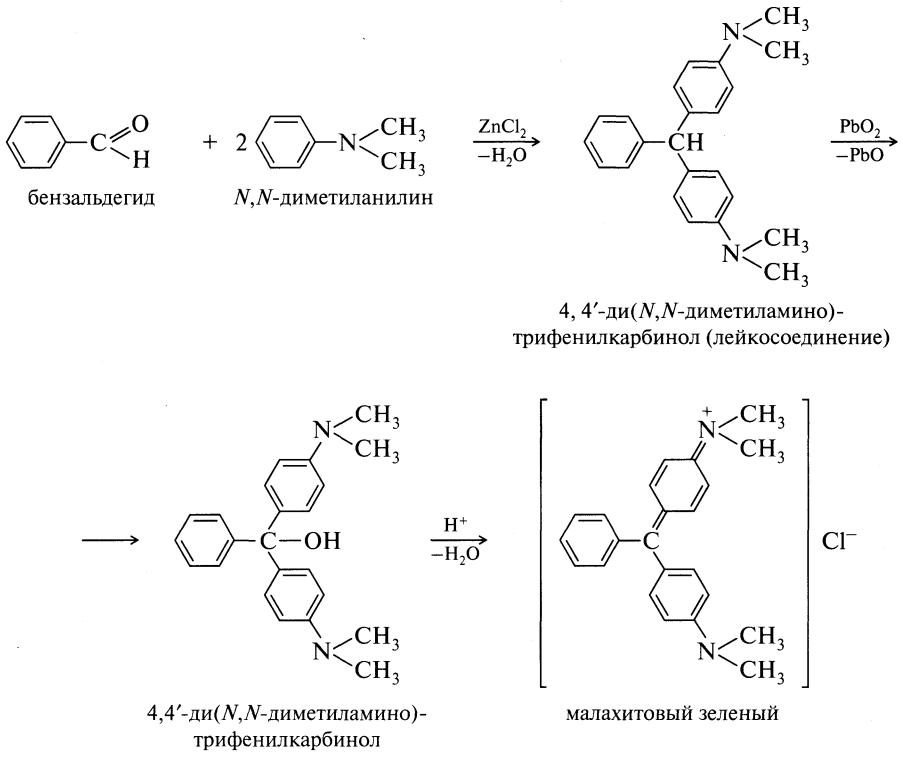
$R = CH_3$ — малахитовый зеленый
$R = C_2H_5$ — бриллиантовый зеленый
R = H — фиолетовый Дёбнера



(2)

R = H — парафуксин (красный)
$R = CH_3$ — кристаллический фиолетовый
$R = C_6H_5$ — анилиновый синий

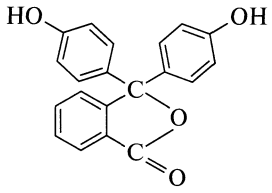
Малахитовый зеленый получают по схеме:



Образующиеся в этой реакции аминотрифенилметаны — бесцветные вещества, их называют *лейкосоединениями* (от греч. *leukos* — бесцветный). При окислении они образуют карбинол, который после обработки даже разбавленной кислотой превращается в окрашенную соль.

Аминогруппы трифенилметанового красителя (катиона) играют решающую роль как в устойчивости катиона, так и в его светопоглощении. Такие группы называются *ауксохромами*.

Фенолфталеин широко применяется в аналитической практике как кислотно-основный индикатор. Его получают при взаимодействии фталевого ангидрида с фенолом (см. 22.7).



фенолфталеин (4,4′-дигидроксифталофенон, 3,3-*бис*(4-гидроксифенил)фталид)

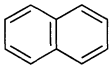
ГЛАВА 17
МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ КОЛЬЦАМИ

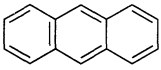
17.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

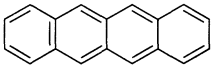
К конденсированным ароматическим соединениям относят такие, в которых два или несколько колец связаны друг с другом общими атомами углерода.

В зависимости от порядка соединения колец их подразделяют на линейные, ангулярные и перициклические:

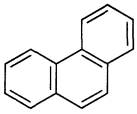
линейные

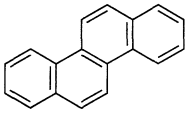

нафталин

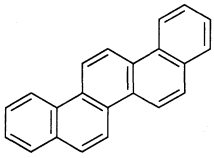

антрацен


тетрацен (нафтацен)

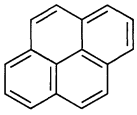
ангулярные

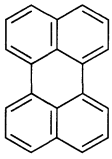

фенантрен

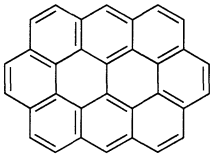

хризен


пицен

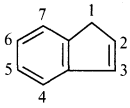
перициклические


пирен

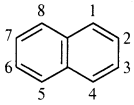

перилен


овален

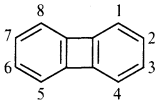
Существует перечень конденсированных полициклических углеводородов, тривиальные названия которых разрешены правилами IUPAC для построения названия более сложных соединений методом конденсирования. Из более чем 30 разрешенных соединений ниже приводится небольшая часть этих соединений:



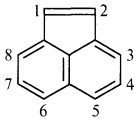
инден



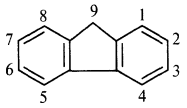
нафталин



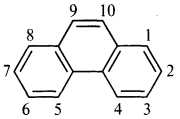
дифенилен



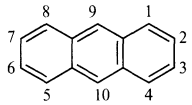
аценафтилен



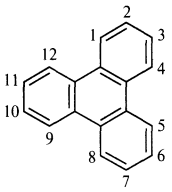
флуорен



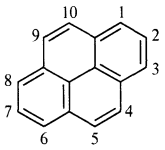
фенантрен



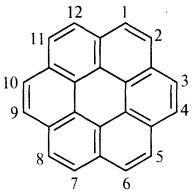
антрацен



трифенилен



пирен



коронен

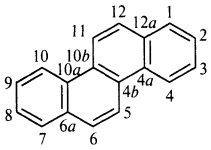
Следует обратить внимание на нумерацию атомов углерода.

Для построения названия поликонденсированных аренов необходимо исходить из следующих основных правил, которые включают общие методы записи формул и нумерацию атомов.

Правило 1. Циклы должны изображаться с двумя вертикальными сторонами (трехчленный цикл — с одной вертикальной стороной).

Правило 2. Независимо от размеров молекулы, как можно больше циклов следует изображать в горизонтальном ряду; оставшиеся циклы размещают по возможности максимально в правой верхней части структурной формулы.

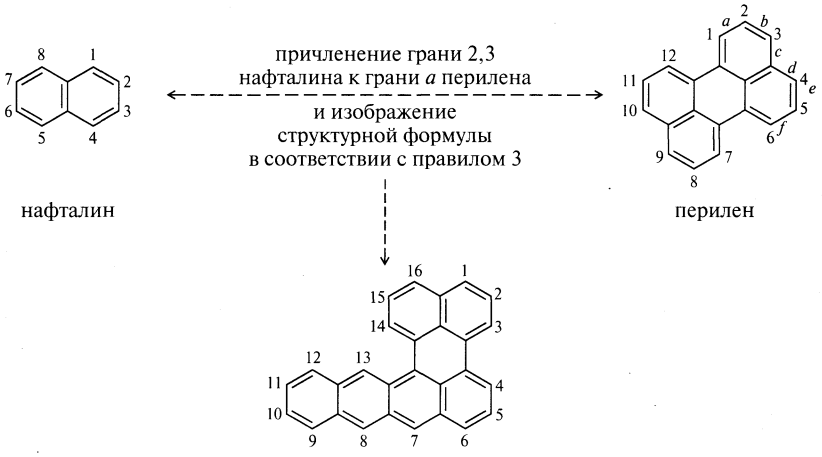
Правило 3. Нумерацию начинают с правого вертикального цикла от первого атома углерода, не участвующего в слиянии с другими циклами, и ведут нумерацию по часовой стрелке по периметру молекулы. Атомы, общие для двух циклов (узловые), получают локанты предыдущего атома с добавлением курсивной буквы латинского алфавита: *a*, *b*, *c* и т. д., как это показано на примере хризена:



хризен

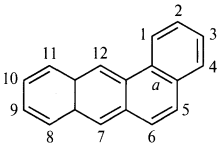
Названия ароматических углеводородов, не включенных в список разрешенных IUPAC, составляют с использованием следующих основных правил.

Правило 4. В выбранной базовой структуре, начиная от связи 1,2, все грани по периметру обозначаются курсивными буквами латинского алфавита: *a*, *b*, *c* и т. д., как это показано на примере перилена. Полное название составляется подстановкой названия причлененной структуры (со связкой «о») перед названием базовой структуры (основы).

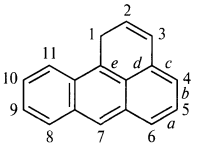


Правило 5. Для бензопроизводных содержимое квадратных скобок сокращено и ограничено лишь указанием грани старшего компонента.

Правило 6. Продукты частичного гидрирования обозначаются префиксом ***гидро***- с умножающейся приставкой; при исчерпывающем гидрировании — префиксом ***пергидро***-:



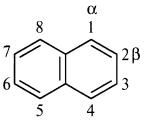
бенз[*a*]антрацен



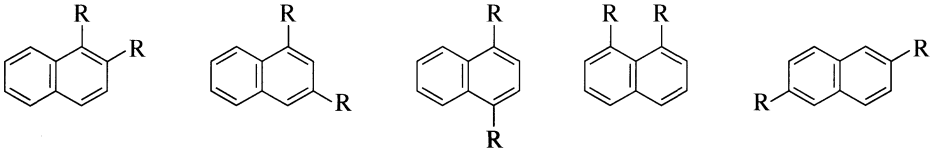
1Н-бенз[*de*]антрацен

Нафталин впервые выделен из продуктов пиролиза каменного угля в 1819 г., т. е. раньше бензола (1825). Состав нафталина определил А. А. Воскресенский, а установили строение Э. Эрленмейер и К. Гребе (1866).

Структурную формулу нафталина можно представить в виде двух конденсированных бензольных ядер. Для обозначения положений заместителей атомы углерода нумеруют, как показано ниже, или используют буквенные обозначения: положение 1 — буквой α, 2 — буквой β:

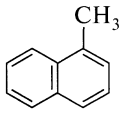


Реже используется расширенная система названий:

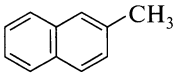


орто- *мета-* *пара-* ***пери-*** *амфи-*

Поскольку α- и β-атомы углерода нафталина неравноценны, в отличие от бензола, монозамещенные производные нафталина могут существовать в виде двух изомеров, как, например, в случае α- и β-метилнафталинов:



α-метилнафталин



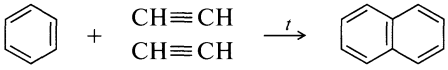
β-метилнафталин

Если в молекуле нафталина присутствуют два одинаковых заместителя, то становится возможным появление 10 изомеров, если два разных заместителя, то 14, и т. д.

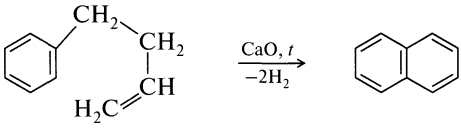
17.2. Способы получения

Основным источником получения нафталина является каменноугольная смола, в которой содержится от 5 до 8,4% (по массе) нафталина. Значительное количество нафталина содержится в смолах, которые образуются при пиролизе бензина и керосина. Из синтетических способов получения нафталина следует отметить следующие.

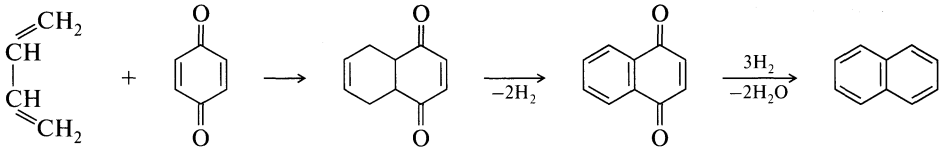
Тримеризация бензола с ацетиленом. При пропускании паров бензола и ацетилена через раскаленные трубки образуется нафталин:



Циклодегидрирование 4-фенилбутена над оксидом кальция. Удобным способом получения нафталина является циклизация производных бензола. Например:

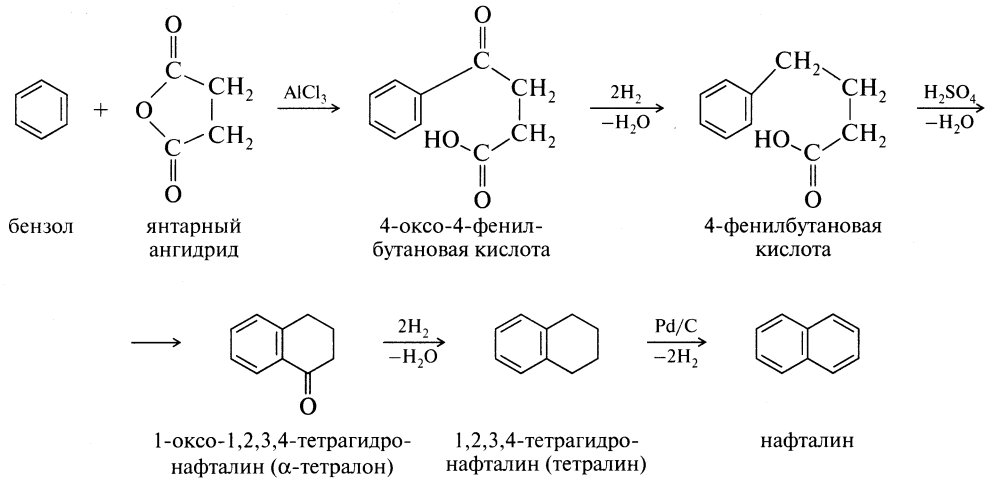


Конденсация бутадиена с хиноном. При конденсации бутадиена-1,3 с *п*-бензохиноном образуется дигидро-1,4-нафтохинон, последующее дегидрирование и восстановление которого приводят к нафталину:



бутадиен-1,3 *п*-бензохинон дигидро-1,4-нафтохинон 1,4-нафтохинон нафталин

Синтез по Хеуорсу. Согласно этому методу бензол ацилируется янтарным ангидридом. Образующаяся при этом γ-оксокарбоновая кислота восстанавливается по Клемменсену до 4-фенилбутановой кислоты, при обработке которой серной или фосфорной кислотой образуется α-тетралон (1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин). Повторное восстановление по Клемменсену дает тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин). При его дегидрировании образуется нафталин:



17.3. Физические свойства

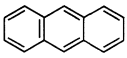
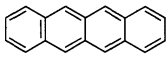
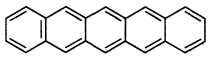
Нафталин — легко возгоняющееся кристаллическое вещество, имеющее т. пл. 80 °С (табл. 17.1). Нафталин и его производные трудно растворимы в воде. Перегоняется с водяным паром; имеет характерный запах.

Таблица 17.1. **Физические свойства многоядерных аренов с конденсированными кольцами**

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Нафталин		80	218	1,0253	$1{,}5898^{85}$
Антрацен		216	340	$1{,}283^{25}$	—
Фенантрен		101	340	—	—
Азулен		99	170	—	—

17.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Электронные спектры поглощения ароматических углеводородов, в которых ароматические кольца сконденсированы линейно, напоминают спектр дифенила и бензола, однако полосы поглощения в них сдвинуты в сторону больших длин волн. В тетрацене (4 кольца) бензольная полоса настолько сдвинута в длинноволновую область, что попадает в видимую часть спектра, и тетрацен имеет желтую окраску, а пентацен окрашен уже в синий цвет. Ниже представлены полосы поглощения линейных полициклических ароматических углеводородов:

Соединение					
	бензол	нафталин	антрацен	тетрацен	пентацен
λ_{max}, нм	255	314	380	480	580
$\lg \varepsilon_{max}$	2,36	2,50	3,90	4,04	4,10

ИК-спектроскопия. ИК-спектры нафталина и его производных подобны спектрам соответствующих производных бензола, но заметно отличаются числом и положением полос из-за взаимного влияния конденсированных бензольных колец (рис. 17.1).

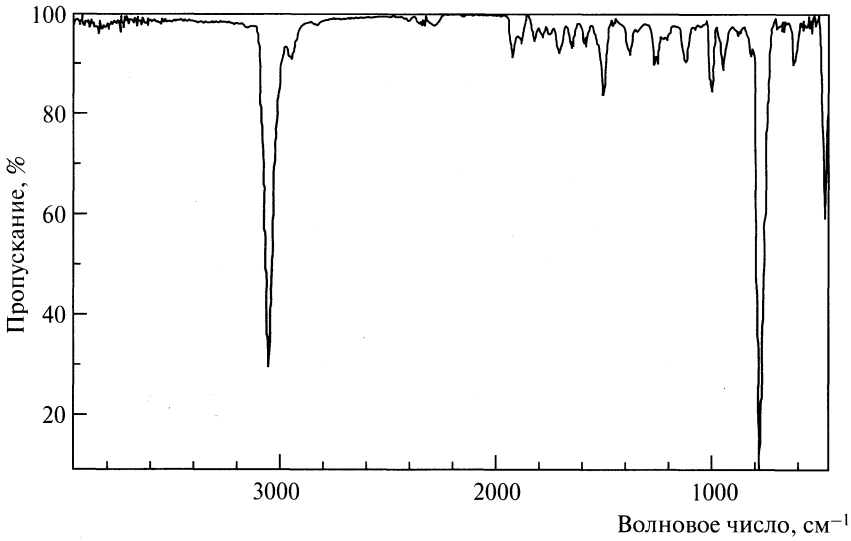
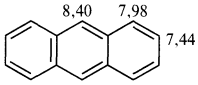
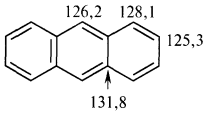


Рис. 17.1. ИК-спектр нафталина

ЯМР-спектроскопия. ЯМР ^{13}C- и ПМР-спектры нафталина представлены на рис. 17.2 и 17.3. Числовые значения химических сдвигов (в м. д.) ядер ^{1}H и ^{13}C в антрацене приведены ниже:

ПМР: 

ЯМР: 

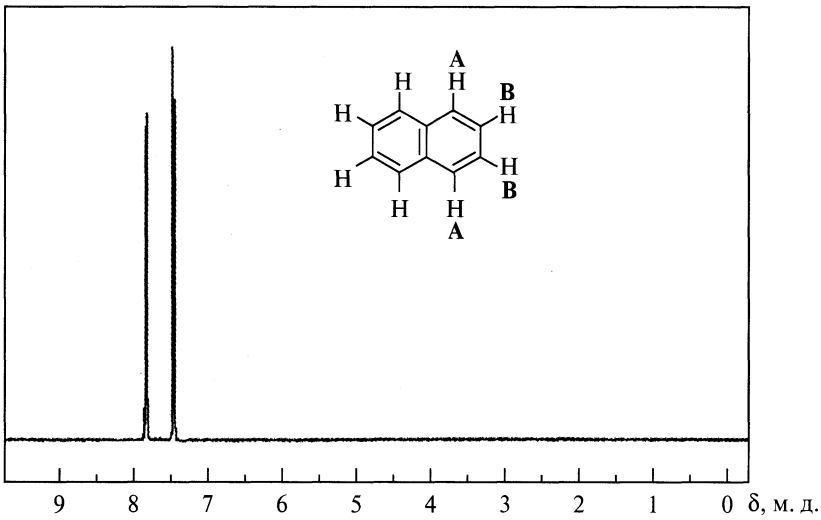


Рис. 17.2. ПМР-спектр нафталина:
A — 7,84 м. д.; **B** — 7,47 м. д.

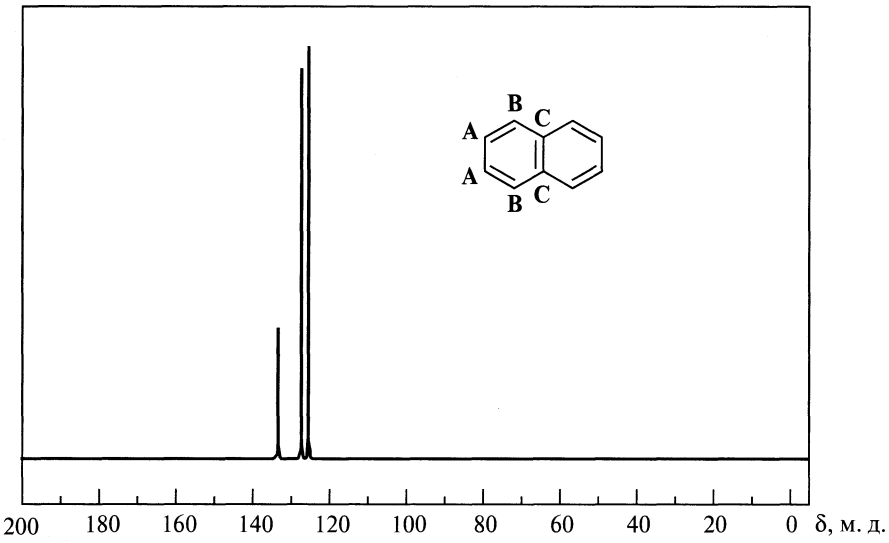
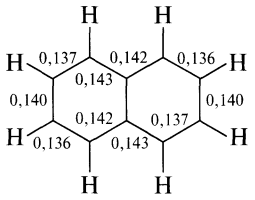


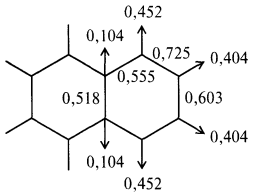
Рис. 17.3. ЯМР ^{13}C-спектр нафталина:
A — 125,75 м. д.; **B** — 127,84 м. д.; **C** — 133,45 м. д.

17.5. Электронное и пространственное строение

Рентгенографически установлено, что десять атомов углерода нафталина расположены в одной плоскости и образуют бициклическую систему. В отличие от бензола, нафталин — несимметричная молекула, длины связей C—C в нафталине неодинаковы (в нм):

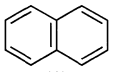


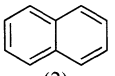
p-Орбитали sp^2-гибридизованных атомов углерода копланарны и перпендикулярны плоскости σ-связей. Таким образом, нафталин представляет собой плоскую циклическую систему с замкнутой π-электронной системой сопряжения. Она включает 10π-электронов и, следовательно, подчиняется правилу Хюккеля [$(4n + 2)$, при $n = 2$] со всеми вытекающими последствиями. Однако ароматический характер нафталина выражен заметно слабее: энергия делокализации равна 255,2 кДж/моль, вместо 301,2 кДж/моль (для двух бензольных колец). Связи в молекуле нафталина неравноценны: связь С1—С2 имеет меньшую длину и больший π-характер, а связь С2—С3 — большую длину и больший σ-характер, что подтверждается и квантово-химическими расчетами. Ниже в формуле нафталина указаны порядок π-связей (цифры у связей) и индексы свободной валентности (стрелки от атомов), которые отражают меру ненасыщенности данного атома:

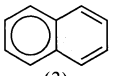


Таким образом, термодинамически молекулярная структура нафталина, как и бензола, весьма выгодна: стерические напряжения в молекуле отсутствуют, а условия формирования делокализованных π-орбиталей в молекуле исключительно благоприятны. Именно поэтому во многих технологических процессах, протекающих в жестких условиях, образуется нафталин и его производные.

Изображение структурной формулы нафталина в рамках традиционной электронной теории и метода валентных связей приводят к формулам (1) и (2), которые включают только одно бензольное кольцо и примыкающую к нему 1,3-бутадиеновую систему. В связи с этим предлагалось изображать нафталин формулой (3):


(1)


(2)

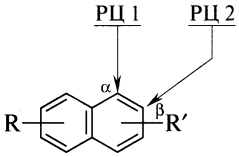

(3)

Энергия ионизации нафталина в полной мере отвечает его электронному состоянию и свидетельствует об увеличении электронодонорных свойств по сравнению с бензолом:

Соединение	бензол	нафталин	α-аминонафталин	анилин
ЭИ, эВ	9,40	8,14	7,30	7,70

17.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

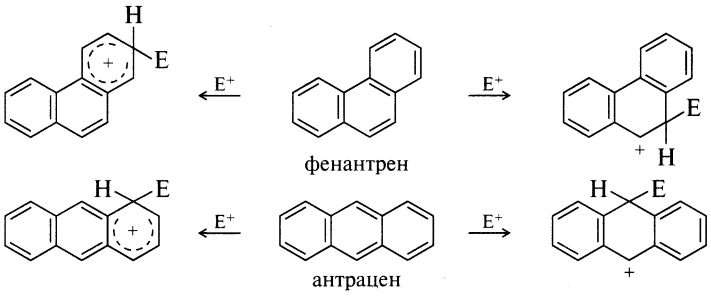
Исходя из вышеизложенного, следует ожидать, что в большинстве своем химические свойства нафталина должны быть близки химическим свойствам бензола: он должен вступать в реакции электрофильного замещения с сохранением бициклической 10π-электронной системы. Поскольку энергия высшей занятой молекулярной орбитали нафталина выше, чем у бензола, следует ожидать его более высокую электронодонорную способность и нуклеофильность. На это же указывает и числовое значение энергии его ионизации. В связи с этим нафталин должен вступать в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол. При этом распределение электронной плотности указывает на наибольшую реакционную способность α-атомов углерода (РЦ 1):



Как и в бензоле, значительное влияние на направление атаки электрофильного реагента и реакционную способность нафталина оказывает природа заместителя и его местонахождение. При этом реакции электрофильного замещения должны протекать по тому же механизму, что и реакции замещения в бензоле.

Наряду с реакциями электрофильного замещения нафталин, в силу своей меньшей ароматичности, должен легче вступать в реакции *присоединения*, *окисления* и *восстановления*. Эти реакции должны протекать двухступенчато, с сохранением на первой ступени ароматического кольца.

Фенантрен и антрацен с еще большей легкостью вступают в реакцию электрофильного замещения, причем замещение предпочтительно проходит в центральном кольце:



Очевидность предпочтительной атаки электрофильного реагента на центральное кольцо следует из повышенной устойчивости, образующегося при этом σ-комплекса — в его стабилизации участвует два бензольных кольца.

Фенантрен и антрацен с некоторыми реагентами вступают в реакции присоединения. Например, галогенирование и нитрование антрацена протекает через промежуточные продукты 9,10-присоединения.

Антрацен легко вступает в реакцию Дильса—Альдера, взаимодействует с кислородом; подобно диеновым углеводородам присоединяет металлы и т. д.

Такая склонность к реакциям присоединения антрацена объясняется тем, что при нарушении ароматического сопряжения центрального кольца не теряется резонансная стабилизация, поскольку два бензольных кольца стабилизированы почти так же, как в целом антраценовая система.

По мере увеличения размеров конденсированного ароматического углеводорода возрастает его склонность к реакциям присоединения (сравните с химическими свойствами фуллерена-60; см. 18.7).

17.7. Химические свойства

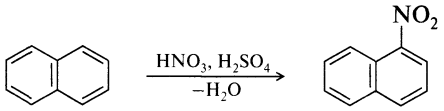
Основные реакции нафталина представлены на схеме 17.1.

Протонирование. Ароматические углеводороды, в том числе и углеводороды с конденсированными бензольными кольцами, взаимодействуют с протоном и с кислотами Льюиса, образуя продукты присоединения. В ряде случаев эти аддукты можно выделить в виде кристаллов и идентифицировать.

Фтороводород, тринитрометан, пикриновая кислота, тетрацианэтилен и другие соединения, имеющие в своем составе электроноакцепторные заместители, способны образовывать продукты присоединения с нафталином и другими ароматическими углеводородами.

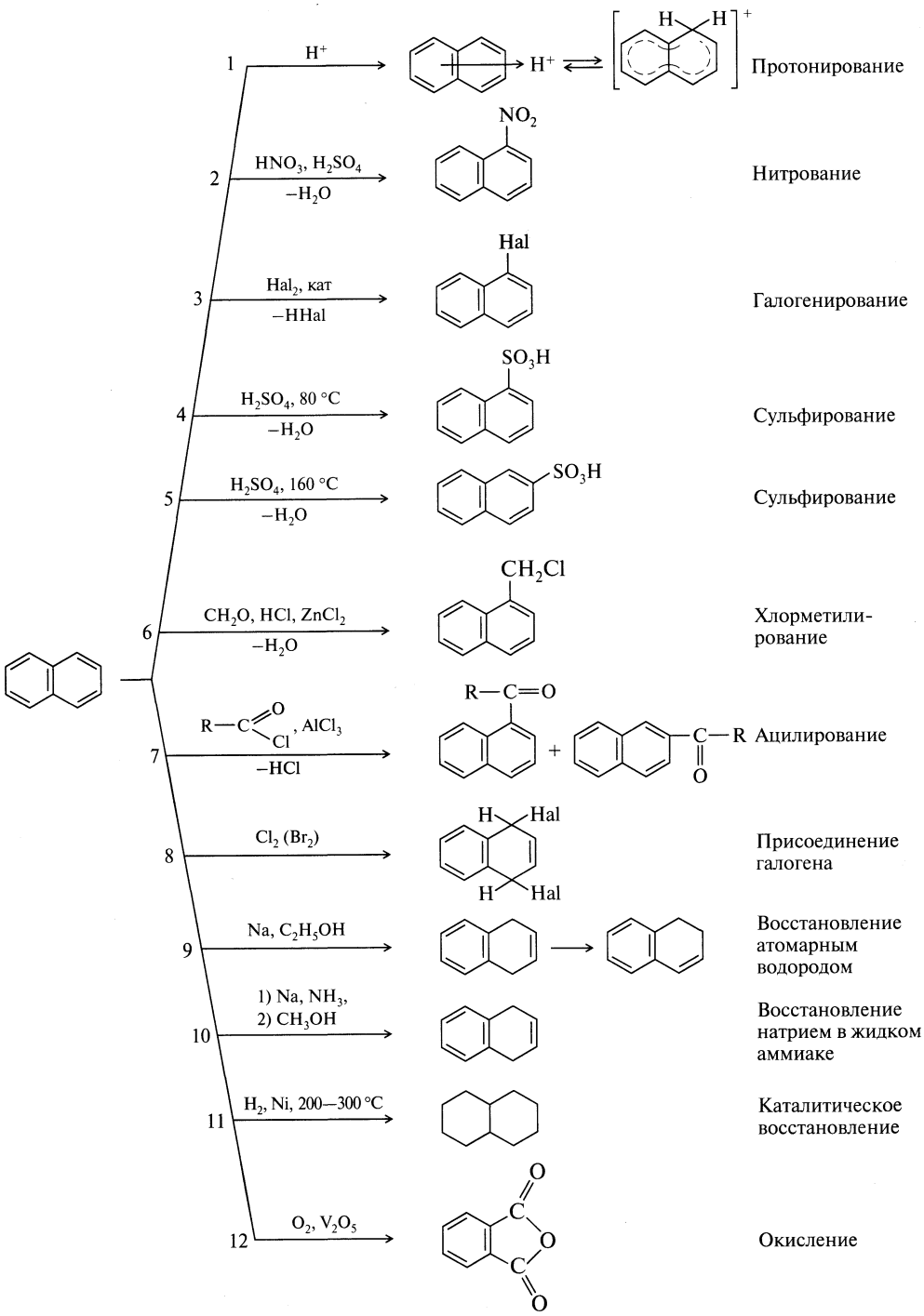
Установлено, что чем больше циклов содержится в ароматическом соединении, тем выше его способность к взаимодействию с акцептором электронов. Количественно степень такого взаимодействия выражается значением pK_{BH^+}:

Нитрование. При нитровании нафталина образуется α-нитронафталин с небольшой примесью β-изомера:

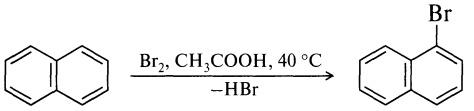


α-нитронафталин, 95%

Схема 17.1. **Химические превращения нафталина**



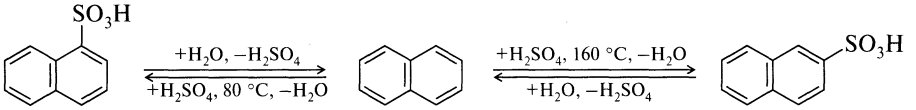
Галогенирование. При бромировании нафталина в уксусной кислоте образуется с большим выходом α-бромнафталин:



α-бромнафталин, 98%

В присутствии катализатора можно заместить на галоген все восемь атомов водорода.

Сульфирование. Сульфирование нафталина — одна из наиболее важных реакций, так как образующиеся сульфокислоты являются исходными продуктами для получения многих красителей. Эта реакция является еще одним примером кинетически и термодинамически контролируемых реакций. В зависимости от температуры образуются разные продукты. Если реакцию проводить при температуре 80 °C, то при действии безводной серной кислоты на нафталин образуется α-нафталинсульфоновая кислота (*кинетически контролируемый продукт*); при 160 °C образуется более стабильный β-изомер (*термодинамически контролируемый продукт*). Такое превращение не является непосредственной изомеризацией. Реакция обратима и протекает через стадию десульфирования с последующим сульфированием образующейся серной кислотой:

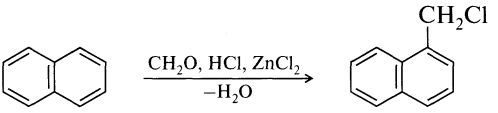


α-нафталинсульфоновая кислота

β-нафталинсульфоновая кислота

Введение второй сульфогруппы в нафталине идет легче, чем в бензоле: α-нафталинсульфокислота уже при 40 °C сульфируется олеумом с образованием смеси 1,5-и 1,6-нафталиндисульфокислот.

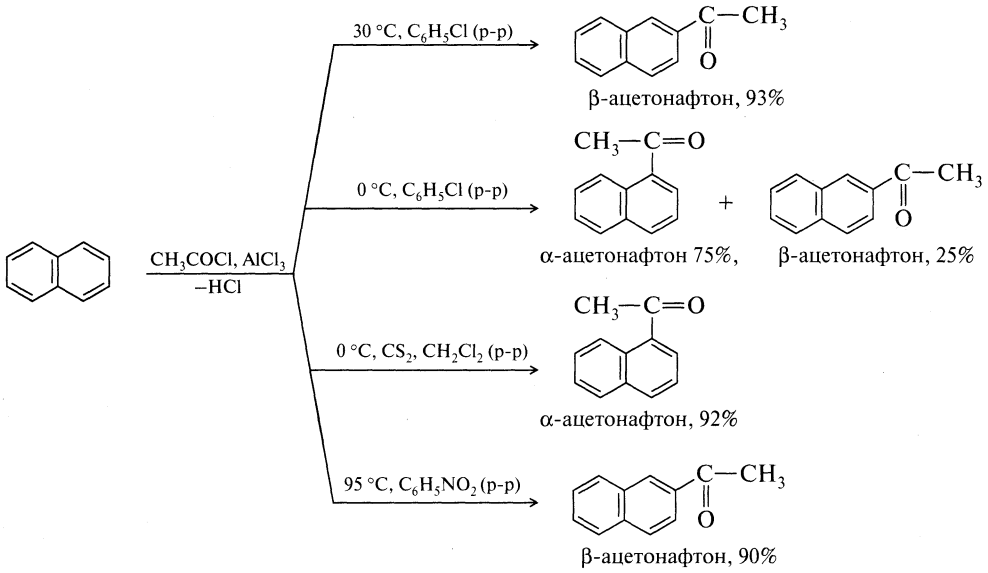
Хлорметилирование. Нафталин хлорметилируется преимущественно в α-положение:



α-хлорметилнафталин, 74—77%

Ацилирование. Ацилирование нафталина приводит к образованию смеси α- и β-замещенных производных. Их соотношение зависит от температуры реакции и природы растворителя. Так, при 0 °C ацетилирование нафталина ацетилхлоридом в хлорбензоле приводит к образованию смеси изомеров в соотношении 3 : 1. При температуре 30 °C образуется только β-ацетонафтон. В сероуглероде или в метиленхлориде при 0 °C образуется преимущественно α-ацетонафтон. Но в нитробензоле, где объем атакующего электрофила воз-

растает вследствие сольватации нитробензолом, атакуется менее пространственно затрудненное β-положение:



Механизм реакции и реакционная способность. Реакции 1—7, представленные на схеме 17.1, объединяет механизм их протекания. И если реакция кислотно-основного взаимодействия (1) может остановиться на стадии образования π-комплекса, то другие реакции приводят к образованию конечных продуктов. Как и следовало ожидать, нафталин легче, чем бензол, образует более прочные π-комплексы с электрофильными реагентами. В отличие от бензола, нафталин может образовывать два неравноценных по устойчивости σ-комплекса из-за возможности атаки электрофила α- и β -атомов углерода. Конечными продуктами реакции могут быть α- и β-изомеры.

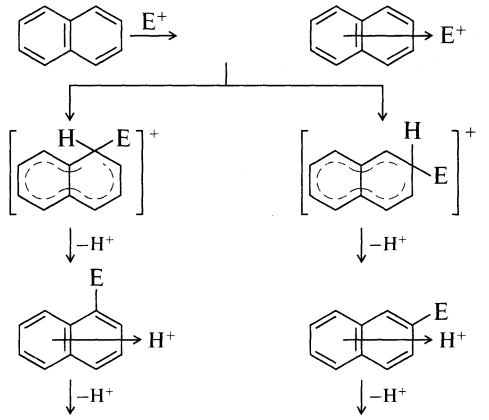
Первая стадия. Образование электрофильного реагента:

$$EX + MX_n \rightleftarrows E^+ + MX_{n+1}$$

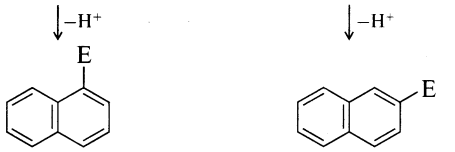
Вторая стадия.
Образование π-комплекса:

Третья стадия.
Образование σ-комплекса:

Четвертая стадия.
Стабилизация σ-комплекса.
Образование π-комплекса:

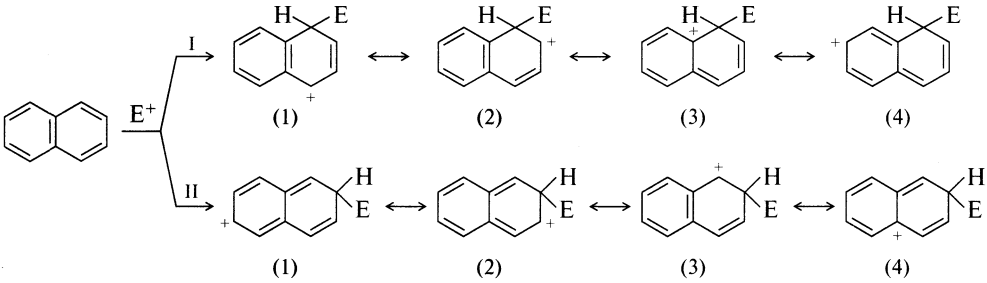


Пятая стадия. Образование конечного продукта:



продукт α-замещения продукт β-замещения

Нафталин вступает в реакции с электрофильными реагентами легче, чем бензол. При этом электрофильный реагент атакует преимущественно α-положение, так как в этом случае образуется энергетически более выгодный σ-комплекс (примерно на 42 кДж/моль):



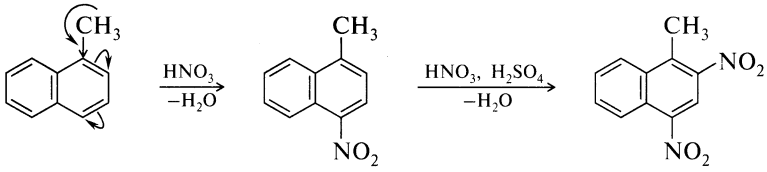
В первом случае (I) в стабилизации σ-комплекса участвуют две предельные структуры (1) и (2) без нарушения ароматичности второго бензольного кольца, во втором (II) — только одна (3).

Правила ориентации в нафталиновом ядре. Место вступления электрофильного реагента в нафталиновое ядро определяется двумя факторами:

- электронным характером уже имеющегося заместителя;
- различиями в реакционной способности α- и β-положений.

Правило 1. Если в одном из колец нафталина имеется заместитель первого рода, то новый заместитель вступает в то же кольцо.

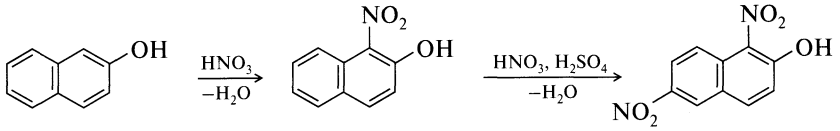
Правило 2. Если *орто-пара*-ориентирующий заместитель находится в положении 1, то электрофильный реагент направляется преимущественно в положение 4. 2-Замещенный изомер образуется в незначительных количествах. Следующий электрофильный реагент направляется в положение 2:



1-метилнафталин 1-метил-4-нитронафталин 1-метил-2,4-динитронафталин

Правило 3. Если *орто-пара*-ориентирующий заместитель находится в положении 2, то вновь вступающий электрофильный реагент направляется в поло-

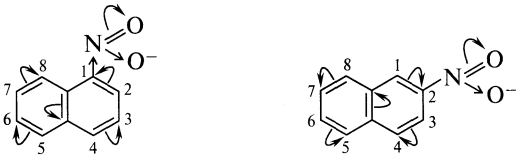
жение 1. При дальнейшем замещении новый заместитель, как правило, направляется положение 6:



β-нафтол 2-гидрокси-1-нитронафталин 2-гидрокси-1,6-динитронафталин

Правило 4. Если в одном из колец нафталина находится заместитель второго рода, то это кольцо дезактивируется по отношению к атаке электрофильного реагента, и новый заместитель вступает во второе кольцо.

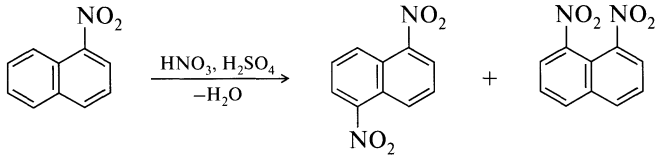
Исходя из распределения электронной плотности, происходящей под влиянием заместителя, находящегося в α-положении и проявляющего $-M$- и $-I$-эффекты, в наибольшей степени дезактивируются положения 2, 4, 5 и 7, если он находится в α-положении, и положения 1, 3, 6 и 8, если эта группа находится в β-положении:



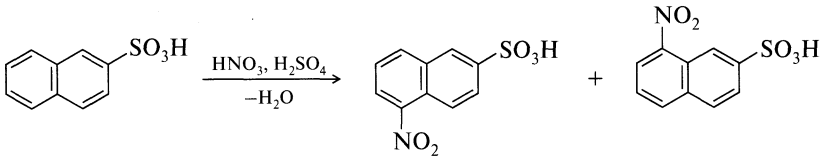
При этом нужно иметь в виду, что ориентирующий эффект заместителя конкурирует с большей нуклеофильностью α-положения. Отсюда вытекает следующее правило.

Правило 5. Если ориентирующий эффект заместителя конкурирует с большей нуклеофильностью α-положения нафталина и не является достаточно сильным, то замещение происходит исключительно по α-положению.

Приведенные ниже примеры наглядно иллюстрируют рассмотренные закономерности:



1-нитронафталин 1,5-динитронафталин, ~30% 1,8-динитронафталин, ~60%



2-нафталинсульфокислота 5-нитро-2-нафталинсульфокислота, ~50% 8-нитро-2-нафталинсульфокислота, ~50%

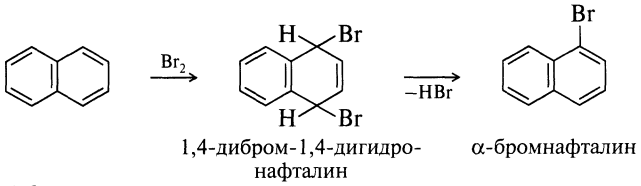
Галогены как ориентанты в нафталиновом кольце занимают промежуточное положение между заместителями первого и второго рода:

Правило 6. Если галоген, или равный ему по ориентирующему влиянию заместитель, находится в α-положении, то образуются 4- и 5-замещенные продукты; если в β-положении, то замещение проходит в положениях 6 и 8.

Применимость уравнения Гаммета. Влияние заместителей в положениях 3 и 4 нафталина на реакционную способность боковой цепи в положении 1 прекрасно коррелирует соответственно со значением $\sigma_{м-}$ и $\sigma_{п-}$, полученными для бензольной системы. На рис. 17.4 показана эта зависимость для щелочного гидролиза этил-1-нафтоатов в 85%-м водном этаноле при 50 °С.

Значение $\rho = 2{,}21$ в сравнении с 2,54 для аналогичной реакции в бензольной системе свидетельствует, что передача влияния между положением 1 и положениями 3 и 4 в бензоле и нафталине аналогична.

Присоединение галогенов. В отсутствие катализатора галогены (Cl_2 и Br_2) присоединяются в 1,4-положения нафталина; причем продукт присоединения легко теряет HBr, образуя α-бромнафталин:



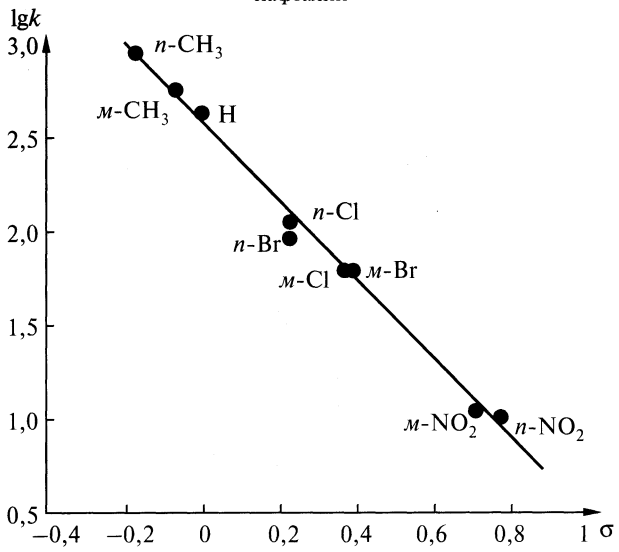
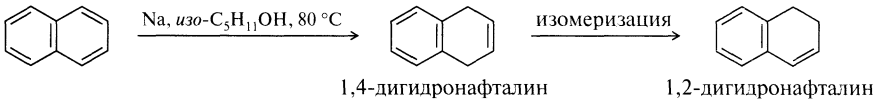
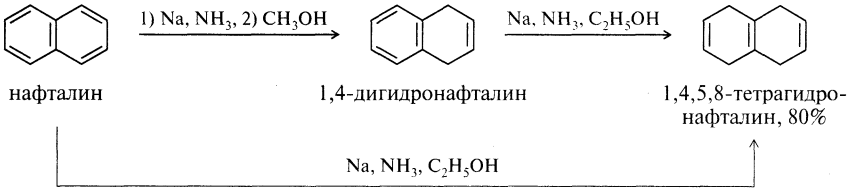


Рис. 17.4. Корреляция скоростей гидролиза 3- и 4-замещенных этил-1-нафтоатов с $\sigma_{м-}$- и $\sigma_{п-}$-константами Гаммета

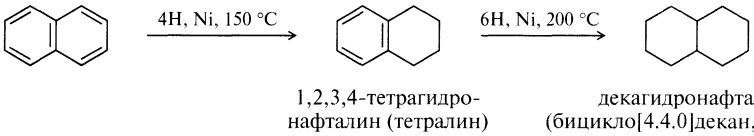
Восстановление атомарным водородом. В отличие от бензола, нафталин гидрируется водородом в момент выделения с образованием 1,4-дигидронафталина, который легко изомеризуется в 1,2-дигидронафталин. Движущей силой изомеризации является образование продолженной системы сопряжения:



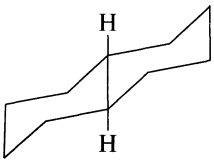
Восстановление по Бёрчу. При действии натрия в жидком аммиаке нафталин образует красный комплекс, разложение которого метанолом дает 1,4-дигидронафталин. В присутствии этанола этот же реагент восстанавливает нафталин и 1,4-дигидронафталин до 1,4,5,8-тетрагидронафталина:



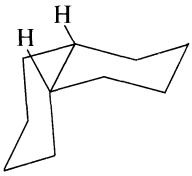
Каталитическое гидрирование. Гидрирование нафталина в присутствии катализатора (Ni) приводит вначале к тетралину, лишь при более высоких температурах гидрируется и второе кольцо с образованием декалина:



Примечательной особенностью декалина является его способность существовать в виде двух геометрических изомеров:

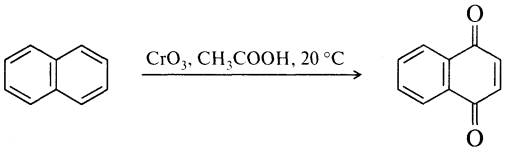


транс-декалин, т. кип. 185,5 °C



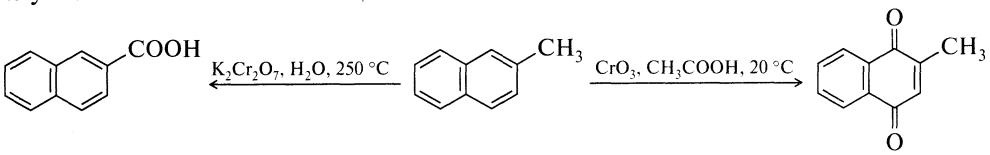
цис-декалин, т. кип. 194,6 °C

Окисление. Нафталин окисляется значительно легче бензола. Так, в отличие от бензола, он окисляется триоксидом хрома в уксусной кислоте:



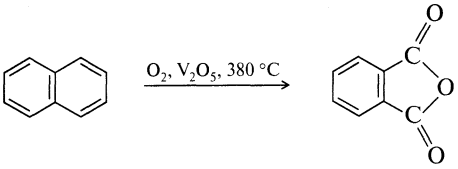
1,4-нафтохинон

Окисление гомологов нафталина оксидом хрома(VI) в кислой среде или хромовой смесью приводит к образованию соответствующего хинона, а окисление дихроматом калия в нейтральной среде не затрагивает кольца. В этом случае окисляется боковая цепь:



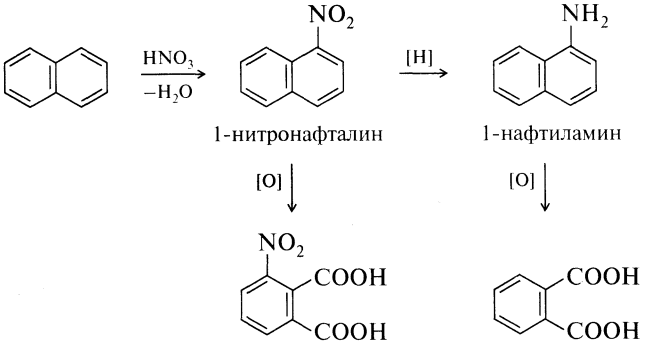
нафталин-2-карбоновая кислота 2-метилнафталин 2-метил-1,4-нафтохинон

Окисление нафталина кислородом воздуха в присутствии оксида ванадия(V) до ангидрида фталевой кислоты также протекает легче, чем окисление бензола:



фталевый ангидрид

Реакции окисления α-нитро- и α-аминонафталинов интересны тем, что с их помощью можно доказать строение нафталина, что и было сделано в свое время:



1-нитронафталин 1-нафтиламин

3-нитрофталевая кислота фталевая кислота

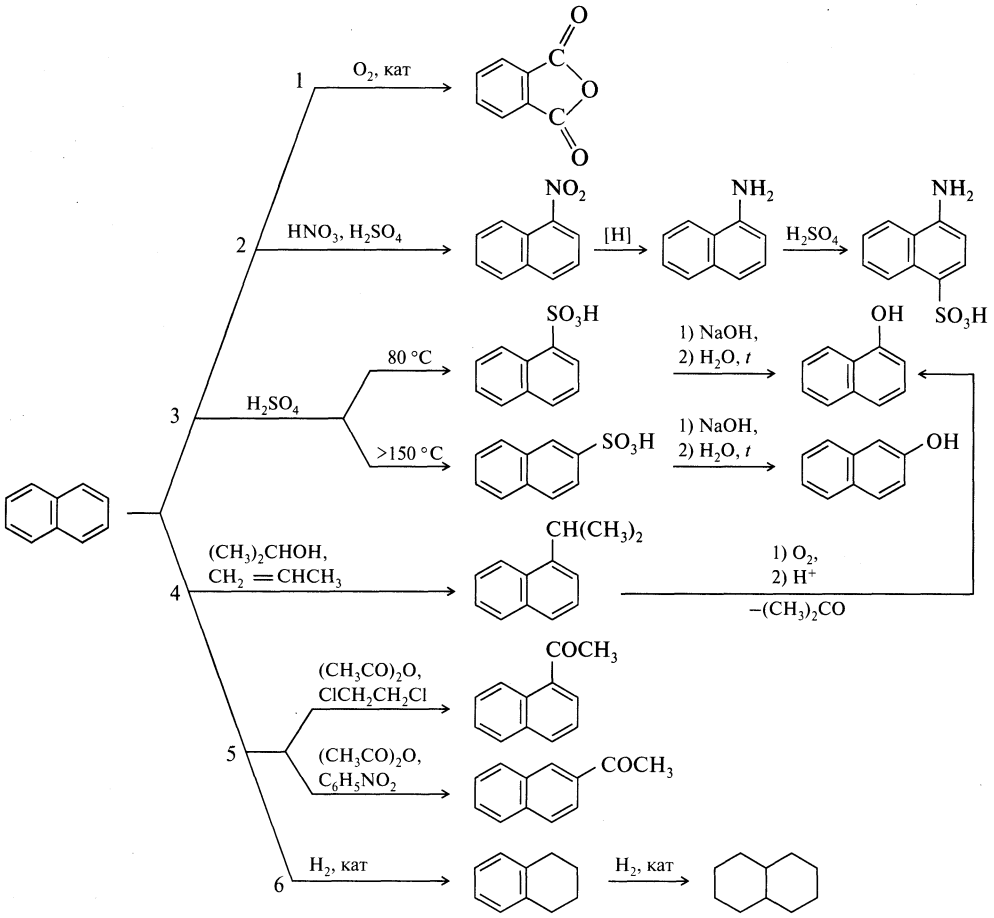
Таким образом, в замещенных нафталинах окислению подвергается то кольцо, которое содержит электронодонорный заместитель (кольцо богаче электронами). При наличии электроноакцепторного заместителя окисляется незамещенное кольцо.

17.8. Отдельные представители. Применение

Нафталин широко применяется в химической промышленности для получения большого количества разнообразных функциональных производных: альдегидов, кетонов, кислот, алкил-, галогено-, сульфо-, нитро-, гидрокси-,

алкокси-, амино-, диазопроизводных и др. Схема 17.2 иллюстрирует только отчасти потенциальную возможность нафталина и его производных в получении самых разнообразных по составу и свойствам соединений.

Схема 17.2. **Использование нафталина в химической промышленности**

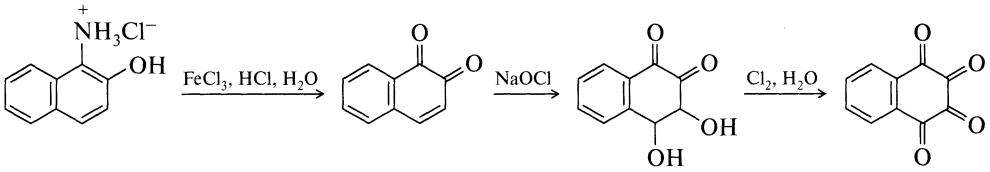


1. Одной из важнейших областей промышленного использования нафталина является окисление до фталевого ангидрида. Окисление проводится парофазным способом на ванадий-калий-сульфатном катализаторе. Выход ангидрида составляет 86—89%.

Фталевый ангидрид с гликолями, глицерином и другими многоатомными спиртами образует полифталаты — алкидные смолы, которые используются для изготовления лаков и красок, а также в качестве связующих в производстве линолеума.

Среди синтетических производных нафталина есть группа соединений, которые используются в качестве лекарственных средств. Широкую извест-

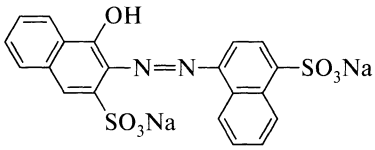
ность приобрел *оксолин* как профилактическое средство борьбы с гриппом и для лечения вирусных заболеваний глаз и кожи. Его получают, окисляя гидрохлорид 1-аминонафтола-2 в присутствии $FeCl_3$ до 1,2-нафтохинона, который далее окисляют гипохлоритом натрия в 3,4-дигидроксинафтохинон. На последней стадии окислителем служит хлор:



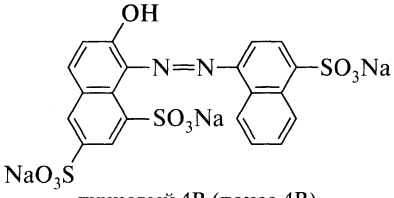
гидрохлорид 1-аминонафтола-2 | 1,2-нафтохинон | 3,4-дигидроксинафтохинон | 1,2,3,4-тетраоксонафталин (оксолин)

2. Нитрование нафталина нитрующей смесью (t = 50 °C) приводит к образованию 1-нитронафталина, при восстановлении которого получают 1-нафтиламин. Сульфирование последнего приводит к образованию нафтионовой кислоты, которая является исходным соединением для получения красителей, в том числе пищевых.

В пищевой промышленности используются синтетические красители нескольких классов органических соединений, в их числе и производные нафталина:



азорубин (кармуазин)



пунцовый 4R (понсо 4R)

3. Сульфирование нафталина концентрированной H_2SO_4 при температуре 80 °C приводит к образованию 1-нафталинсульфокислоты, а при температуре 150—160 °C — к 2-нафталинсульфокислоте.

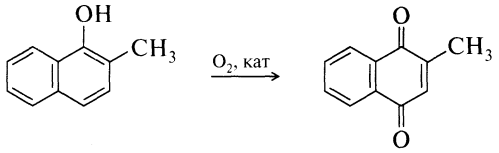
Нафталинсульфокислота применяется в качестве добавки в гальванотехнике, в основе суперпластификатора, который входит в состав бетонных смесей, а также для получения нафтолов.

Нафтолы получают сплавлением натриевой соли соответствующей нафталинсульфокислоты с NaOH при 300—315 °C. Нафтолы используют: как исходные вещества при синтезе азокрасителей; как промежуточные соединения для получения гидроксинафталинкарбоновых кислот; 2-нафтол — как антисептик и др.

4. Алкилированием нафталина 2-пропанолом или пропиленом образуется 1-изопропилнафталин, из которого легко могут быть получены 1-нафтол и ацетон.

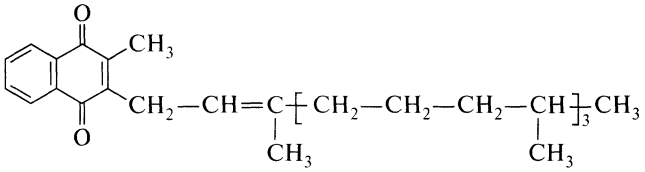
Алкилированием 1-нафтола с использованием цеолитного катализатора синтезируют 2-метил-1-нафтол. Последний служит основой для получения

2-метил-1,4-нафтохинона (витамина K_3). Наилучший выход витамина K_3 достигается при использовании в качестве катализатора гетерополикислоты состава $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$:



2-метил-1,4-нафтохинон
(менадион, витамин K_3), 89%

Конденсацией 2-метил-1,4-нафтохинона с фитолом с последующим окислением полученного нафтогидрохинона синтезируют 2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон, или витамин K_1:

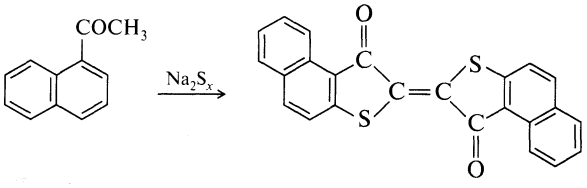


2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон
(фитоменадион, витамин K_1)

Витамины группы К являются эффективными коагулянтами крови, регулируют функции крови, нормализуют обмен минеральных веществ, снижают вероятность канцерогенных заболеваний.

5. При ацетилировании нафталина уксусным ангидридом в среде дихлорэтана получают с выходом 98% 1-ацетилнафталин, а при проведении реакции в среде нитробензола — 2-ацетилнафталин с выходом 90%. 2-Ацетилнафталин применяется как душистое вещество и фиксатор запаха при составлении отдушек для парфюмерных композиций.

При взаимодействии 1-ацетилнафталина с полисульфидом натрия получают тиоиндигоидный краситель красно-коричневый Ж:



тиоиндигоидный краситель
красно-коричневый Ж

Красители этого типа стойкие к действию окислителей, щелочей и применяются для печати по хлопку, льну, вискозе, для кубового крашения шерсти и меха, как пигменты в полиграфии.

6. Образующиеся при гидрировании нафталина тетралин и декалин рекомендуется использовать вместо 100—200 ароматических растворителей — опасных загрязнителей атмосферы.

ГЛАВА 18
ФУЛЛЕРЕНЫ

18.1. Классификация. Номенклатура

Открытие новой аллотропной модификации углерода в середине 80-х годов прошедшего столетия подтвердило теоретические предсказания о возможности существования молекул, обладающих икосаэдрической симметрией. И после того как в начале 90-х годов был найден простой метод получения соединений состава C_{60} в значительных количествах, начался новый этап в развитии работ по физике и химии фуллеренов.

С открытием молекулы фуллерена исследователи получили новый π-акцептор, который имеет ряд принципиальных отличий от других органических акцепторов: *большие размеры, сферическую форму, уникальную электронную структуру, высокую симметрию* и *высокую поляризуемость*. Эти особенности вносят определенную специфику в физические и химические свойства как самих фуллеренов, так и их производных.

Интенсивные исследования химии фуллеренов, реакционной способности стимулируются не только новизной их структуры. Первые синтезы дали в руки исследователей многообещающие перспективы получения соединений с беспрецедентными свойствами. Без преувеличения можно сказать, что нобелевские лауреаты по химии (1996) Г. Крото, Р. Смайли и Р. Керль открыли новую страницу в химии.

Наименьшим стабильным фуллереном является фуллерен C_{60}. Его следующим устойчивым гомологом является C_{70}, за которым следуют C_{76}, C_{78}, C_{82}, C_{84}, C_{90} и т. д. (рис. 18.1—18.3).

При написании химических превращений, которые происходят с фуллереном, целесообразно использовать фрагмент его макромолекулы, включающий два цикла — шестичленный и пятичленный (рис. 18.4).

В соответствии с правилами IUPAC фуллерен C_{60} получил название, которое слишком неудобно для повседневного употребления (занимает 4 строки). Фуллерен C_{60} предложено называть [5,6]-фуллереном-60, где цифры 5 и 6 указывают на структурные единицы молекулы — пяти- и шестичленные цик-

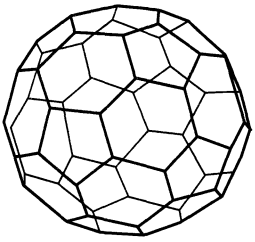


Рис. 18.1. Фуллерен C_{60}, «букибол»

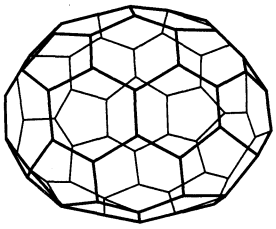


Рис. 18.2. Фуллерен C_{70}, «регбибол»

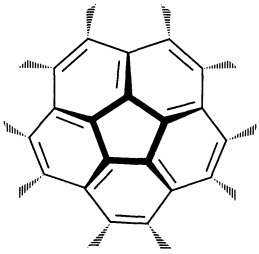


Рис. 18.3. Фрагмент молекулы фуллерена C_{60}, радиален

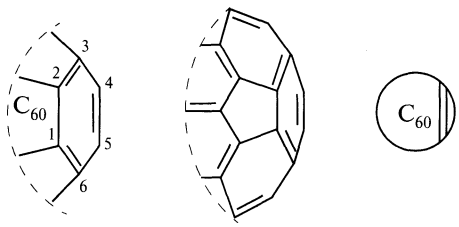


Рис. 18.4. Символы макромолекулы фуллерена для написания его химических превращений

лы, а цифра 60 обозначает общее число атомов углерода. Шлегель предложил нумеровать атомы углерода по часовой стрелке, начиная с шестичленного цикла (рис. 18.5).

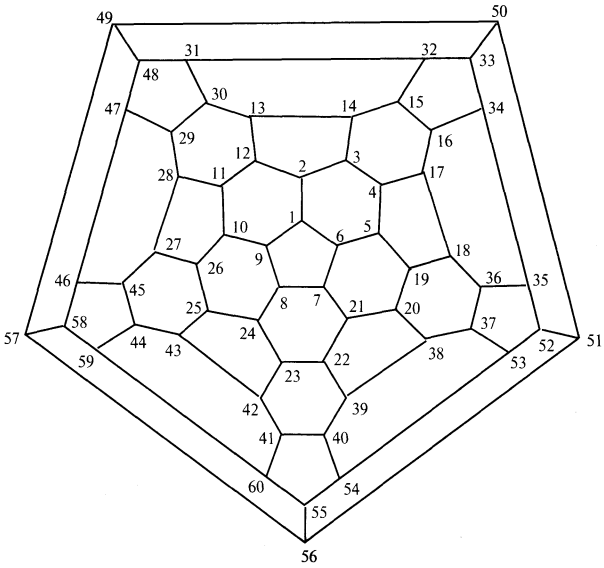


Рис. 18.5. Нумерация атомов углерода в фуллерене C_{60} по Шлегелю

Молекулы фуллеренов, содержащие во внутренней сфере неуглеродные атомы, получили название *эндоэдральных комплексов* или *эндофуллеренов* и обозначаются как $M@C_{2n}$, например эндоэндральный комплекс гелия и фуллерена C_{60} обозначается $He@C_{60}$, лантана $La@C_{60}$.

18.2. Способы получения

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита в атмосфере гелия. Используется как электродуговой нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности

графита. В образованной при этом графитовой саже содержится около 1% фуллеренов C_{60} и C_{70}, которые извлекаются толуолом и разделяются хроматографически на оксиде алюминия.

18.3. Физические свойства

Внешне фуллерены представляют собой мелкокристаллические порошки черного цвета. Фуллерены практически нерастворимы в полярных растворителях — спиртах, ацетоне, тетрагидрофуране, малорастворимы в алканах. Лучше растворяются в бензоле, толуоле, хлорбензоле с образованием красно-фиолетовых растворов.

18.4. Спектральные методы идентификации

ИК-спектроскопия. В ИК-спектре поглощения C_{60} наблюдаются четыре высокоинтенсивные линии в области 1429, 1183, 577 и 528 см$^{-1}$ (рис. 18.6), доказывающие высокую симметрию этой молекулы. У молекулы C_{70} наблюдается 11 полос поглощения (рис. 18.7). Присоединение заместителей существенно понижает симметрию исходного фуллерена, и запрещенные симметрией колебания становятся активными. По этой причине ИК-спектроскопия является информативным методом анализа состава и строения производных фуллерена.

ЯМР-спектроскопия. Спектр ЯМР фуллерита выше 193 К имеет весьма характерный вид: это один узкий пик (рис. 18.8). Это свидетельствует о том, что все атомы углерода в твердом теле эквивалентны между собой, тогда как, если они находятся в элементарной ячейке твердого тела, они должны отли-

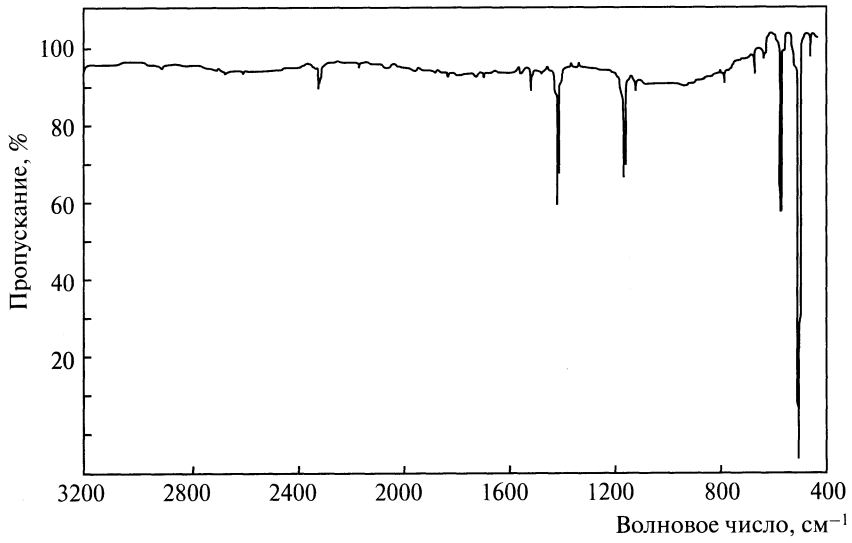


Рис. 18.6. ИК-спектр фуллерена C_{60}

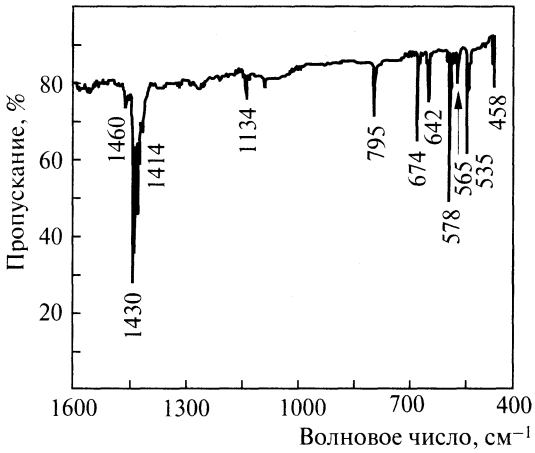


Рис. 18.7. ИК-спектр фуллерена C_{70}

чаться друг от друга по природе химического окружения. Действительно, при понижении температуры в спектрах ЯМР ^{13}C этот пик начинает расщепляться, приобретая сложную структуру, отражающую неэквивалентные позиции атомов углерода (рис. 18.9). Такое спектральное поведение и было интерпретировано в терминах вращения фуллереновых полиэдров в молекулярном твердом теле, каким является фуллерит (фуллерит — молекулярный кристалл, состоящий из молекул фуллерена), и замедлением такого вращения при понижении температуры.

Интересные особенности кристаллов фуллерита обусловливаются высокой (почти сферической) симметрией молекулы C_{60} и слабым межмолекулярным взаимодействием между соседями, что приводит к ориентационному разупорядочению молекул при высоких температурах.

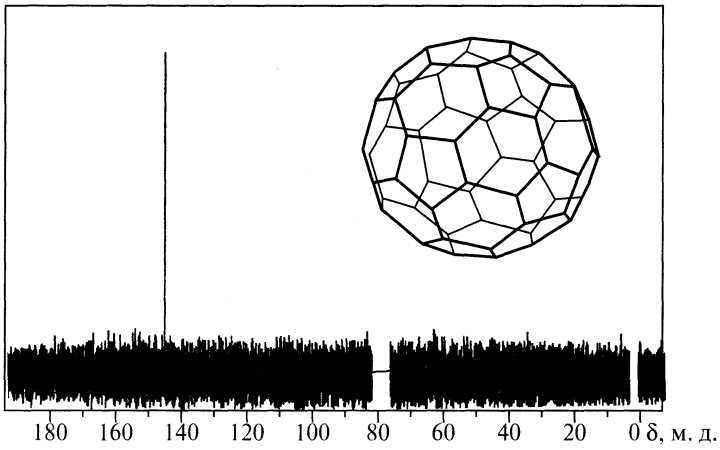


Рис. 18.8. ЯМР ^{13}C-спектр фуллерена C_{60}: δ 143,13 м. д.

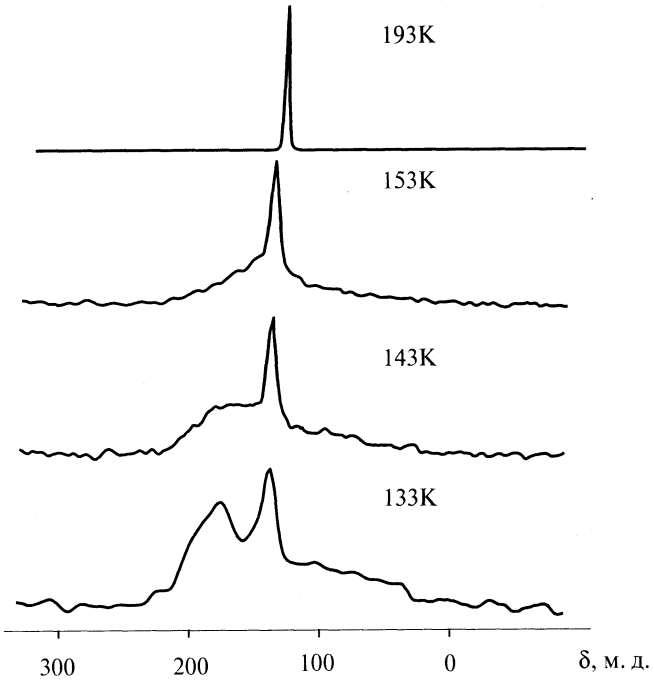


Рис. 18.9. ЯМР ^{13}C-спектр фуллерита C_{60} при различных температурах

Масс-спектрометрия. В 1980-х гг. при астрофизических исследованиях было установлено, что в спектрах «красных гигантов» обнаружены полосы, соответствующие различным по молекулярной массе молекулам, в состав которых входит только углерод. Этот факт послужил для Г. Крото и Р. Смайли основанием для изучения масс-спектров паров графита, полученных под ударом лазерного пучка. Ими было обнаружено, что в спектрах есть два сигнала, интенсивность которых намного выше, чем всех остальных. Сигналы соответствовали массам 720 и 840, что указывало на наличие крупных агрегатов состава C_{60} и C_{70}. На рис. 18.10 представлен масс-спектр продуктов термического испарения графита.

Молекула фуллерена может аккумулировать большое количество энергии, вплоть до 30 эВ. Ее отличительная черта — высокая стабильность и способность существовать в состояниях с высокой энергией колебательного возбуждения. Энергия ионизации молекулы C_{60} 7,57 эВ. Отрыв второго электрона требует дополнительные 8,2 эВ энергии.

Масс-спектры электронного удара фуллеренов C_{60} и C_{70} представлены на рис. 18.11, *а*, *б* соответственно. Для фуллеренов при этих условиях характерно образование молекулярных ионов, в том числе и многозарядных.

Фрагментация молекул фуллеренов при электронном ударе происходит в очень малой степени. Фрагментация осуществляется последовательным

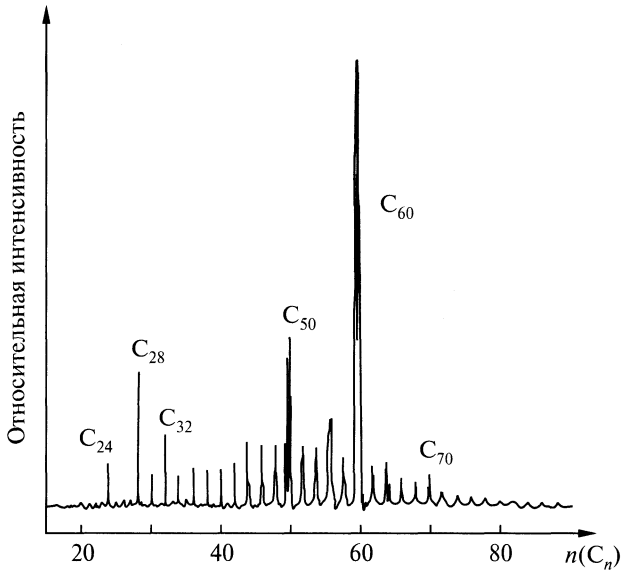


Рис. 18.10. Масс-спектр продуктов термического испарения графита

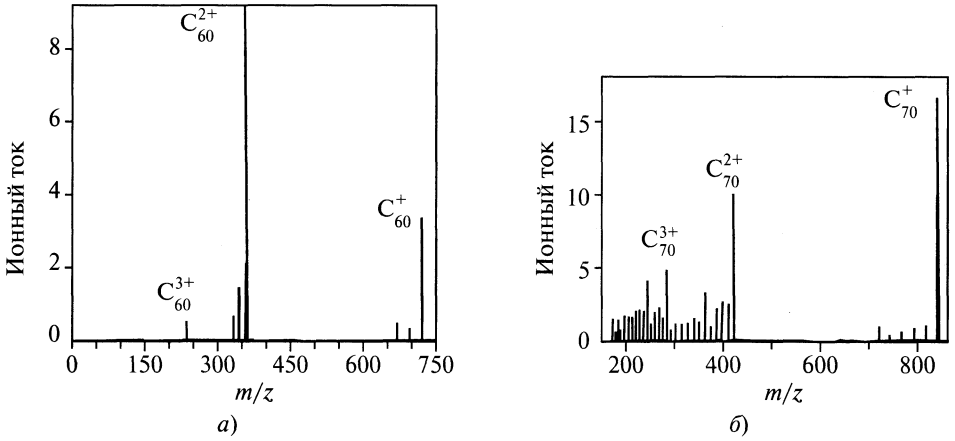


Рис. 18.11. Масс-спектры электронного удара фуллерена C_{60} с энергией ионизации 70 эВ (*а*) и фуллерена C_{70} с энергией ионизации 200 эВ (*б*)

отрывом кластера C_2 от молекулярного иона C_{60}^{+} с образованием в основном C_{58}^{+} и C_{56}^{+}. В масс-спектре фуллеренов C_{60} и C_{70} обнаружены также ионы C_{60}^{4+} и C_{70}^{4+}.

18.5. Электронное и пространственное строение

Фуллерены — сферические, построенные из конденсированных пяти- и шестичленных циклов органические соединения (см. рис. 18.1). Структурный фрагмент фуллерена см. на рис. 18.3.

Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шести- и одного пятичленного циклов и принципиально не отличим от других атомов углерода.

В структуре C_{60} имеется два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестичленных циклов, а другая (одинарная) — общей стороной шести- и пятичленных циклов.

Все атомы углерода фуллерена C_{60} находятся в sp^2-гибридном состоянии и связаны с тремя другими атомами углерода. Негибридизованные $2p_z$-орбитали перекрываются и формируют делокализованные молекулярные орбитали, образуя π-электронные облака снаружи и внутри сферы.

Ковалентные связи не эквивалентны, и их длины соответственно равны 0,139 и 0,144 нм. Внешний радиус C_{60} составляет 0,375 нм. Толщина сферической оболочки 0,1 нм. Исходя из этих данных, а также с учетом высокой термической устойчивости, можно было бы ожидать, что фуллерен — ароматическое соединение, однако на основании исследования химических свойств такого вывода сделать нельзя.

Первый потенциал ионизации (ПИ) фуллерена равен 7,5—7,7 эВ:

Соединение	Углерод	Циклопентан	Бензол	Фуллерен C_{60}
ПИ, эВ	11,26	11,01	9,24	7,5—7,7

18.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Особенности строения и реакционной способности ароматических соединений в ряду: бензол, нафталин, антрацен и высшие конденсированные ароматические углеводороды служат основой, на которой может строиться гипотеза о влиянии состава и строения органического соединения C_{60} на его способность вступать в химические взаимодействия с различными реагентами.

И действительно, с увеличением степени конденсации в ряду линейно конденсированных циклов устойчивость падает. Ангулярные же конденсированные углеводороды более устойчивые; среди них замкнутые (такие как коронен) чрезвычайно термически и химически устойчивые соединения. Углеводороды этого ряда легко образуют с тринитробензолом, пикриновой кислотой и другими акцепторами электронов интенсивно окрашенные комплексы с переносом заряда.

Несмотря на то что нафталин, антрацен, фенантрен и другие углеводороды с конденсированными кольцами во многих отношениях напоминают бензол, они проявляют большую, чем бензол, реакционную способность как в реакциях замещения, так и присоединения: они сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, присоединяют диенофилы, гидрируются, легко захватывают электроны щелочных металлов. С увеличением числа циклов растет светопоглощение и наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения.

При этом важно уяснить, что нельзя ожидать, что все углерод-углеродные связи в многоядерных углеводородах будут одинаковыми и сходными с таковыми в бензоле. И действительно, как видно из их химических свойств, двойные связи с ростом числа колец по свойствам приближаются к двойным связям алкенов.

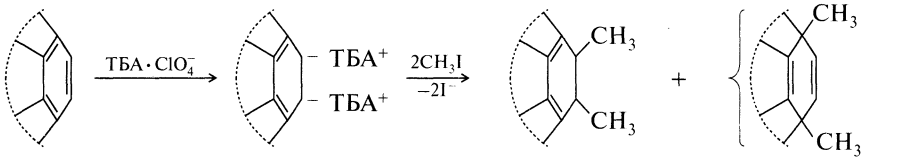
Исходя из вышеизложенного, следует ожидать, что характерными реакциями для фуллеренов будут:

- *реакции присоединения*, протекающие с участием его реакционного центра — двойной C=C-связи;
- *реакции раскрытия* C—C-связи с образованием «окна» во внутреннюю полость сферы.

18.7. Химические свойства

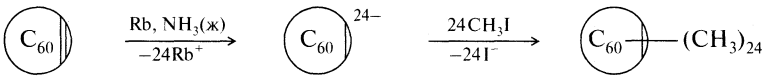
Реакции образования фуллеренил-анионов. Фуллерен, являясь электрофильным соединением, легко вступает в реакции с реагентами-донорами электронов. Анион фуллерена оказался весьма активным интермедиатом и вступает в реакции с различными электрофильными реагентами, что открывает большие синтетические возможности.

Электрохимическое восстановление фуллерена C_{60} в перхлорате тетра-*н*-бутиламмония (ТБА) приводит к дианиону, при обработке последнего метилиодидом образуется смесь 1,2- и 1,4-диметилдигидрофуллеренов $C_{60}(CH_3)_2$:



1,2-диметилдигидрофуллерен 1,4-диметилдигидрофуллерен

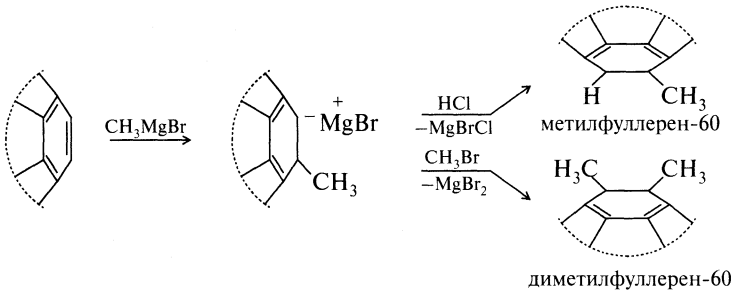
Очень легко проходит реакция химического восстановления фуллерена активными электроположительными металлами, например рубидием в жидком аммиаке. Взаимодействие полученных полианионов с алкилиодидами приводит к полиалкилированным фуллеренам; таким образом был получен $C_{60}(CH_3)_{24}$:



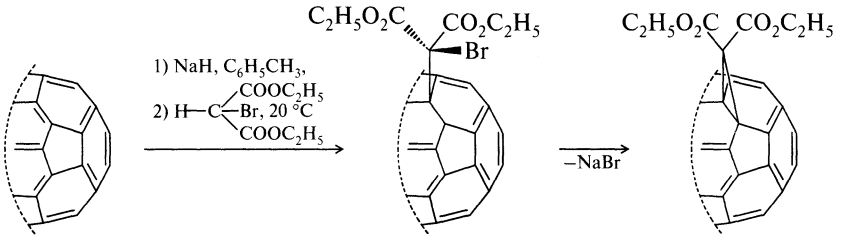
полианион фуллерена полиметилированный фуллерен

Взаимодействие с *С*-нуклеофилами. Фуллерен легко взаимодействует с литийорганическими соединениями и реактивами Гриньяра, образуя в качестве первичных интермедиатов карбанионы $R—C_{60}^{-}$. Реакция проходит очень быстро; например в толуоле осадок образующихся солей выпадает мгновенно.

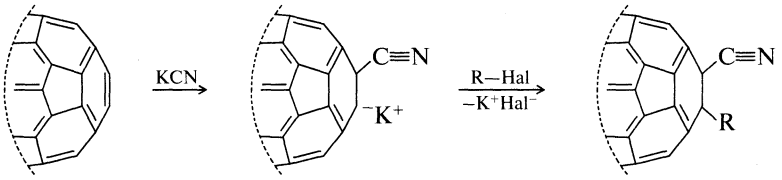
Дальнейшая обработка солей HCl приводит к образованию производных гидрофуллерена, а бромметаном — к диметилфуллерену:



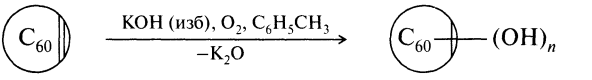
Образование доступными методами карбанионов фуллеренов открывает большие возможности получения самых разнообразных их производных, например производных малоновой кислоты:



Даже такие слабые *C*-нуклеофилы, как $^{-}C{\equiv}N$, сравнительно легко взаимодействуют с фуллереном C_{60} с образованием соли, взаимодействие которой с алкилгалогенидом приводит к образованию алкилзамещенного цианида фуллерена:

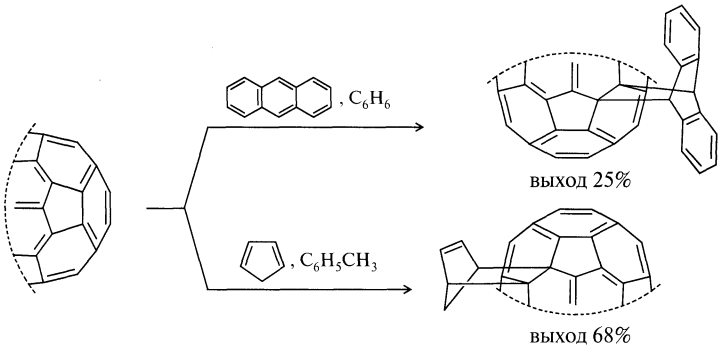


Взаимодействие с *O*-нуклеофилами. Еще одним примером реакции нуклеофильного присоединения является реакция гидроксилирования, которая протекает при нагревании толуольного раствора фуллерена с избытком гидроксида калия:

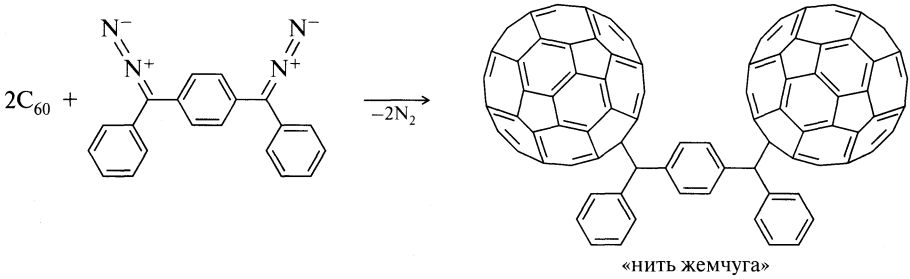


гидроксифуллерен-60
(фуллерол)

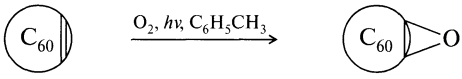
Реакции циклоприсоединения. В реакциях циклоприсоединения фуллерена активную роль играют двойные связи шестичленного кольца, выступая в качестве как диенов, так и диенофилов. Огромное количество аддуктов, которые можно при этом получить с практически любыми функциональными группами, привлекли повышенное внимание исследователей к этим реакциям. Многие продукты, которые получены с помощью этих реакций, выдерживают нагревание до 400 °С без разложения. Наиболее типичными реакциями циклоприсоединения являются реакции Дильса—Альдера ([4+2]-циклоприсоединение). Фуллерен в этой реакции выступает как диенофил:



Реакции циклоприсоединения ([3+2]) с замещенными диазометанами открывают возможность получения соединений с дифенилметановым мостиком, которые получили образное название «нить жемчуга»:

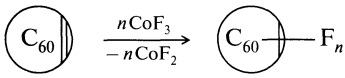


Реакции окисления. Фуллерен на солнечном свету в присутствии кислорода воздуха образует оксид $C_{60}O$:



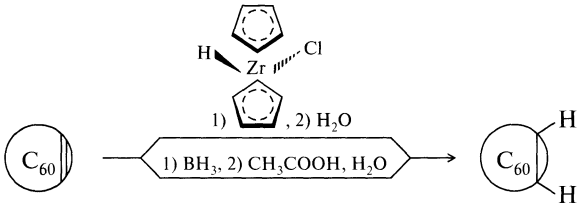
оксид фуллерена-60

Галогенирование. Использование фторидов переходных металлов (CoF_3, MnF_3, PtF_4 и др.) позволяет получать фториды фуллерена с заданным количеством фтора:

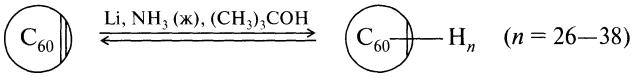


Фториды фуллерена хорошо растворимы в гексане, хлороформе, ацетоне. В растворах они легко окисляются; легко вступают в реакции с нуклеофилами.

Гидрирование. Полностью восстановить фуллерены до «фуллерана» не удалось, что связано с деформацией сферической формы молекулы даже у частично восстановленного фуллерена. Для получения би- и тетрагидридов наиболее подходящими оказались методы гидроборирования и гидроциркониирования (восстановление дициклопентадиенилцирконийгидрохлоридом):



Восстановление по Берчу. При действии на фуллерен лития в жидком аммиаке в присутствии *трет*-бутанола темно-фиолетовая суспензия фуллерена превращается в смесь продуктов гидрирования, окрашенных в светло-кремовый или белый цвет. В смеси преобладает гидрид состава $C_{60}H_{32}$:



Реакция является полностью обратимой; продукты гидрирования легко теряют водород и превращаются в исходный C_{60}.

Образование эндоэдральных комплексов. Если в составе графита присутствует, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, то происходит неизбежное образование эндоэдрального комплекса $La@C_{60}$ (рис. 18.12).

Отличительным свойством комплексов $K_3@C_{60}$ и $Rb@C_{60}$ является их сверхпроводимость с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода.

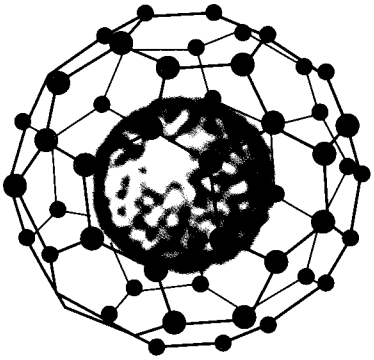


Рис. 18.12. Эндоэдральный комплекс $La@C_{60}$

18.8. Возможные области применения

Сегодня можно говорить только о перспективах новой области химии. И говорить в превосходной степени, опираясь на первые результаты по изучению свойств принципиально нового класса органических соединений. В ближайшем будущем фуллерены и их производные могут найти применение в различных сферах деятельности человека. Схема 18.1 иллюстрирует некоторые возможные области их применения.

Схема 18.1. **Возможные области применения фуллеренов**

В настоящее время в научной литературе обсуждаются вопросы использования фуллеренов для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, катализаторов роста алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин. Фуллерены применяются для синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами.

Фуллерены планируют использовать в качестве основы для производства аккумуляторных батарей. Эти батареи, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным никелевым аккумуляторам, однако, обладают, в отличие от последних, способностью запасать примерно в пять раз больше удельное количество водорода. Кроме того, такие батареи характеризуются более высокой эффективностью, малой массой, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с наиболее продвинутыми в отношении этих качеств аккумуляторами на основе лития. Такие аккумуляторы могут найти широкое применение для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов.

Растворы фуллеренов в неполярных растворителях (сероуглерод, толуол, бензол, тетрахлорметан, декан, гексан, пентан) характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что проявляется, в частности, в резком снижении прозрачности раствора при определенных условиях. Это открывает возможность использования фуллеренов в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения.

ЧАСТЬ IV
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

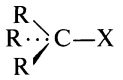
ГЛАВА 19
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

19.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

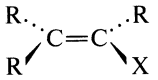
Классификация галогенопроизводных углеводородов основывается не на принадлежности углеводорода к тому или иному классу, а на типе атома углерода, с которым связан атом галогена. В каждой группе можно выделить подгруппу в зависимости от строения углеводородного остатка, природы галогена и числа атомов галогена.

В основу такой классификации положена гибридизация атома углерода (sp^3, sp^2 и sp), или, иначе говоря, пространственное расположение заместителей у этого углеродного атома — тетраэдрическое, тригональное, диагональное:

- галогенопроизводные со связью C_{sp^3}—X:



- галогенопроизводные со связью C_{sp^2}—X:



- галогенопроизводные со связью C_{sp}—X:

$$R—C\equiv C—X,$$

где X = F, Cl, Br, I.

Галогенопроизводные насыщенных углеводородов принято также классифицировать на:

первичные	**вторичные**	**третичные**
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—Cl$	$CH_3—CH_2—CH(Cl)—CH_3$	$CH_3—C(CH_3)_2—Cl$
1-хлорбутан (*н*-бутилхлорид)	2-хлорбутан (*втор*-бутилхлорид)	2-метил-2-хлорпропан (*трет*-бутилхлорид)

Галогенопроизводные углеводородов можно называть по заместительной, радикально-функциональной и аддитивной номенклатурам. Первая номенклатура имеет предпочтение. Две другие используются редко.

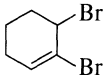
По заместительной номенклатуре названия образуют добавлением префикса ***фтор-***, ***хлор-***, ***бром-***, ***иод-*** к названию родоначального соединения. Цепь или цикл нумеруются таким образом, чтобы галоген, если цепь не содержит двойной или тройной связи, получил наименьший номер. В названии соединения заместители перечисляются в алфавитном порядке:

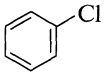
$CH_3—CH_2—Cl$
хлорэтан

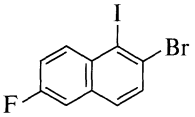
$Cl—CH_2—CH_2—F$
1-фтор-2-хлорэтан

$CH_3—C(Br)=CH_2$
2-бромпропен

$Cl—C\equiv C—Cl$
дихлорацетилен


2,3 -дибромциклогексен


хлорбензол

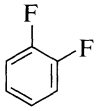

2-бром-1-иод-6-фторнафталин

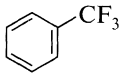
$CH_3—CH(Cl)—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$
2-метил-4-хлорпентан

$CH_3—CH(Br)—CH(Cl)—CH(CH_3)—CH(F)—CH_3$
2-бром-4-метил-5-фтор-3-хлоргексан

$CH_3—CH(Cl)—CH=CH—CH(CH_3)—CH_3$
2-метил-5-хлоргексен-3

$CH_3—F$
фторметан


о-дифторбензол


трифторметилбензол
(бензотрифторид)

Для некоторых простейших галогенопроизводных углеводородов сохраняются названия, в основе которых лежит название углеводородного остатка:

CH_3Cl метилхлорид	CH_3I метилиодид	CH_2Cl_2 метиленхлорид
$C_6H_5CH_2Cl$ бензилхлорид	$C_6H_5CHCl_2$ бензилиденхлорид	$CH_3—CH_2—Br$ этилбромид
$CH_3—CHCl—CH_3$ изопропилхлорид	$CH_2=CH—CH_2—Br$ аллилбромид	$CH_3—CCl_2—CH_3$ изопропилиденхлорид

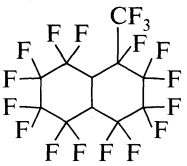
Широко используются *тривиальные* названия:

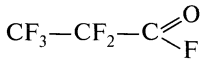
$COCl_2$ фосген	$CHCl_3$ хлороформ	$CHBr_3$ бромоформ
$:CCl_2$ дихлоркарбен	CHI_3 иодоформ	$CH_2=CH—Cl$ винилхлорид

Для полностью галогенированных углеводородов используется префикс ***пер-***:

$CBr_3—CBr_2—CBr_2—CBr_3$
пербромбутан

$CF_3—CF_2—CF_3$
перфторпропан


перфтор(декагидро-1-метилнафталин)

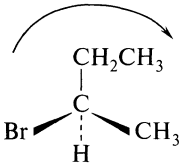

фторангидрид перфторпропановой кислоты

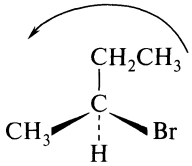
$CF_3—CF=CF_2$
перфторпропилен

$CF_3—CF_2—CFCl—COOH$
2-хлоргексафторбутановая кислота

$CF_3—CH_2—CF_2—CH_2—CF_2—CF_3$
2,2,4,4-тетрагидроперфторгексан

Подобно алкенам, галогеналканы, содержащие в своем составе асимметрический атом углерода, обладают оптической активностью:


(*R*)-2-бромбутан


(*S*)-2-бромбутан

О стереохимии органических соединений, принципах построения, физико-химических и других свойствах оптически активных соединений было изложено в главе 2.

19.2. Способы получения

Галогенопроизводные углеводородов получают прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогеноводородов к алкенам или алкинам, замещением кислородсодержащих или других групп на галоген. На схеме 19.1 показана генетическая связь между углеводородами, их галогенопроизводными и кислородсодержащими соединениями.

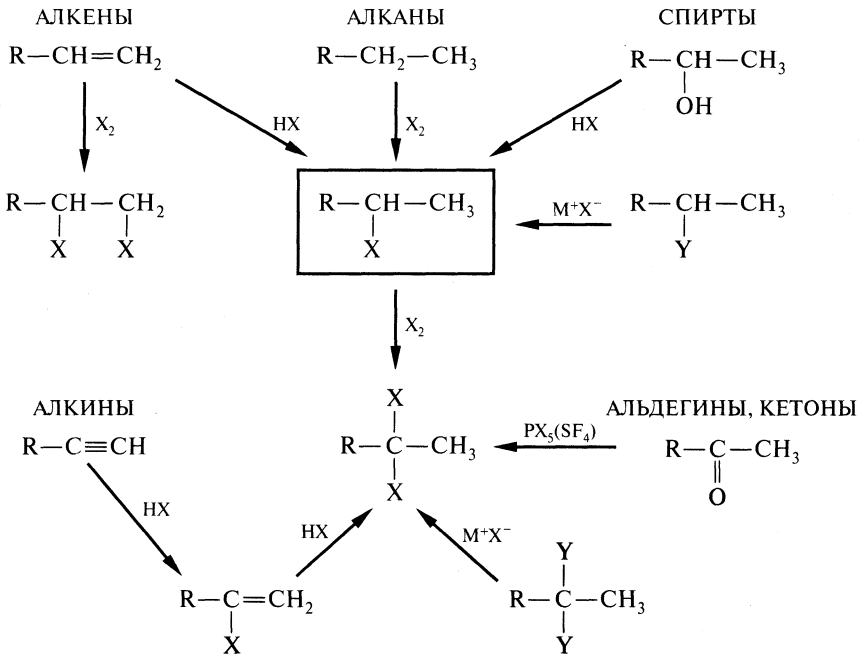
Получение галогенопроизводных углеводородов подробно рассмотрено в тех разделах, где описаны химические свойства различных классов органических соединений. Ниже приведен только перечень наиболее важных реакций получения галогенопроизводных углеводородов.

Галогенирование насыщенных углеводородов. При действии хлора на свету метан может быть прохлорирован последовательно до образования CCl_4:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ h\nu} CCl_4$$

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[-HF]{F_2,\ CoF_2} C_nF_{2n+2}$$

Схема 19.1. **Генетическая связь между углеводородами, их галогенопроизводными и кислородсодержащими соединениями**



Прямое *бромирование* для простейших алканов (метан, этан) малохарактерно. Бромирование других алканов протекает при нагревании и интенсивном УФ-облучении.

Прямое *иодирование* алканов не осуществляется. Иодопроизводные получают путем обмена хлора или брома на иод в растворе ацетона (иодид натрия хорошо растворим в ацетоне, а бромид или хлорид натрия практически нерастворимы):

$$\underset{\text{2-хлорбутан}}{CH_3CH_2CH(CH_3)Cl} + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} \underset{\text{2-иодбутан, 80\%}}{CH_3CH_2CH(CH_3)I} + NaCl$$

Тепловой эффект реакции *фторирования* углеводородов значительно превосходит энергию разрыва связи С—С, поэтому прямое фторирование органических соединений приводит к деструкции органической молекулы.

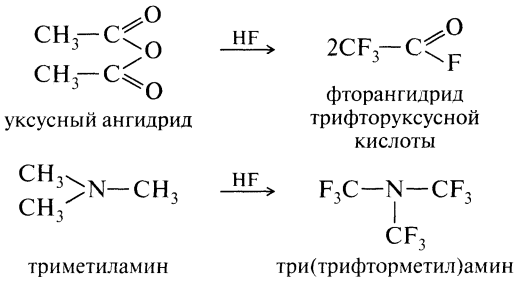
Для практического осуществления фторирования фтор разбавляют азотом и пропускают над медной сеткой или стружкой, покрытой кобальтом или никелем. Медная сетка служит для отвода теплоты; с углеводородами реагирует образующийся на ее поверхности трифторид кобальта, а фтор регенерирует этот высший фторид:

$$2CoF_3 + RH \longrightarrow RF + 2CoF_2 + HF$$

$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$

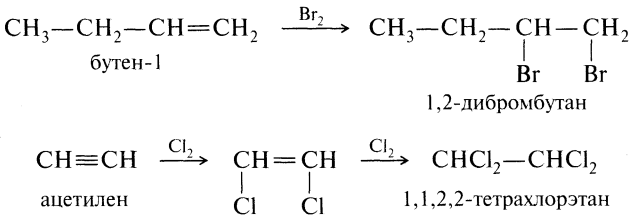
Для замещения водорода на фтор частично используют непосредственно CoF_3 (можно применять также NiF_3 или MnF_4).

Электрохимическое фторирование. Реакция Саймонса. Этот метод применяется, как правило, для получения полностью фторированных кислот, аминов, простых эфиров и некоторых органических соединений серы. При этом электролиз ведется в безводном фтороводороде (никелевый анод, напряжение 5—6 В, плотность тока 0,02 А/см^2):

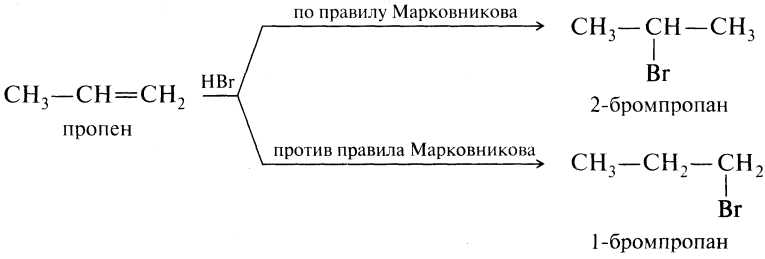


Алифатические углеводороды не фторируют из-за их низкой растворимости во фтороводороде.

Присоединение галогенов к ненасыщенным углеводородам. Конечным продуктом реакции присоединения к алкенам являются вицинальные дигалогенопроизводные, к алкинам -- тетрагалогенопроизводные:



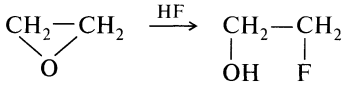
Присоединение галогеноводородов к ненасыщенным углеводородам, α-оксидам (1,2-эпоксидам). Присоединение галогеноводородов к алкенам происходит по механизму электрофильного присоединения в соответствии с правилом Марковникова. Особенностью бромоводорода является возможность радикального присоединения по двойной связи в присутствии пероксидов, которое происходит против правила Марковникова:



При взаимодействии алкинов с галогеноводородами в эквимолярном соотношении образуются галогеналкены, в избытке галогеноводорода — *гем*-дигалогеналканы:

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH{\equiv}CH} \xrightarrow{HCl,\ Hg^{2+},\ t} \underset{\text{винилхлорид}}{CH_2{=}CH{-}Cl} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{1,1-дихлорэтан}}{CH_3{-}CHCl_2}$$

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{HF} \underset{\text{2-фторпропан}}{CH_3{-}\underset{\underset{F}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

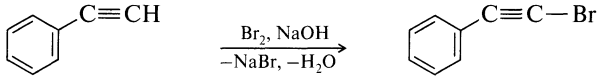


этиленоксид 2-фторэтанол

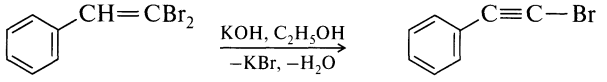
Дегидрогалогенирование 1,2-дигалогеналканов. Этим методом получают галогеналкены:

$$\underset{\text{2,3-дихлорбутан}}{CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3} \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{KOH\ (C_2H_5OH)} \underset{\text{2-хлорбутен-2}}{CH_3{>}C{=}C{<}^{CH_3}_{Cl}\ (H)}$$

Прямое галогенирование ацетиленовых углеводородов в щелочной среде и реакция дегидрогалогенирования дигалогеналкенов. Для получения галогеналкинов можно галогенировать ацетилен и монозамещенные ацетилены галогеном в щелочной среде или дегидрогалогенировать щелочью ди- и тригалогеналкены:



фенилацетилен бромфенилацетилен

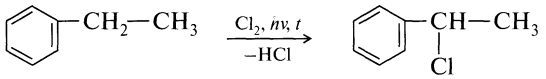


1,1-дибром-2-фенилэтилен бромфенилацетилен

Замещение аллильного водорода в ненасыщенных углеводородах. Реакция Львова. Аллил- и бензилгалогениды можно получать из соответствующих углеводородов по реакции радикального замещения. Хлорирование в аллильное положение протекает при температуре 400—600 °С, а бромирование — в присутствии инициаторов — свободных радикалов:

$$\underset{\text{бутен-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ 400\ ^\circ C} \underset{\text{3-хлорбутен-1}}{CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH{=}CH_2}$$

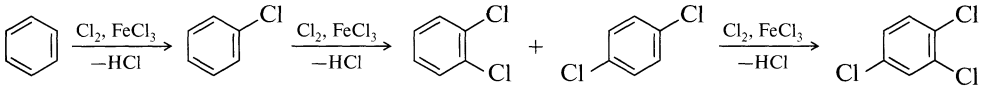
Замещение водорода в боковых цепях алкилароматических углеводородов. Реакция протекает с образованием продукта α-замещения:



1-фенил-1-хлорэтан

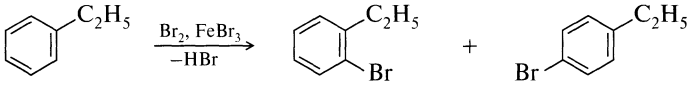
Галогенирование ароматических углеводородов. Прямое галогенирование аренов является главным методом получения галогенаренов (за исключением фтораренов).

Хлорирование происходит очень легко при взаимодействии арена с хлором в присутствии небольших количеств катализатора (кислоты Льюиса). При хлорировании бензола последовательно получают хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол:



Легко хлорируются толуол, ксилолы, дифенил, нафталин.

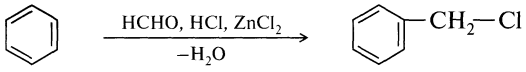
Бромирование аренов происходит труднее, чем хлорирование, и катализируется Fe, $FeBr_3$, I_2:



этилбензол *о*-бромэтилбензол *п*-бромэтилбензол

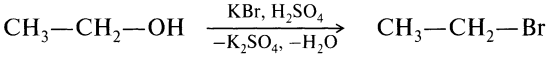
Иодирование аренов требует специальных условий: присутствие окислителей (HIO_3, $HNO_3 + H_2SO_4$, H_2O_2 и др.). Окислители превращают иод в катион I^+, который является электрофилом.

Хлорметилирование ароматических углеводородов. Реакция Блана. При обработке аренов формальдегидом и галогеноводородом в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, $ZnCl_2$) получаются галогенметиларены:



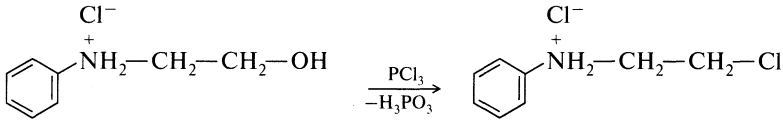
бензол бензилхлорид

Реакция спиртов с галогеноводородами. Замещение гидроксильной группы на атом галогена в спиртах происходит под действием галогеноводородов:



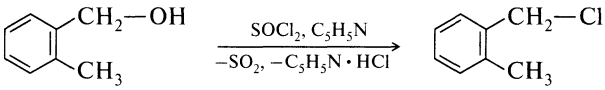
этанол бромэтан

Реакции спиртов с галогенидами фосфора или тионилхлоридом. В качестве действующего реагента в этих превращениях могут выступать галогениды фосфора(III) и фосфора(V):



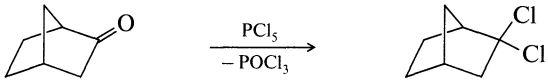
гидрохлорид *N*-(2-гидроксиэтил)анилина — гидрохлорид *N*-(2-хлорэтил)анилина

Наиболее удобным реагентом в реакциях замещения гидроксильной группы спиртов на хлор является тионилхлорид. Его, как правило, применяют в присутствии основания, например пиридина:



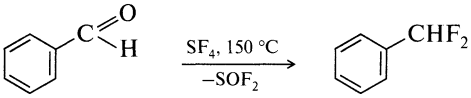
о-метилбензиловый спирт — *о*-метилбензилхлорид

Реакции альдегидов и кетонов с пентахлоридом фосфора. Реакция приводит к образованию *гем*-дихлоралканов:



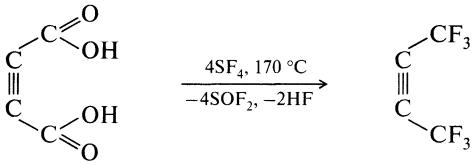
бицикло[2.2.1]гептанон-2 (норкамфора) — 2,2-дихлорбицикло[2.2.1]гептан (дихлорид норкамфоры)

Реакции альдегидов, кетонов или карбоновых кислот с тетрафторидом серы. Реакция карбонильных соединений приводит к образованию дифторидов:



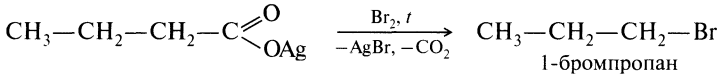
бензальдегид — бензальфторид

Карбоновые кислоты образуют трифторопроизводные:



ацетилендикарбоновая кислота — ди(трифторметил)ацетилен

Декарбоксилирование серебряных солей карбоновых кислот. Реакция Бородина. Реакция серебряных солей карбоновых кислот с бромом протекает через стадию декарбоксилирования соли и используется для получения бромуглеводородов:



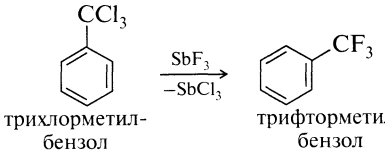
1-бромпропан

В некоторых первоисточниках эту реакцию часто называют реакцией Хунсдиккера, который повторно описал эту реакцию в 1942 г.

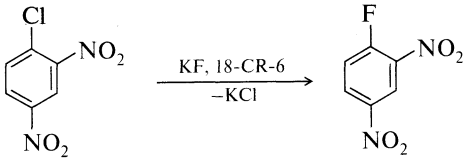
Замещение хлора на фтор. Реакция Свартса. Хлор в органических соединениях может быть замещен на фтор при помощи SbF_3, AgF_2 или HgF_3.

Подвижные атомы галогена (например, в α-хлорзамещенных кислотах или в этиленхлоргидрине) замещаются при обменной реакции с KF или NH_4F в полярных растворителях. Для замещения хлора в алкилхлоридах требуются значительно более жесткие условия: нагревание с AgF_2 или HgF_3. Легче обменивается хлор в трихлорметильной группе:

$$\underset{\text{1,1,1-трихлорбутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CCl_3} \xrightarrow[-SbF_2Cl]{SbF_3} \underset{\text{1,1-дихлор-1-фторбутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CFCl_2}$$

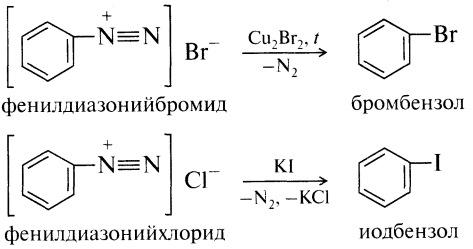


Замещение хлора в ароматическом кольце на фтор. В присутствии дибензо-18-краун-6 реакция проходит количественно:



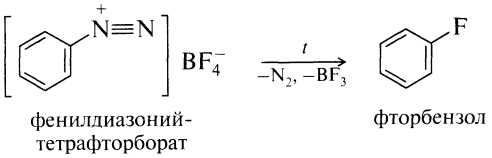
2,4-динитрофторбензол

Замещение диазогруппы на галоген. Реакции Зандмейера—Шимана. Реакция является удобным методом получения многих ароматических бром- и иодпроизводных:

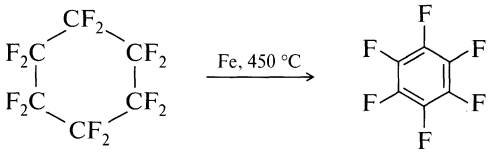


Эта реакция является лучшим методом введения иода в ароматические соединения.

Термическое разложение борфторидов арилдиазония. Реакция Шимана. Наибольшее распространение в синтезе фторопроизводных бензола нашла реакция замещения диазогруппы на фтор:



Гексафторбензол может быть получен дефторированием перфторциклогексана при нагревании над порошком железа:



перфторциклогексан гексафторбензол

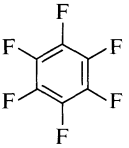
19.3. Физические свойства

Галогенопроизводные углеводородов при обычной температуре являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным сладковатым запахом. В воде нерастворимы и в большинстве случаев тяжелее ее.

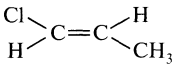
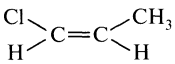
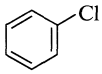
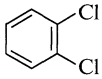
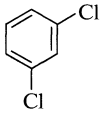
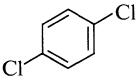
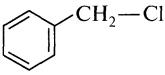
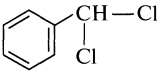
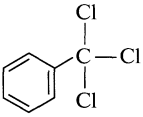
Температуры кипения возрастают при увеличении атомной массы галогена и числа атомов галогена и углерода. Исключение составляют полифторалканы, температура кипения которых уменьшается при увеличении числа атомов фтора в молекуле полифторалкана. Это означает, что при увеличении числа атомов фтора уменьшается межмолекулярное взаимодействие. При увеличении атомного радиуса галогена увеличиваются коэффициенты преломления света, что свидетельствует об увеличении поляризуемости при переходе от фтор- к иодопроизводным.

В табл. 19.1 приведена дополнительная информация о влиянии строения галогенопроизводных углеводородов на их физические свойства.

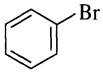
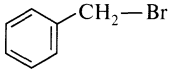
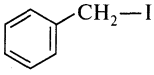
Таблица 19.1. **Физические свойства галогенопроизводных углеводородов**

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Фторопроизводные					
Фторметан	CH_3F	–142	–78	0,5786	1,1727
Дифторметан	CH_2F_2	—	–52	0,909	1,19
Трифторметан (фтороформ)	CHF_3	–160	–82	$1{,}52^{-100}$	—
Тетрафторметан	CF_4	–184	–129	$1{,}619^{-130}$	—
Фторэтан	CH_3CH_2F	–143	–38	$0{,}816^{-37}$	$1{,}3057^{-40}$
Тетрафторэтилен	$F_2C{=}CF_2$	–143	–76	$1{,}519^{-76}$	—
Фторбензол		–41	85	1,0225	1,4684
Гексафторбензол		–12	82	$1{,}612^{25}$	1,3760
Хлоропроизводные					
Хлорметан	CH_3Cl	–98	–24	0,9159	1,3389

Продолжение табл. 19.1

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Дихлорметан	CH_2Cl_2	–95	40	1,3266	1,4246
Трихлорметан (хлороформ)	$CHCl_3$	–64	61	1,4832	1,4459
Тетрахлорметан	CCl_4	–23	77	1,5940	1,4601
Хлорэтан	CH_3CH_2Cl	–136	12	0,8978	1,3676
1,2-Дихлорэтан	$ClCH_2CH_2Cl$	–35	83	1,2351	1,4448
Хлорэтилен (винилхлорид)	$CH_2{=}CHCl$	–154	–14	0,9106	1,3700
Трихлорэтилен	$Cl_2C{=}CHCl$	–73	87	1,4642	1,4773
Тетрахлорэтилен	$Cl_2C{=}CCl_2$	–19	121	1,6227	1,5053
1-Хлорпропан	$CH_3CH_2CH_2Cl$	–123	47	0,8904	1,3879
2-Хлорпропан	$CH_3CH(Cl)CH_3$	–117	36	0,8617	1,3777
1-Хлорпропен (*транс*-)		–99	37	0,9350	1,4054
1-Хлорпропен (*цис*-)		–135	33	0,9347	1,4055
2-Хлорпропен	$CH_2{=}C(Cl){-}CH_3$	–137	23	0,9017	1,3973
3-Хлорпропен (аллилхлорид)	$CH_2{=}CHCH_2Cl$	–135	45	0,9376	1,4157
Хлорбензол		–46	132	1,1063	1,5248
о-Дихлорбензол		–14	180	1,3048	1,5515
м-Дихлорбензол		–25	173	1,2884	1,5464
п-Дихлорбензол		54	174	1,2475	$1{,}5285^{60}$
Хлорметилбензол (бензилхлорид)		–39	179	1,103	1,5391
Дихлорметилбензол		–16	205	1,2561	1,5512
Трихлорметилбензол (бензотрихлорид)		–4	221	1,3723	1,5581
Бромопроизводные					
Бромметан	CH_3Br	–94	4	1,6755	1,4218
Дибромметан	CH_2Br_2	–53	97	2,4970	1,5420

Окончание табл. 19.1

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Трибромметан (бромоформ)	$CHBr_3$	8	150	2,8899	1,5976
Бромэтан	CH_3CH_2Br	–119	38	1,4604	1,4239
Бромбензол		–31	156	1,4950	1,5601
Бромметилбензол (бензилбромид)		–4	198	$1{,}438^{22}$	1,5752
Иодопроизводные					
Иодметан	CH_3I	–66	42	2,2790	1,5317
Дииодметан	CH_2I_2	6	182	3,3240	1,7425
Трииодметан (иодоформ)	CHI_3	123	218	4,008	—
Иодэтан	CH_3CH_2I	–108	72	1,9358	1,5133
Иодбензол		–31	188	1,8155	1,6204
Иодметилбензол (бензилиодид)		24	93 (1,3 кПа)	$1{,}7335^{25}$	$1{,}6334^{25}$

Замещение в органической молекуле одного из атомов водорода на фтор ведет к небольшому повышению температуры кипения. Напротив, перфторуглеводороды кипят ниже соответствующих углеводородов; исключение составляют только первые члены гомологического ряда. Такое необычное явление говорит о малых межмолекулярных взаимодействиях в полифторированных углеводородах. Еще более резкое понижение температуры кипения происходит при переходе от соединений с функциональными группами к их перфторированным аналогам. Так, ацетонитрил кипит при +78 °С, а перфторацетонитрил — при –64 °С.

Атомная рефракция фтора во фторорганических соединениях незначительна (1,0—1,29), что говорит о слабой поляризуемости связи С—F.

Фтороуглеводороды почти нерастворимы в большинстве полярных растворителей и лишь слабо растворимы в алканах керосиновых фракций. Они не смешиваются во всех отношениях даже со своими гомологами, имеющими меньшую молекулярную фракцию.

Низкая поляризуемость атома фтора (сравните n_D^{20} для CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br и CH_3I) определяет уникальные свойства фторированных углеводородов. В частности, их температуры кипения намного ближе к температурам кипения соответствующих углеводородов:

Соединение	$CH_3—CH_3$	$CF_3—CF_3$	$C_{10}H_{22}$
Молекулярная масса	30,1	138,0	142,3
Т. кип., °С	–88,6	–79	174,0
Т. пл., °С	–182,8	–100,6	–29,6

19.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Полосы поглощения в электронных спектрах галогеналканов лежат в области вакуумного ультрафиолета, поэтому галогеналканы можно использовать в качестве растворителей для съемки УФ-спектров. Только для иодалканов в области 260 нм проявляются полосы $n \rightarrow \sigma^*$-перехода небольшой интенсивности. В электронных спектрах арилгалогенидов наблюдаются полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода ароматического хромофора с небольшим вкладом переноса заряда с кольца на акцепторный атом галогена. Это приводит к незначительному батохромному смещению полос поглощения в спектрах арилгалогенидов по сравнению с незамещенными аренами.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах галогеноуглеводородов появляются полосы поглощения, отвечающие колебаниям с участием связи C—X. На рис. 19.1 представлен ИК-спектр хлорбензола.

Связь C—F, т. е. наличие атомов фтора, обусловливает высокую интенсивность поглощения в области 1400—1000 см$^{-1}$, и эта полоса может быть использована для идентификации фторопроизводных.

Связь C—Cl проявляется в ИК-спектре в области 750—700 см$^{-1}$. Наличие нескольких атомов хлора у одного и того же атома углерода приводит к повышению групповой частоты колебаний C—Cl, например CCl_4 поглощает при 797 см$^{-1}$.

Связь C—Br проявляется в области 600—500 см$^{-1}$, а связь C—I — в области 500 см$^{-1}$. Таким образом, связи C—Br и C—I поглощают при частотах, которые находятся вне диапазона, доступного для спектрометров с оптикой из хлорида натрия.

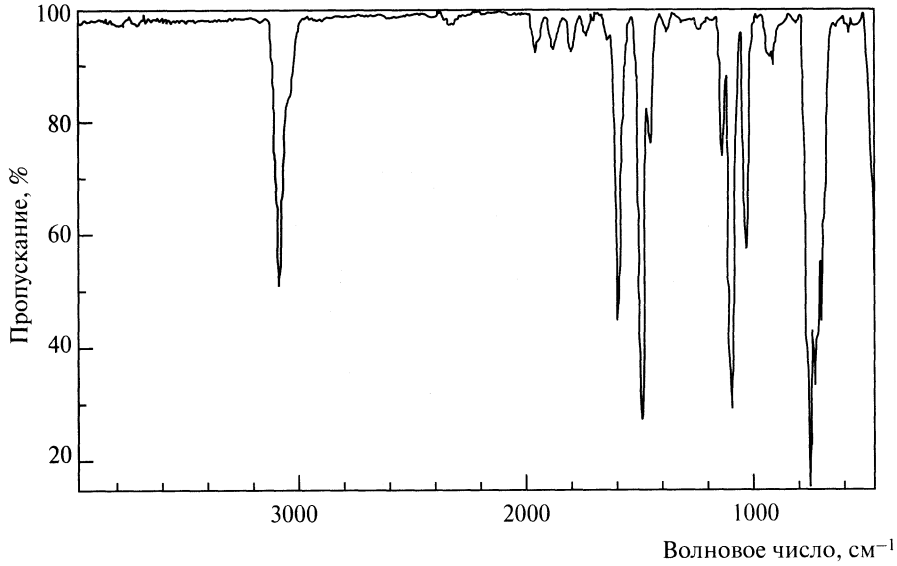


Рис. 19.1. ИК-спектр хлорбензола

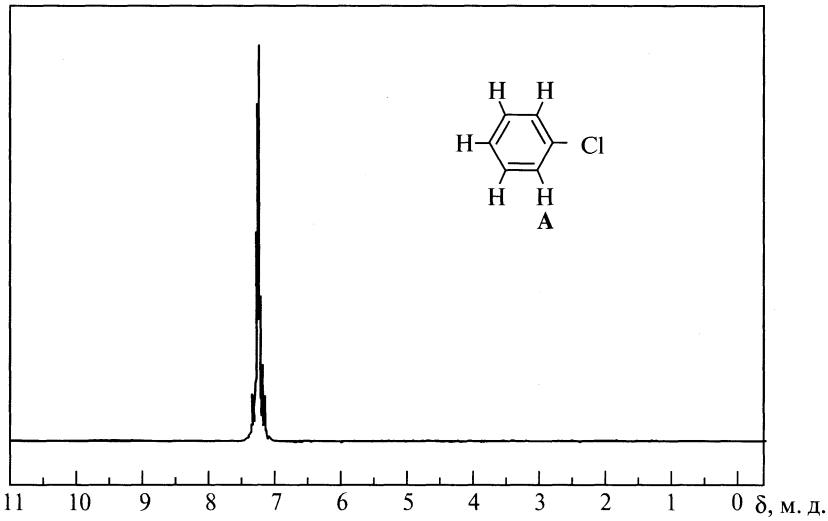


Рис. 19.2. ПМР-спектр хлорбензола:
А — от 7,43 до 7,14 м. д.

ЯМР-спектроскопия. Присоединение галогена к атому углерода, связанному с протоном, приводит к сдвигу сигнала в ПМР-спектре в слабое поле. По мере удаления галогена от анализируемого протона смещение сигнала в слабое поле снижается (рис. 19.2). Например для хлоропроизводных (δ, м. д.):

$$\overset{3,06}{CH_3}—Cl \qquad \overset{1,33}{CH_3}—\overset{3,47}{CH_2}—Cl \qquad \overset{1,06}{CH_3}—\overset{1,81}{CH_2}—\overset{3,47}{CH_2}—Cl$$

Увеличение отрицательного индуктивного эффекта галогена от иода к фтору приводит к закономерному смещению сигнала протонов метильной группы в слабое поле (δ, м. д.):

$$\overset{2,16}{CH_3}—I \qquad \overset{2,69}{CH_3}—Br \qquad \overset{3,06}{CH_3}—Cl \qquad \overset{4,10}{CH_3}—F$$

Аналогичная зависимость значений химических сдвигов (в м. д.) от природы галогена прослеживается и в спектрах ЯМР ^{13}C:

$$\overset{20,6}{CH_3}—\overset{-1,6}{CH_2}—I \qquad \overset{19,4}{CH_3}—\overset{27,6}{CH_2}—Br \qquad \overset{18,9}{CH_3}—\overset{39,9}{CH_2}—Cl \qquad \overset{15,8}{CH_3}—\overset{80,1}{CH_2}—F$$

На рис. 19.3 представлен ЯМР ^{13}C-спектр хлорбензола.

Масс-спектрометрия. В масс-спектрах галогенопроизводных алканов наблюдается интенсивный пик с возрастающей интенсивностью в ряду F, Cl, Br, I. Интенсивность быстро падает по мере увеличения массы алкильного радикала и его разветвленности. Молекулярный ион мал для F и Cl в случае *н*-алкильных цепей более длинных, чем пентил, а для Br и I — чем гептил и нонил соответственно. Иод можно идентифицировать по его большой молекулярной массе.

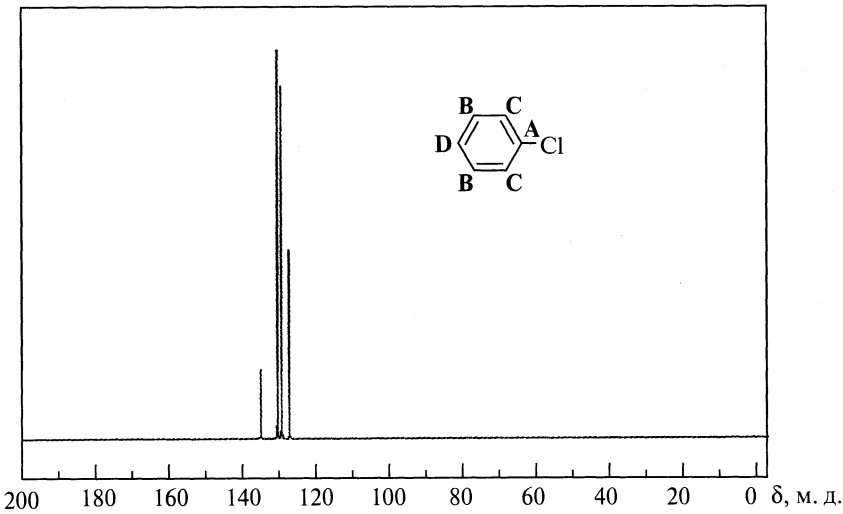


Рис. 19.3. ЯМР ^{13}C-спектр хлорбензола:
A — 126,43 м. д.; **B** — 128,63 м. д.; **C** — 129,72 м. д.; **D** — 134,33 м. д.

В ряду ароматических галогенопроизводных молекулярный ион — обычно очень интенсивный пик. Для всех хлор- и бромсодержащих углеводородов в масс-спектре наблюдается характерное распределение изотопных пиков.

Фрагментация происходит путем потери радикала галогена (I > Br > Cl > F) с последующим элиминированием алкенов или отрыва алкильного радикала и дальнейшим отщеплением кислоты HX, которое приводит к образованию алкенового катион-радикала.

Наиболее важным и характеристичным направлением фрагментации является так называемый β-разрыв, т. е. гомолитическое расщепление α,β-C—C- или C—H-связи по отношению к месту локализации заряда — гетероатому. При этом связанный с гетероатомом углерод переходит в sp^2-гибридное состояние и образуется четноэлектронный ион, стабилизированный благодаря перекрыванию *p*-орбитали углерода с *p*-орбиталью гетероатома:

$$CH_3{-}CH{=}X^+ \xleftarrow[-H^\bullet]{} CH_3{-}CH_2{-}X^{+\bullet} \xrightarrow[-CH_3^\bullet]{} CH_2{=}X^+$$

При этом интенсивность пиков фрагментов $CH_2{=}X^+$ падает в ряду F ≫ Cl > Br > I, поскольку эффективность перекрывания 2*p*-орбитали углерода с *p*-орбиталью гетероатома также резко уменьшается в ряду 2*p* > 3*p* > 4*p* > 5*p*. Поскольку значения массовых чисел фрагментов $CH_2{=}X^+$ не совпадают с приведенными ранее значениями массовых чисел характеристических ионов предельных, непредельных, циклических или ароматических углеводородов, то они легко идентифицируются, тем более что пики этих ионов часто имеют максимальную или близкую к ней интенсивность.

В случае ароматических галогенопроизводных углеводородов при наличии алкильных заместителей (C_n > 1) основной пик возникает в результате бензильного распада.

Интенсивные пики наблюдаются в основном в области низких масс. Характерные максимумы для Cl и Br дает фрагмент C_4H_8X (m/z 91/93 и 135/137 соответственно), который имеет циклическую структуру.

Преобладающие углеводородные фрагменты относятся главным образом к алкенильным (C_nH_{2n-1}) в случае F и Cl, смешанным алкильным (C_nH_{2n+1}) и алкенильным для Br и в основном к алкильным фрагментам (C_nH_{2n+1}) для I.

Фрагменты ароматических углеводородов C_nH_n, C_nH_{n-1} и C_nH_{n-2} (m/z 39, 51—53, 63—65, 75—77, ...).

В ряду арилгалогенидов вероятность образования иона $C_6H_5^+$ уменьшается в ряду: I > Br > Cl > F.

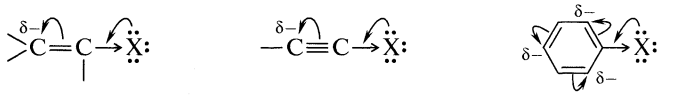
19.5. Электронное и пространственное строение

Электронная конфигурация атомов галогенов — фтора, хлора, брома и иода приобретает устойчивость двумя путями:

- превращением в анион путем приобретения электрона;
- образованием одинарной связи.

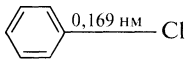
Поскольку электроотрицательности первых трех галогенов выше электроотрицательности атома углерода, то образованная с их участием ковалентная связь C—X поляризована по типу $C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$. Отсюда фтор, хлор и бром проявляют отрицательный индуктивный эффект. Электроотрицательности иода и углерода по шкале Полинга равны, однако в реальных условиях, вследствие межмолекулярного взаимодействия или под влиянием действующего реагента, иод может уходить от атома углерода в виде иодид-иона.

В ненасыщенных системах типа винил-, этинил- и арилгалогенидов галоген вступает в сопряжение с π-электронной системой углеродного остатка (+*M*-эффект), что приводит к повышению электроотрицательности β-углеродного атома в винил- и этинилгалогениде и в *o*- и *n*-положениях арилгалогенида:



Наряду с влиянием степени гибридизации атома углерода на длину связи углерод—галоген оказывает заметное влияние мезомерный эффект галогена:

$CH_3—CH_2\overset{0,178\ нм}{—}Cl$ $\qquad$ $CH{\equiv}C\overset{0,163\ нм}{—}Cl$

$CH_2{=}CH\overset{0,169\ нм}{—}Cl$ $\qquad$ 

Энергия связей углерод—галоген уменьшается в следующем порядке: C—F > C—Cl > C—Br > C—I (табл. 19.2).

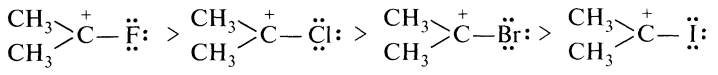
Таблица 19.2. **Характеристики связи C_{sp^3}—X**

Связь	Энергия диссоциации связи, кДж/моль	Дипольный момент μ, D	Длина связи, нм	Ковалентный радиус галогена, нм
CH_3—H	415	0,30	0,109	0,030
CH_3—F	443	1,81	0,141	0,060
CH_3—Cl	328	1,83	0,176	0,099
CH_3—Br	279	1,79	0,191	0,114
CH_3—I	240	1,60	0,210	0,136

Следует обратить внимание, что из представленных данных табл. 19.2 видно отсутствие пропорциональности между дипольным моментом и электроотрицательностями атомов галогена. Для связи C—F следовало бы ожидать бóльшего дипольного момента. Однако на дипольный момент влияет не только электроотрицательность (индуктивный эффект), но и наличие неподеленных пар электронов, ковалентный радиус атома и его поляризуемость. При этом следует иметь в виду то, что чем меньше (компактнее) атом галогена, тем ниже его поляризуемость. Отсюда в ряду галогенов поляризуемость уменьшается от иода к фтору: I > Br > Cl > F.

Энергия ионизации. Фотоэлектронный (ФЭ) спектр фторметана показан на рис. 19.4. Ни одна из полос не может быть отнесена к ионизации неподеленной электронной пары (НЭП) атома фтора. Считается, что широкая полоса ионизации в ФЭ-спектре указывает на сильное взаимодействие его неподеленной пары с σ-(C—H)-орбиталями метильной группы.

В отличие от фторметана в ФЭ-спектре других галогенметанов имеются характерные узкие полосы, свидетельствующие об отсутствии достаточно сильного взаимодействия НЭП с (C—H)-орбиталями (рис. 19.5). Эта особенность электронного строения атома фтора позволяет понять особенность реакционной способности и других галогенопроизводных, в частности устойчивость карбокатионов, в состав которых входит атом галогена:



Повышение устойчивости карбокатионов

Таким образом, по мере увеличения размера атома галогена стабилизирующий эффект его НЭП снижается: F > Cl > Br > I.

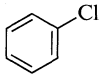
Ниже приведены σ_n-константы Гаммета и σ^+-константы Брауна:

Заместитель	F	Cl	Br	I
σ_n-	0,062	0,227	0,232	0,276
σ^+	–0,073	+0,114	+0,150	+0,135

Неподеленные пары электронов на галогене придают молекулам слабые электронодонорные свойства, особенно иодидам:

Соединение	$CH_3—\ddot{\underset{..}{I}}:$	$CH_3—\ddot{\underset{..}{Br}}:$	$CH_3—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$	$CH_3—\ddot{\underset{..}{F}}:$
ЭИ, эВ	9,54	10,59	11,28	13,04

Дипольные моменты у галогеналкенов и галогенаренов меньше, чем у подобных галогеналканов. Это свидетельствует о меньшей полярности связи C_{sp^2}—X:

Соединение	$CH_3—CH_2—Cl$	$CH_2=CH—Cl$	
μ, D	2,0	1,44	1,58

Причиной уменьшения полярности связи является, с одной стороны, изменение состояния гибридизации углеродного атома (sp^3 на sp^2), что вызывает увеличение электроотрицательности углеродного атома, связанного с галогеном, с другой — взаимодействие НЭП галогена с π-электронами двойной C=C-связи в алкенах и ароматических соединениях, что приводит к перераспределению электронной плотности:

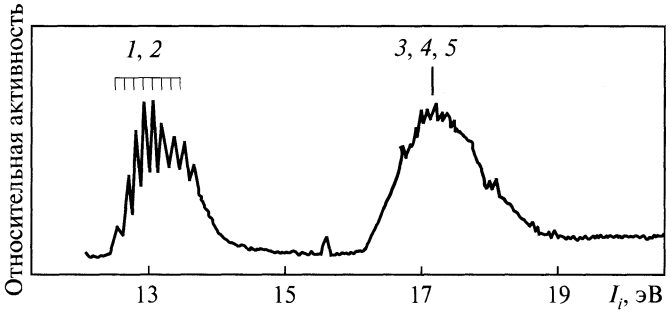


Рис. 19.4. Фотоэлектронный спектр фторметана:
1 — 13,0 эВ; *2* — 13,0 эВ; *3* — 17,06 эВ; *4* — 17,1 эВ; *5* — 17,1 эВ

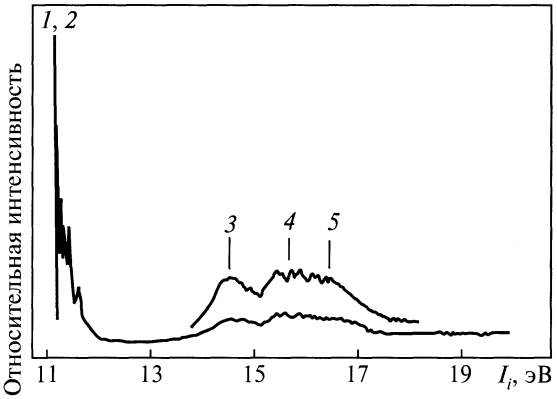
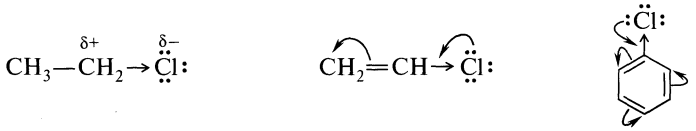


Рис. 19.5. Фотоэлектронный спектр хлорметана:
1 — 11,3 эВ; *2* — 11,3 эВ; *3* — 14,4 эВ; *4* — 15,5 эВ; *5* — 16,2 эВ



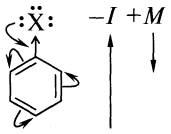
Вследствие такого распределения электронной плотности в молекулах винилхлорида и хлорбензола проявляются «особые» их свойства.

Атом галогена оказывает сильнейшее электроноакцепторное влияние на атом углерода, непосредственно с ним связанного, о чем свидетельствует константа Тафта σ*:

X	F	Cl	Br	I
σ*	+3,10	+2,90	+2,80	+2,36

Эффект взаимодействия свободной пары электронов атома галогена с π-электронной системой бензольного кольца снижает акцепторные свойства галогена. Однако потеря электронной плотности на атоме галогена меньше, чем ее пополнение за счет $-I$-эффекта, т. е. $+M$-эффект < $-I$-эффекта.

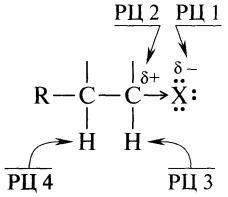
Количественной величиной, отражающей соотношение между отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным эффектом, для ароматических галогенопроизводных служит σ-константа Гаммета:

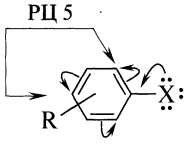


X	F	Cl	Br	I
$\sigma_{м-}$	+0,34	+0,37	+0,39	+0,35
$\sigma_{п-}$	+0,06	+0,23	+0,23	+0,28

19.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Исходя из состава и особенностей электронного строения функциональной группы C—Ẍ: (X = Cl, Br, I), а также принимая во внимание состав и строение связанного с ней радикала, у галогенопроизводных можно выделить следующие реакционные центры:





- РЦ 1 — нуклеофильный реакционный центр, обусловленный наличием НЭП на атоме галогена;
- РЦ 2 — электрофильный центр — атом углерода, непосредственно связанный с галогеном;
- РЦ 3 — электрофильный центр — атом водорода α-C—H-связи;

- РЦ 4 — электрофильный центр — атом водорода β-С—Н-связи;
- РЦ 5 — электрофильные центры галогензамещенных ареновых углеводородов (*о*-, *п*-положения бензольного кольца).

Вследствие поляризации связи $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}}:$ на атоме углерода возникает значительный дефицит электронов и открывается возможность нуклеофильной атаки и замещения галогена.

Реакционная способность субстрата в реакциях замещения будет определяться:

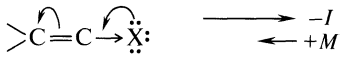
- механизмом реакции;
- природой атома галогена;
- природой радикала, связанного непосредственно с реакционным центром;
- реакционной способностью атакующего нуклеофила;
- внешними факторами: природой растворителя, природой катализатора и др.

Н-атомы поляризованной под влиянием галогена С—Н-связи (α- и β-) будут склонны участвовать в реакциях замещения и кислотной диссоциации (РЦ 3, РЦ 4).

В углеводородном радикале следует ожидать следующих химических превращений:

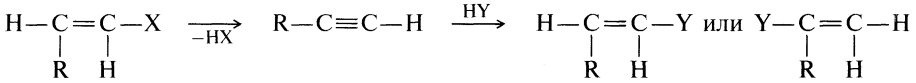
- присоединения (для галогеналкенов, галогеналкинов);
- полимеризации (для галогеналкенов);
- элиминирования (для галогеналканов, галогенаренов).

Нуклеофильное замещение групп, связанных с углеродом в состоянии sp^2-гибридизации, в общем случае затруднительно. Это связано с «двоесвязанностью» уходящей группы:



Исключение составляют случаи, когда рассматриваемый атом находится под влиянием сильных отрицательных эффектов (*–I*, *–M*), которые облегчают нуклеофильную атаку. Реакция протекает в два последовательных этапа — нуклеофильная атака, а затем анионный отрыв:

При использовании сильных оснований нуклеофильное замещение может происходить и при отсутствии активации. В этом случае реакция протекает по механизму *элиминирования—присоединения*:



19.7. Химические свойства

Для галогенопроизводных углеводородов характерна высокая реакционная способность. Благодаря электрофильности атома углерода, связанного с галогеном (РЦ 2), они легко вступают в реакции с металлами и различными нуклеофильными реагентами, приводящими к замещению галогена.

Галогенопроизводные углеводородов имеют важное синтетическое значение. Во многих синтезах они служат ключевыми соединениями. На схеме 19.2 представлены некоторые из таких реакций для первичных галогеналканов.

Несмотря на большое число и разнообразие реакций нуклеофильного замещения, все они протекают по одному механизму. Определенные сходства наблюдаются и в других реакциях, характерных для этого класса органических соединений, в частности в реакциях элиминирования.

Реакции нуклеофильного замещения. В общем виде реакцию нуклеофильного замещения можно представить следующей схемой:

$$R{:}X + N{:} \longrightarrow R{:}N + X{:}$$

В качестве нуклеофильного реагента N может выступать как анион, так и нейтральная молекула, обладающая хотя бы одной неподеленной электронной парой (т. е. основание Льюиса), например:

$$N = H_2\ddot{\underset{..}{O}},\ R{-}\ddot{\underset{..}{O}}H,\ H_2\ddot{\underset{..}{S}},\ R{-}\ddot{\underset{..}{S}}H,\ \ddot{N}H_3,\ HO^-,\ RO^-,\ HS^-,\ F^-,\ Cl^-,\ Br^-,\ I^-,\ CN^-,\ SCN^-,$$

$$NO_2^-,\ RCOO^-,\ R\underset{\underset{O^-}{|}}{C}{=}CHR \text{ и т. д.}$$

Замещаемая группа X, называемая уходящей группой, обычно обладает высокой электроотрицательностью и может уходить как в виде аниона, так и в виде незаряженной частицы — молекулы, отщепляющейся с электронами связи:

$$F^-,\ Cl^-,\ Br^-,\ I^-,\ HO^-,\ RO^-,\ RSO_3^-,\ RCOO^-,\ \ddot{N}R_3,\ \ddot{S}R_2 \text{ и т. д.}$$

Реакции нуклеофильного замещения обозначаются символом S_N (*S — substitution*, *N — nucleofilic*).

Механизм реакции. Для реакции алкилгалогенида RCH_2Cl с гидроксид-ионом в водном растворе можно представить два пути, два направления образования конечного продукта. В одном из них (S_N1) принимается, что реакция проходит в две стадии, первая из которых представляет медленную и обратимую диссоциацию алкилхлорида на алкил-катион и хлорид-ион; вторая заключается в быстром взаимодействии катиона с нуклеофилом.

Согласно *механизму* S_N1 реакция протекает в несколько стадий.

Первая стадия. Реакция диссоциации алкилгалогенида с образованием карбокатиона:

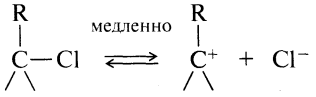
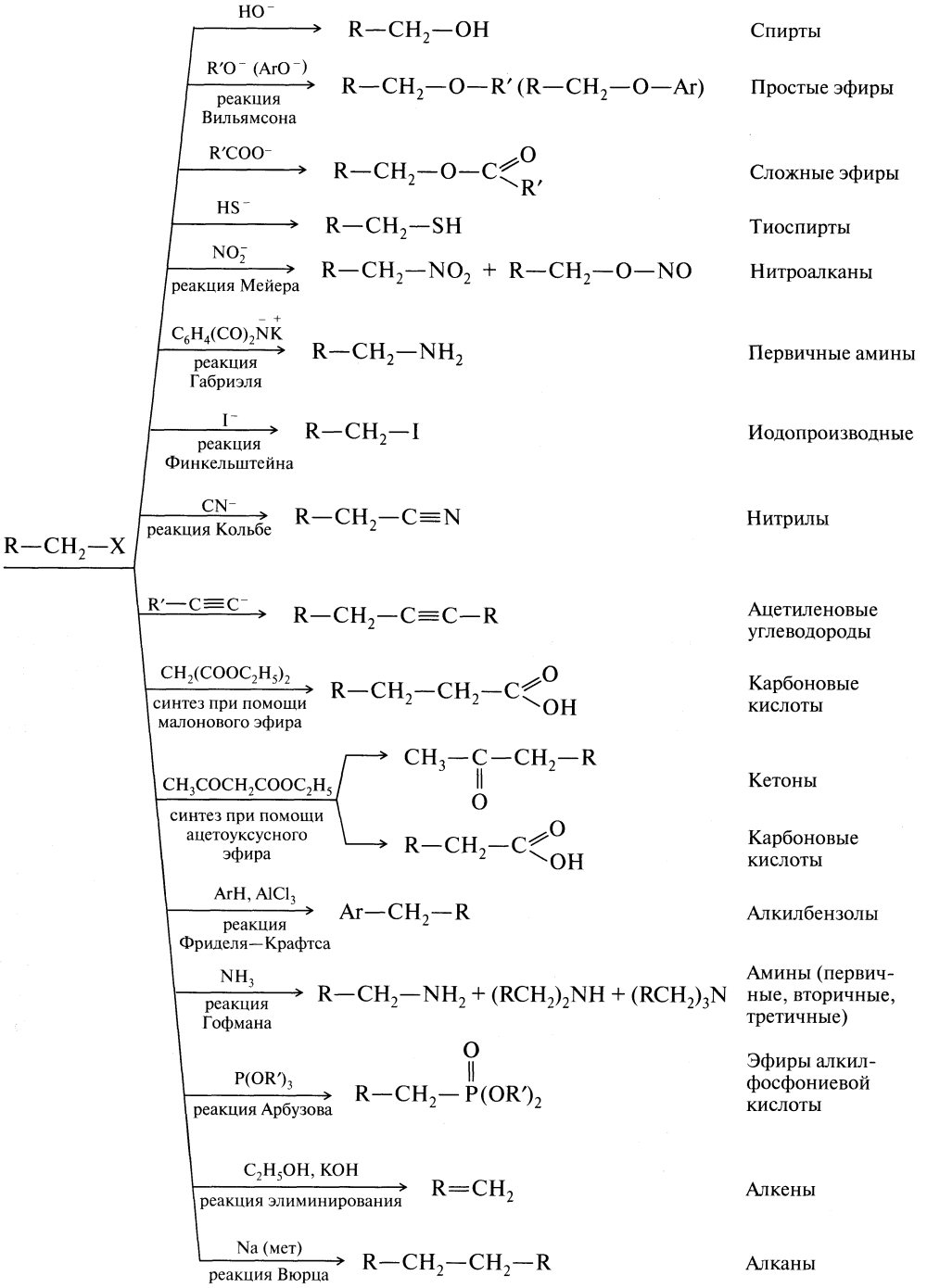
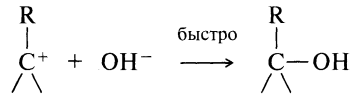


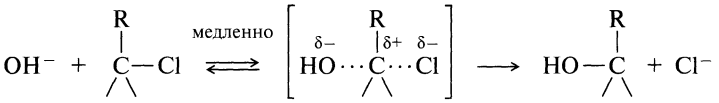
Схема 19.2. **Реакции первичных галогеналканов**



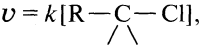
Вторая стадия. Взаимодействие карбокатиона с нуклеофильным реагентом:



Согласно *механизму* S_N2 реакция протекает в одну стадию. Атака гидроксид-иона на углерод происходит одновременно с уходом хлорид-иона. Это означает, что связь углерод—кислород образуется одновременно с разрывом связи углерод—хлор:



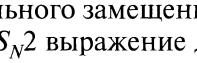
Таким образом, согласно механизму S_N1 суммарная скорость реакции измеряется скоростью первой стадии и зависит только от концентрации субстрата:



$$v = k[\mathrm{R{-}\underset{/\ \backslash}{C}{-}Cl}],$$

т. е. реакция имеет первый порядок по субстрату и нулевой — по действующему реагенту. Суммарный порядок равен 1. Отсюда этот механизм получил название S_N1 (реакция нуклеофильного замещения первого порядка).

Очевидно, для механизма S_N2 выражение для суммарной скорости реакции запишется:



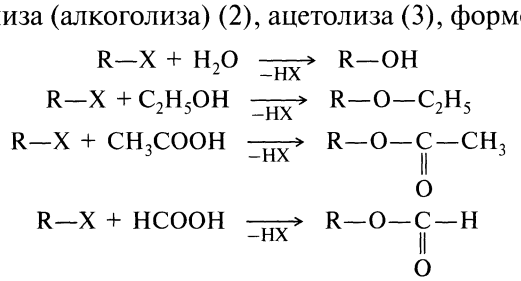
$$v = k[\mathrm{R{-}\underset{/\ \backslash}{C}{-}Cl}]^1[\mathrm{OH^-}]^1,$$

т. е. реакция имеет первый порядок по действующему реагенту и первый по субстрату. Суммарный порядок равен 2. Реакция обозначается символом S_N2 (реакция нуклеофильного замещения второго порядка).

На рис. 19.6 и 19.7 приведены диаграммы изменения потенциальной энергии при реакции нейтрального субстрата с анионным нуклеофилом.

В результате ионизации (см. рис. 19.6, стадия 1) образуется катион, а на стадии 2 происходит взаимодействие катиона и нуклеофила. Стадия 1 является лимитирующей (она обладает более высокой E_a), а стадия 2 — определяющей характер продукта реакции (на этой стадии катион превращается в продукт реакции).

Во многих реакциях нуклеофильного замещения в качестве нуклеофильного агента используется растворитель. Такие реакции называются реакцией сольволиза; при использовании в качестве растворителя воды, этанола, уксусной кислоты, муравьиной кислоты протекают соответственно реакции гидролиза (1), этанолиза (алкоголиза) (2), ацетолиза (3), формолиза (4):



$$\mathrm{R{-}X + H_2O \xrightarrow[-HX]{} R{-}OH} \quad (1)$$

$$\mathrm{R{-}X + C_2H_5OH \xrightarrow[-HX]{} R{-}O{-}C_2H_5} \quad (2)$$

$$\mathrm{R{-}X + CH_3COOH \xrightarrow[-HX]{} R{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} \quad (3)$$

$$\mathrm{R{-}X + HCOOH \xrightarrow[-HX]{} R{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}H} \quad (4)$$

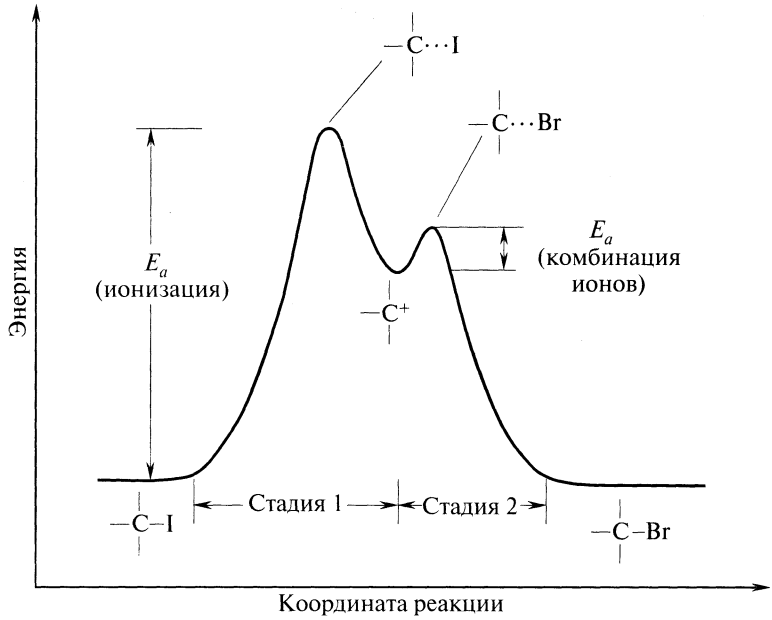


Рис. 19.6.. Энергетический профиль реакции S_N1

Скорости всех реакций сольволиза описываются формально как скорости реакций первого порядка, так как растворитель присутствует в таком большом избытке, что его концентрация не изменяется сколько-нибудь заметно в ходе реакции и, следовательно, не изменяется вклад концентрации растворителя в скорость процесса. Однако это не означает, что реакция действительно проте-

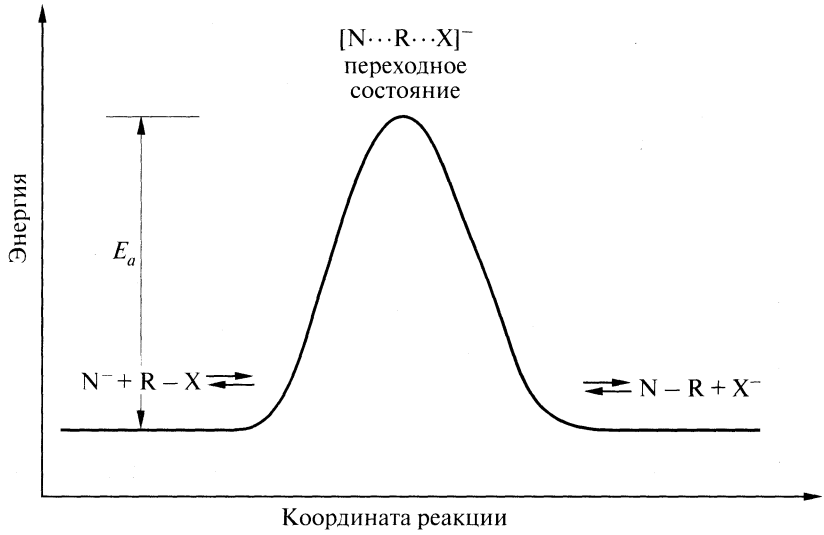
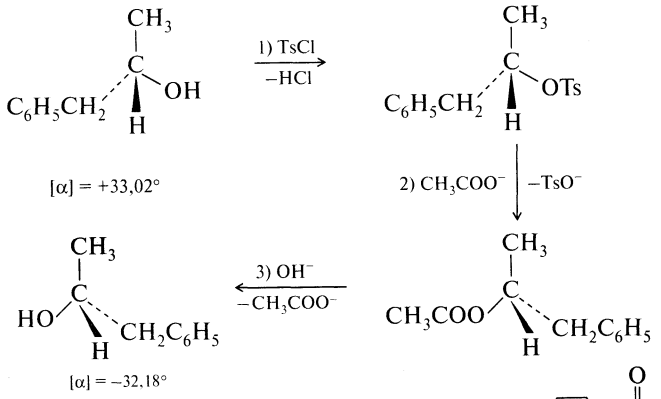
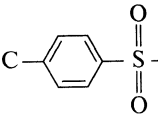


Рис. 19.7. Энергетический профиль реакции S_N2.
Образование активированного комплекса в переходном состоянии

кает по механизму S_N1. Чтобы четко идентифицировать тип реакции сольволиза, необходимо в реакционную систему ввести такой нуклеофил, который заведомо был бы более реакционноспособным, чем растворитель. И если при этом скорость реакции будет изменяться, то можно смело утверждать, что реакция протекает по механизму S_N2. Если не протекает, то по механизму S_N1.

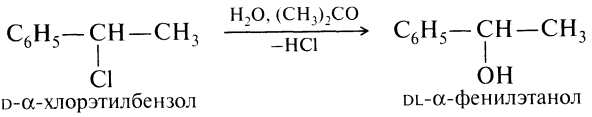
Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. При исследовании реакций нуклеофильного замещения у асимметрического атома углерода было показано, что в зависимости от строения исходных реагентов и условий проведения реакции стереохимический результат реакции может быть различным. Так, при проведении следующего цикла реакций оптическая активность практически полностью сохраняется, но знак вращения изменяется на противоположный:



где TsCl — хлорангидрид *п*-толуолсульфокислоты H_3C—  —Cl.

На стадиях реакций 1 и 3 связи асимметрического атома углерода не затрагиваются и, следовательно, его конфигурация остается неизменной. Отсюда следует, что стадия 2 — замещение *п*-толуолсульфонатной группы на ацетат-анион происходит с полным обращением конфигурации у реакционного центра, т. е. произошло так называемое вальденовское обращение (П. Вальден, 1896).

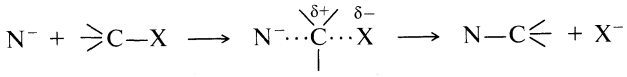
В то же время многие реакции нуклеофильного замещения идут с полной потерей оптической активности при каждом акте реакции. Так, реакция сольволиза оптически активного α-хлорэтилбензола в 80%-м водном растворе ацетона сопровождается 97%-й рацемизацией:



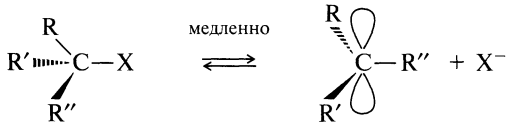
D-α-хлорэтилбензол DL-α-фенилэтанол

В чем причина? Ответ можно найти в механизме протекания этих реакций.

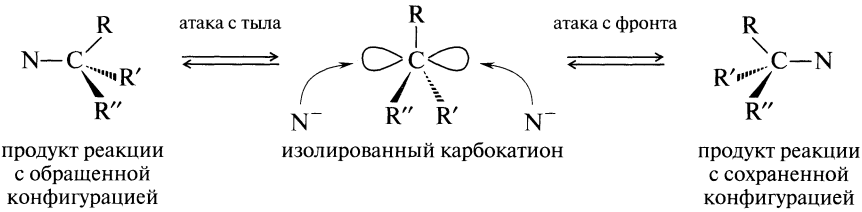
В первом случае (механизм S_N2) реакция осуществляется при атаке нуклеофильного реагента со стороны, противоположной уходящей группе:



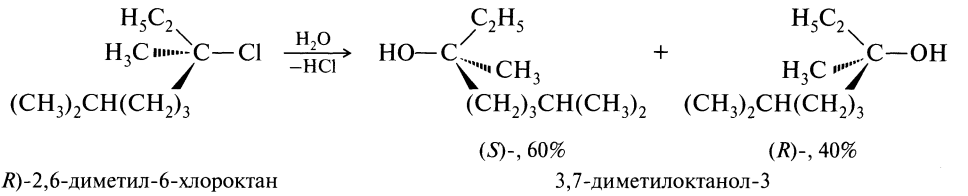
Во втором случае (механизм S_N1), т. е. при сольволизе α-хлорэтилбензола, реакция протекает через стадию образования карбокатиона. В образовавшемся карбокатионе все три связи положительно заряженного sp^2-гибридизованного атома углерода лежат в одной плоскости:



Нуклеофильный реагент может с одинаковой вероятностью атаковать образовавшийся плоский карбокатион с любой стороны — с фронта и с тыла, и в зависимости от того, с какой стороны происходит атака, образуются продукты с сохраненной или обращенной конфигурацией:



Вполне очевидно, что степень экранирования свободных орбиталей атома углерода в карбокатионе растворителем или уходящей группой будет определять стереохимический результат реакции S_N1. И действительно, при гидролизе (*R*)-2,6-диметил-6-хлороктана образуется соответствующий спирт, состоящий на 40% из энантиомера с сохраненной *R*-конфигурацией и на 60% — с обращенной *S*-конфигурацией:



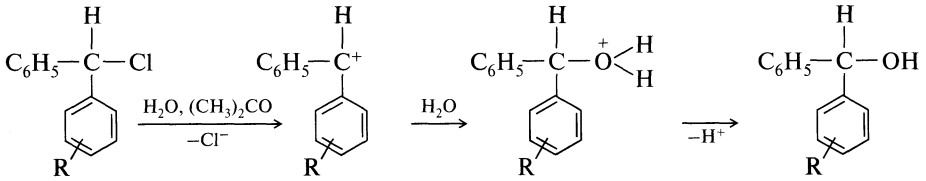
Реакции S_N1. Стадией, определяющей скорость реакции при S_N1-замещении, является стадия образования карбокатиона.

Влияние субстрата. Факторы, стабилизирующие образующийся катион, должны приводить к ускорению реакции S_N1-замещения. В связи с этим скорость S_N1-реакций должна возрастать при введении в α-положение к реакционному центру заместителей, способных делокализовать положительный заряд. И действительно, введение фенильных или аллильных заместителей, увеличивающих делокализацию заряда за счет сопряжения, или алкильных заместителей, способных к сверхсопряжению с реакционным центром, увеличивает скорость S_N1-процессов (табл. 19.3).

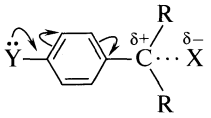
Таблица 19.3. **Относительные скорости S_N1-сольволиза хлоридов**

Соединение	$v_{отн}$	Соединение	$v_{отн}$
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl$	1,0	$(CH_3)_2CH{-}Cl$	0,1
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Cl$	$2 \cdot 10^3$	$(CH_3)_3C{-}Cl$	$4 \cdot 10^4$
$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}Cl$	$3 \cdot 10^6$	$C_6H_5{-}CH(CH_3){-}Cl$	$8 \cdot 10^4$
$CH_2{=}CH{-}C(CH_3)_2{-}Cl$	10^7	$(C_6H_5)_2CH{-}Cl$	$4 \cdot 10^7$
		$(C_6H_5)_3C{-}Cl$	$2 \cdot 10^{10}$

Для реакций, протекающих по механизму S_N1, характерны отрицательные и довольно высокие по абсолютной величине значения реакционных параметров ρ. Так, для сольволиза бензилхлорида в водном ацетоне при 25 °C ρ = –4,26:



Ввиду образования сравнительно устойчивого карбокатиона реакции S_N1 описываются σ^+-константами заместителей. Это говорит о том, что электронодефицитный реакционный центр в переходном состоянии находится в прямом полярном сопряжении с заместителем:



Стабилизация образующегося катиона возможна и в тех случаях, когда в α-положении к реакционному центру находится атом, имеющий неподеленную пару электронов. Так, α-хлорэфиры сольватируются по механизму S_N1:

$$R{-}O{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[-Cl^-]{\text{медленно}} R{-}O{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow R{-}\overset{+}{O}{=}CH_2$$

$$R{-}O{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[]{N^-} R{-}O{-}CH_2{-}N \quad \text{(быстро)}$$

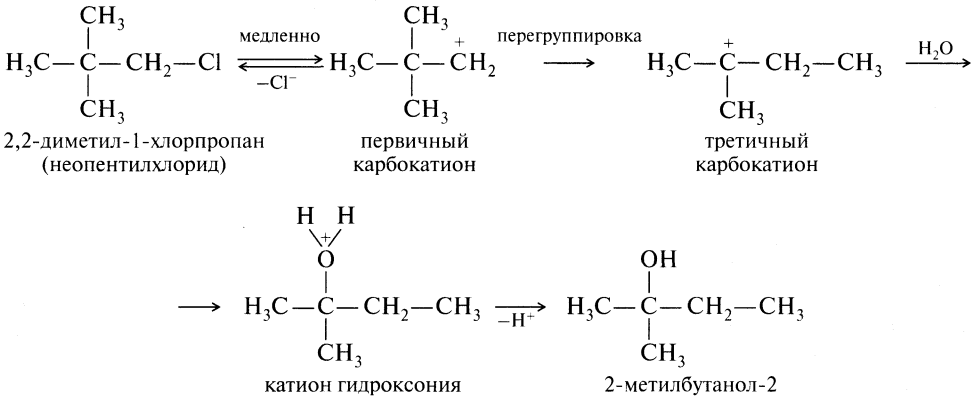
Электронное влияние соседних атомов и атомных группировок в стабилизации образующихся катионов зачастую играет определяющую роль. При этом следует обратить внимание на следующие экспериментальные данные. В реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида в водном 80%-м этаноле наблюдается вторичный изотопный эффект:

Соединение	$H_3C-C(CH_3)_2-Cl$	$D_3C-C(CH_3)_2-Cl$	$CD_3-C(CH_3)_2-Cl$
k_H / k_D	1	1,4	2,36

Вторичный изотопный эффект — эффект, при котором меченая изотопная связь находится непосредственно у места реакции, но в процессе реакции не разрывается.

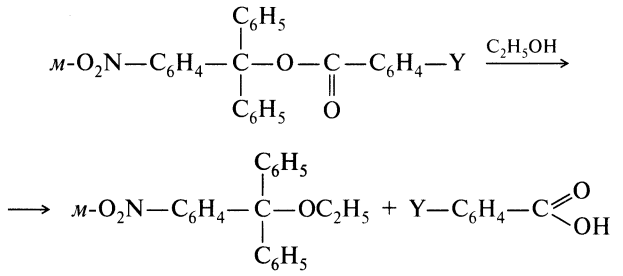
Нетрудно заметить, что в реакции сольволиза *трет*-бутилхлорида изотопный эффект примерно суммируется. Причина этого в том, что возникающий заряд стабилизируется путем гиперконъюгации с соседней связью углерод—водород. Из-за большей прочности связи C—D последняя менее способна к перекрыванию со свободной *p*-орбиталью, чем связь C—H.

Перегруппировки в реакциях S_N1. Электронное состояние образующегося в ходе реакции карбокатиона и участие соседних групп в его стабилизации влияет на состав продуктов реакции. Так, продуктом гидролиза неопентилхлорида является не первичный спирт, образование которого следовало ожидать, а исключительно третичный:



Реакции, приводящие к перегруппировке углеродного скелета, называются *перегруппировками Вагнера—Меервейна*.

Влияние природы уходящей группы. Введение электроноакцепторных заместителей в уходящую группу приводит к делокализации возникающего в ней отрицательного заряда и к увеличению скорости S_N1-реакции. Например, при сольволизе в этиловом спирте при 50 °C:

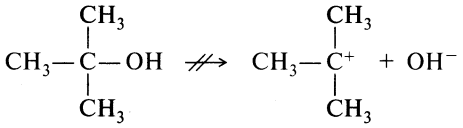


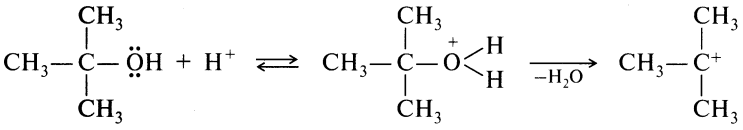
Y	*п*-CH_3O	H	*м*-CH_3O	*п*-Br	*м*-NO_2
$k \cdot 10^4$, c^{-1}	0,086	0,211	0,240	0,914	4,68
σ^+	–0,78	0,00	0,05	0,15	0,67

В ряду галогенопроизводных реакционная способность изменяется в следующем порядке: F ≪ Cl < Br < I, что связано с уменьшением энергии ионной диссоциации связи C—X в этом ряду. Например, при сольволизе в 80%-м этиловом спирте при 25 °C $(CH_3)_3CX$:

X	Cl	Br	I
$k \cdot 10^5$, c^{-1}	0,854	37,2	90,1

Стабильность уходящей группы — весьма важный фактор в реакции замещения. Например, реакция замещения гидроксильной группы в спиртах в обычных условиях не идет даже в третичных спиртах. В кислой среде сравнительно легко образуется катион гидроксония, в котором H_2O является легко уходящей группой:





Увеличения стабильности уходящей группы можно достигнуть, применяя катализаторы электрофильного характера. Например, в случае галогенопроизводных реакция замещения ускоряется, если использовать ионы серебра, способные образовывать комплексы с галогенид-ионами.

Особо важную роль играет увеличение стабильности уходящей группы за счет ее сольватации. С. Свен писал, что *без сольватации уходящего заместителя нет реакции нуклеофильного замещения.*

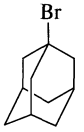
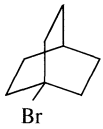
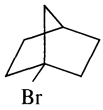
Таким образом, стабилизация как образующегося катиона, так и уходящей группы приводит к увеличению скорости мономолекулярного замещения.

Влияние стерических факторов. В карбокатионе атом углерода имеет sp^2-гибридизацию и связи С—С находятся под углами около 120° относительно друг друга. В исходном же галогеналкане углы между связями составляют около 109°. Таким образом, увеличение объема заместителей в исходном состоянии должно дестабилизировать его, что будет ускорять образование карбокатиона. Так, при сольволизе *п*-нитробензоатов получены следующие данные:

$$RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-NO_2\text{-}n \xrightarrow{H_2O,\ (CH_3)_2CO} R^+ + {}^-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-NO_2\text{-}n$$

R	$-C(CH_3)_3$	$-C[C(CH_3)_3]_3$	$-\overset{\overset{CH_2C(CH_3)_3}{\vert}}{C}[C(CH_3)_3]_2$	$-\overset{\overset{C(CH_3)_3}{\vert}}{C}[CH_2C(CH_3)_3]_2$
$v_{отн}$	1	13 500	19 400	680 000

Известна и обратная ситуация, когда образование карбокатиона приводит к росту стерических напряжений. В этом случае скорость S_N1-реакции уменьшается:

Соединение	$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{Br}{\vert}}{C}}-CH_3$			
$v_{отн}$ (80% C_2H_5OH)	1	10^{-3}	10^{-8}	10^{-13}

Влияние растворителя. Переходное состояние S_N1-процесса более полярно, чем у исходных реагентов. Это приводит к тому, что при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя сольватация переходного состояния увеличивается сильнее, чем сольватация исходного состояния. Следовательно, при увеличении полярности среды энергии переходного и исходного состояний будут снижаться, причем для переходного состояния это снижение будет бóльшим. Это должно приводить к увеличению скорости диссоциации с ростом полярности растворителя. Так, для ионизации *трет*-бутилиодида:

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}}-I \rightleftarrows CH_3-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C^+}} + I^-$$

в зависимости от полярности E_T^N растворителя было найдено:

Растворитель	C_6H_6	$C_6H_5OCH_3$	$C_6H_5CF_3$	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5C{\equiv}N$
E_T^N	0,111	0,198	0,241	0,324	0,333
$k \cdot 10^6$, c^{-1}	0,275	0,424	0,800	3,00	3,69

Если же исходный субстрат более полярен, чем переходное состояние (активированный комплекс), т. е. $RX^+ \longrightarrow \overset{\delta+}{R}\cdots\overset{\delta+}{X}$, то с увеличением полярности растворителя будет наблюдаться небольшое снижение скорости реакции.

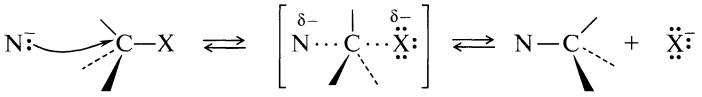
Ионы и ионные пары в реакциях S_N1. Если процесс S_N1 включает образование свободного карбокатиона, то нуклеофил должен с одинаковой легкостью атаковать его с обеих сторон (в силу планарности катиона), и это должно привести к полной рацемизации. Многие реакции S_N1 действительно завершаются образованием рацемического продукта, однако имеется большое число реакций, для которых это условие не выполняется. Эти и другие результаты позволили прийти к заключению, что во многих реакциях S_N1 определяющую роль играют ионные пары. В соответствии с этой концепцией S_N1-реакции протекают следующим образом:

$$\underset{}{R{-}X} \rightleftharpoons \underset{\text{ТИП}}{R^+X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{СРП}}{R^+||X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{ИИ}}{R^+ + X^-}$$

где ТИП — тесная ионная пара; СРП — сольватно-разделенная ионная пара; ИИ — изолированные ионы.

Продукты реакции могут образовываться с участием любого типа частиц, причем их поведение при этом отличается друг от друга. Так, нуклеофил может атаковать катион СРП только с противоположной от X^- стороны. В результате такой атаки будет образовываться продукт с обращенной конфигурацией. Таким образом, концепция ионных пар предполагает, что в реакциях S_N1 может происходить либо полная рацемизация, либо частичное обращение конфигурации, что и наблюдается в действительности.

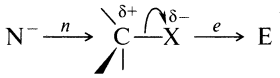
Реакции S_N2. Реакция начинается с атаки электронной пары нуклеофила N^- на тыльную сторону связи углерод—уходящая группа (C—X). Атом углерода в активированном комплексе имеет форму тригональной бипирамиды. В схеме можно видеть атаку электронной парой нуклеофила связи углерод—уходящая группа и разрыв этой связи:



Исходные соединения ⇌ [Активированный комплекс] ⇌ Продукты реакции

Влияние природы субстрата. В случае реакций S_N1 сделать вывод о влиянии заместителей на скорость процесса достаточно легко. В случае S_N2-реакций — картина более сложная. Рассмотрим изменение электронной плотности на реакционном центре при переходе от исходных соединений к активированному комплексу. При строго согласованном S_N2-процессе, т. е. когда расщепление старой связи и образование новой происходит строго одновременно, можно ожидать, что электронные эффекты заместителей не бу-

дут существенно сказываться на скорости процесса. Однако в действительности указанные два процесса не являются строго согласованными. В переходном состоянии



один из двух процессов (*n* или *e*) протекает быстрее. Если это относится к процессу *e*, тогда электронная плотность на реакционном центре ниже в активированном комплексе, чем в исходной молекуле. В этом случае следует ожидать ускоряющего действия электронодонорных заместителей.

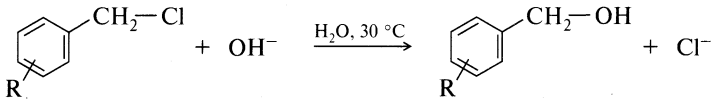
В других случаях разрыв старой связи может отставать от образования новой, тогда электронная плотность на реакционном центре будет больше в активированном комплексе, чем в исходной молекуле.

Исследования большого числа соединений с различными по характеру заместителями показали, что для большинства реакций бимолекулярного замещения характерно ускорение электроноакцепторными заместителями и, таким образом, образование новой связи обгоняет разрыв старой.

Приведенные соображения о связи реакционной способности с характером электронных смещений, происходящих под влиянием заместителей, указывают на возможность приложения соотношения Гаммета к исследованию механизма реакции нуклеофильного замещения. И действительно, если образование новой связи в переходном состоянии происходит быстрее, тогда доля положительного заряда на углероде в активированном комплексе уменьшается по сравнению с переходным, т. е. реакция нуклеофильна по отношению к субстрату, знак ρ — положительный.

Если превалирует процесс разрыва связи, то будет анионоидное отщепление, т. е. доля положительного заряда на углероде возрастает и знак ρ — отрицательный.

При таком подходе абсолютное значение ρ указывает, насколько более полно происходит в переходном состоянии процесс образования новой связи по сравнению с разрывом, или наоборот. В том случае, когда оба процесса (*n* и *e*) в переходном состоянии протекают строго синхронно (механизм *push-pull — тяни-толкай*), значение ρ мало отличается от нуля. Например, при изучении зависимости скорости S_N2-обмена галогена на гидроксильную группу было найдено, что ρ = –0,33:



Влияние природы уходящей группы. Ускорению процесса будут способствовать все факторы, уменьшающие энергию диссоциации по связи C—X и стабилизирующие образующийся анион. В связи с этим электроноакцепторные заместители в уходящей группе ускоряют реакцию, так как они стабили-

зируют частичный отрицательный заряд, возникающий в переходном состоянии (ρ = +0,9):

$$n\text{-}CH_3O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-C_6H_4-X + H_2O \longrightarrow CH_3OH + n\text{-}X-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagdown}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\diagdown\!\!\diagup}}{S}}-OH$$

X	NO_2	Br	H	CH_3	CH_3O
$v_{отн}$ (50 °C)	5,9	1,7	1,0	0,7	0,5
σ_{n-}	0,78	0,23	0,0	−0,17	−0,27

Как и в реакции S_N1, в реакции S_N2 большую роль играет энергия разрывающейся связи C—X. Реакционная способность галогенидов изменяется в следующем порядке: F ≪ Cl < Br < I. Например, в реакции

$$CH_3-CH_2-X + C_2H_5O^- \xrightarrow[-X^-]{} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$$

в зависимости от природы галогена скорость реакции изменяется в несколько сот раз:

X	Cl	Br	I
$k \cdot 10^3$, л/(моль • с)	0,011	0,55	0,9

Влияние стерических факторов. Большое влияние в реакциях S_N2 играют стерические факторы. Увеличение объема уходящей группы в большей степени дестабилизирует переходное состояние, чем исходное, и скорость реакции падает (табл. 19.4).

Таблица 19.4. **Относительные скорости S_N2-замещения в алкилбромидах при действии иодид-иона в ацетоне**

$$RBr + I^- \rightleftarrows RI + Br^-$$

Влияние α-замещения	Относительная скорость	Влияние β-замещения	Относительная скорость
CH_3-	145	CH_3-CH_2-	1
CH_3-CH_2-	1	$CH_3-CH_2-CH_2-$	0,82
$CH_3-CH(CH_3)-$	0,0078	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	0,036
$CH_3-C(CH_3)_2-$	< 0,00051	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$	0,000012

Влияние растворителя. В реакциях S_N2 влияние растворителя зависит от того, к какому из четырех (I—IV) зарядовых типов принадлежит реакция

(табл. 19.5). Для типов I и IV первоначальный заряд делокализуется в переходном состоянии, поэтому полярные растворители затрудняют эту реакцию. Для типа III в переходном состоянии первоначальные заряды уменьшаются, поэтому полярные растворители еще более затрудняют эту реакцию. И только реакции типа II, реагенты в которых не заряжены, а заряд возникает в переходном состоянии, ускоряются в полярных растворителях.

Таблица 19.5. **Переходные состояния в S_N1-реакциях для заряженных и незаряженных субстратов и в S_N2-реакциях четырех типов**

Реакции	Реагент и переходные состояния	Заряд в переходных состояниях в сравнении с исходными соединениями	Влияние увеличения полярности растворителя на скорость реакции
S_N2	Тип I: $RX + N^- \longrightarrow N^{\delta-}\cdots R\cdots X^{\delta-}$	Распределен	Небольшое снижение
S_N2	Тип II: $RX + N \longrightarrow N^{\delta+}\cdots R\cdots X^{\delta-}$	Повышен	Большое увеличение
S_N2	Тип III: $RX^+ + N^- \longrightarrow N^{\delta-}\cdots R\cdots X^{\delta+}$	Понижен	Большое снижение
S_N2	Тип IV: $RX^+ + N \longrightarrow N^{\delta+}\cdots R\cdots X^{\delta+}$	Распределен	Небольшое снижение
S_N1	$RX \longrightarrow R^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$	Повышен	Большое увеличение
S_N1	$RX^+ \longrightarrow R^{\delta+}\cdots X^{\delta+}$	Распределен	Небольшое снижение

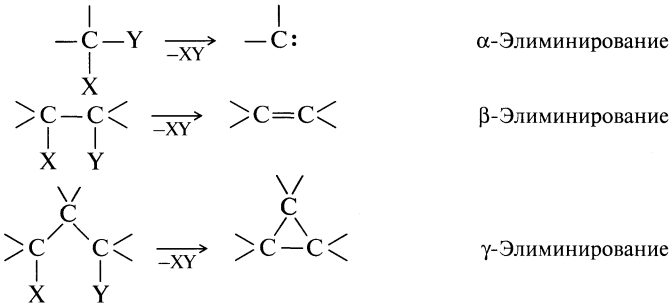
Для реакций, протекающих по механизму S_N2, необходимо учитывать различия между протонными и апротонными растворителями. В реакциях типа I и III переходное состояние лучше сольватируется полярными апротонными растворителями, тогда как исходный заряженный нуклеофил апротонными растворителями сольватируется хуже. Поэтому замена, скажем, метанола на диметилформамид или его производные, которые в различной степени способны сольватировать реагент и уходящую группу, должна сильно ускорять реакцию, что и можно наблюдать в реакции

$$CH_3{-}I + Cl^- \xrightarrow{25\ ^\circ C} CH_3{-}Cl + I^-$$

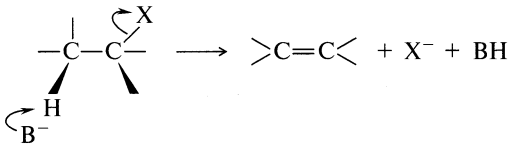
Растворитель	CH_3OH	$HCONH_2$	$HCONH(CH_3)$	$HCON(CH_3)_2$
$v_{отн}$	1	12,5	45,3	$1{,}2 \cdot 10^6$

Реакции типа II и IV значительно менее чувствительны к протонным и апротонным растворителям.

Реакции элиминирования. Различают реакции α-, β- и γ-элиминирования. В реакциях α-элиминирования обе группы отщепляются от одного и того же атома и в результате образуется карбен, в реакциях β-элиминирования происходит отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода. В результате β-элиминирования образуется двойная (или тройная) связь. В реакциях γ-элиминирования образуется трехчленный цикл:



Механизм реакции E2. В реакциях бимолекулярного элиминирования две группы отщепляются одновременно:



Таким образом, реакция протекает в одну стадию и характеризуется кинетикой второго порядка: первым по субстрату и первым по основанию B^-. Она аналогична реакциям, протекающим по механизму S_N2, и часто эти две реакции конкурируют друг с другом.

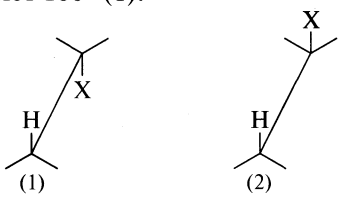
Применительно к субстрату различие между двумя возможными путями реакции заключается в направлении атаки реагентом: либо частица с неподеленной парой электронов атакует углерод (и, таким образом, действует как нуклеофил), либо она атакует водород (и тогда действует как основание). Как и в механизме S_N2, уходящая группа может быть положительно заряженной или нейтральной, а основание — отрицательно заряженным или нейтральным.

Механизм реакции *E*2 подтверждается, если:

1. Кинетические исследования указывают на второй порядок реакции.

2. При замене атома водорода, являющегося уходящей группой при элиминировании второго порядка, на дейтерий наблюдается изотопный эффект с величиной от 3 до 8, что согласуется с разрывом этой связи на лимитирующей стадии.

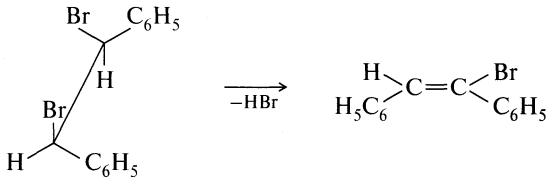
Реакция *E*2 стереоспецифична: пять атомов, участвующих в реакции, включая атом основания, в переходном состоянии должны лежать в одной плоскости. Это может быть достигнуто двумя путями. Группы H и X могут находиться в *транс*-положении по отношению друг к другу, и тогда двугранный угол между ними составляет 180° (1):



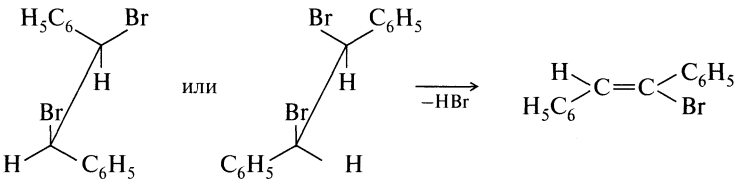
если же они находятся в *цис*-положении, двугранный угол составляет 0°. Конформация (1) называется *анти*-перипланарной. Элиминирование из такой

конформации, при которой H и X уходят в противоположных направлениях, называется *анти*-элиминированием. Конформация (2) — *син*-перипланарная. Элиминирование из этой конформации, при котором H и X уходят в одном и том же направлении, называют *син*-элиминированием. *Анти*-элиминирование обычно намного предпочтительнее *син*-элиминирования.

Например, при элиминировании HBr из *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана образуется *цис*-2-бромстильбен, тогда как из (+)- или (−)-изомера получается *транс*-алкен. Такое стереоспецифическое взаимодействие указывает на то, что в данном случае имеет место *анти*-элиминирование:



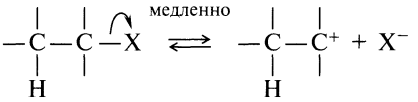
мезо-1,2-дибром-1,2-дифенилэтан *цис*-2-бромстильбен



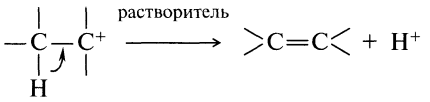
(±)-1,2-дибром-1,2-дифенилэтан *транс*-2-бромстильбен

Механизм реакции E1. Данный механизм представляет собой двухстадийный процесс, в котором лимитирующей стадией является ионизация субстрата с образованием карбокатиона, последний быстро отдает протон основанию, которым часто служит растворитель.

Первая стадия. Образование карбокатиона:



Вторая стадия. Стабилизация карбокатиона:



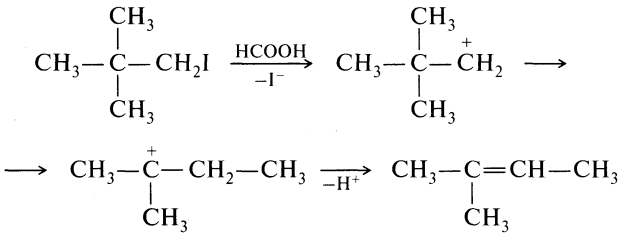
Точно так же, как механизм $E2$ аналогичен механизму S_N2 и конкурирует с ним, механизм $E1$ связан с механизмом S_N1. Действительно, первая стадия в механизме $E1$ в точности совпадает с первой стадией механизма S_N1. Вторая стадия отличается тем, что растворитель отрывает протон от β-углеродного атома быстрее, чем происходит атака нуклеофила по положительному атому углерода (реакция S_N1).

Доказательством протекания реакции по механизму $E1$ могут быть, если:

1. Реакция следует кинетике первого порядка.

2. При сравнении двух реакций, в которых субстрат отличается только уходящей группой, очевидно, что скорости их должны быть различны. Однако если карбокатион уже образовался, при условии одинаковых растворителей и температуры, в обоих случаях он должен претерпевать одно и то же превращение, так как природа уходящей группы не влияет на вторую стадию процесса. Это означает, что отношение элиминирования к замещению должно быть одинаковым.

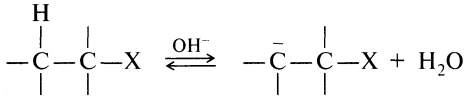
3. В реакциях $E1$ наблюдаются перегруппировки, так же как и в случае реакций S_N1:



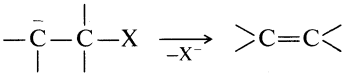
Если имеется возможность образования более стабильного карбокатиона, то сравнительно легко происходит также перегруппировка путем миграции протона:

Механизм реакции E1cB. В механизме $E1$ первой уходит X, а затем — H. В механизме $E2$ две группы уходят одновременно. Существует и третья возможность: первым уходит H, а затем — X. Это двустадийный процесс, называемый механизмом $E1cB$ или карбанионным механизмом, поскольку интермедиатом служит карбанион.

Первая стадия. Образование карбаниона:

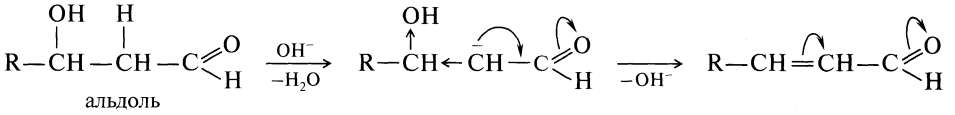


Вторая стадия. Стабилизация карбаниона:



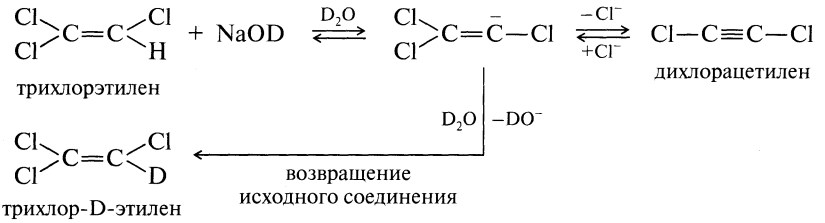
Символ *E*1*cB* отражает участие в реакции основания.

Из реакций, протекающих по механизму *E*1*cB*, можно отметить реакцию дегидратации гликолей, которая протекает под влиянием основания, что необходимо для дегидратации, так как OH — плохая уходящая группа:



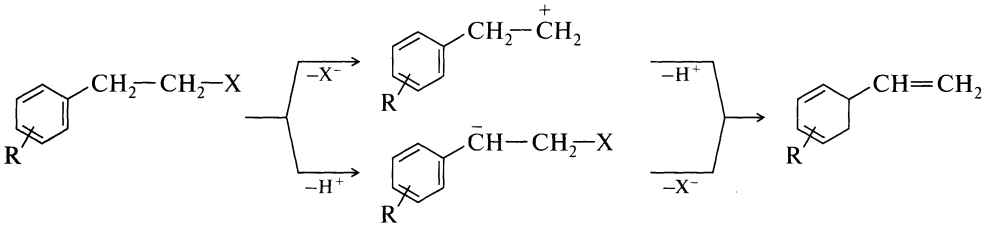
В пользу механизма *E*1*cB* свидетельствуют следующие данные:

1. Первая стадия механизма заключается в обратимом обмене протонами между субстратом и основанием. Если в основании имеется дейтерий, возвращенное исходное соединение должно содержать дейтерий. Это было подтверждено при проведении реакции



2. Механизм *E*1*cB* должен быть наиболее вероятным в случае субстратов, содержащих кислые атомы водорода и плохие уходящие группы. И это подтверждается многочисленными примерами.

Приведем в качестве примера исследования в ряду β-арилзамещенных производных. Положительные константы ρ служат указателем на отрицательно заряженное переходное состояние. Причем величина ρ для замещенных β-арильных групп должна возрастать по мере смещения реакции от механизма *E*1 к механизму *E*1*cB* с уменьшением способности X к отщеплению, что и наблюдается в действительности:



Уходящая группа X	I	Br	Cl	F
Константа реакции ρ	2,07	2,14	2,61	3,12

Ориентация двойной связи в реакциях элиминирования. В некоторых субстратах только при одном атоме углерода имеется β-водород и идентифи-

кация продукта не вызывает сомнений (за исключением тех случаев, когда происходят перегруппировки). Например:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Br \xrightarrow[-HBr]{} C_6H_5{-}CH{=}CH_2$$

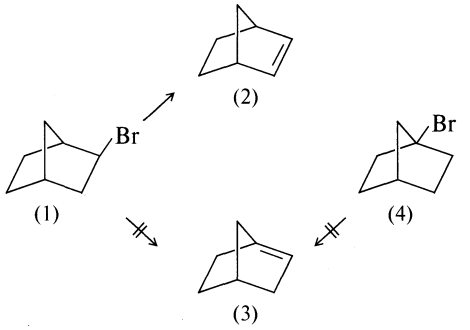
Однако в большинстве других случаев возможно образование двух или трех непредельных продуктов. Так, в простейшем случае *втор*-бутильное соединение может дать либо бутен-1, либо бутен-2:

$$CH_3{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-HBr]{} \begin{cases} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \text{ (бутен-1)} \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \text{ (бутен-2)} \end{cases}$$

Имеется ряд правил, позволяющих предсказать преимущественное образование того или иного продукта.

***Правило 1* (*правило Бредта*).** Независимо от механизма реакции двойная связь не может образовываться при атоме углерода в голове моста мостиковой системы за исключением систем с достаточно большим размером цикла.

Это означает, например, не только то, что соединение (1) в качестве единственного продукта дает соединение (2), а не (3) [соединение (3) неизвестно], но и то, что соединение (4) не подвергается элиминированию:



***Правило 2* (*правило Зайцева*).** Двойная связь преимущественно образуется у наиболее замещенного атома углерода:

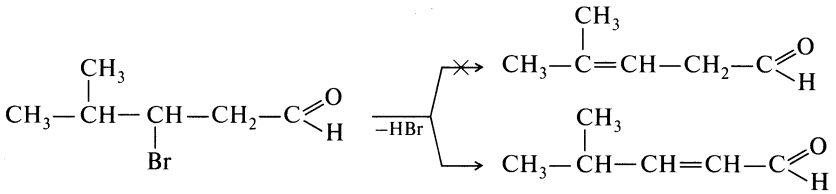
$$CH_3{-}\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-HBr]{} \begin{cases} CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ \not\rightarrow\ CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{cases}$$

В механизме $E1$ уходящая группа отделяется до того, как сделан выбор относительно направления образования двойной связи. Поэтому направление почти целиком определяется устойчивостью двух (или трех) возможных алкенов.

Из данных по теплотам сгорания известно, что с ростом числа алкильных заместителей устойчивость алкенов повышается.

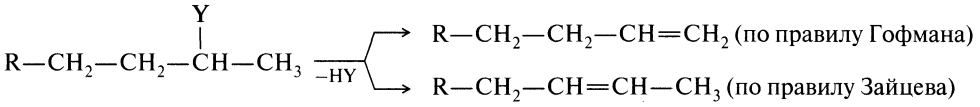
Правило 3. Если в молекуле уже имеется двойная связь (C=C или C=O), которая может оказаться в сопряжении с образующейся двойной связью, то преобладающим будет сопряженный продукт.

Это правило соблюдается даже в тех случаях, когда термодинамически образование такого продукта невыгодно, т. е. наблюдается исключение из правила Зайцева. Например:



Правило 4 (правило Гофмана). В реакциях термического разложения четвертичных аммониевых оснований образуются алкены с минимальным числом алкильных групп (т. е. отщепление водорода происходит от наиболее гидрогенизированного атома углерода).

Таким образом, в реакциях элиминирования некоторые соединения следуют правилу Зайцева и дают главным образом максимально замещенные алкены, другие следуют правилу Гофмана: двойная связь преимущественно образуется при наименее замещенном атоме углерода:

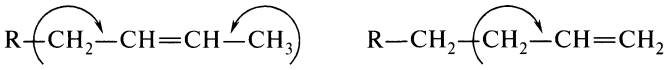


Обобщение экспериментальных данных привело в свое время к формулированию двух противоположных правил.

Образование алкена зависит от трех факторов:

- относительной легкости ухода протона из доступных альтернативных β-положений;
- относительной стабильности переходного состояния, ведущего к алкену;
- стерических факторов — от размера уходящей группы и размера основания, вызывающего отщепление.

Правило Зайцева, справедливое главным образом в реакциях отщепления алкилгалогенидов и спиртов, легко интерпретируется исходя из второго фактора: *алкен, имеющий большее число алкильных групп, стабильнее*, что может быть показано по теплотам сгорания, — факт, объясняемый эффектом сверхсопряжения:

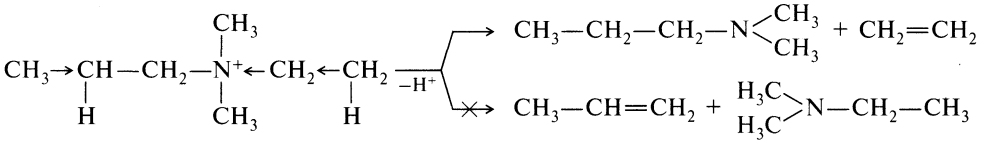


5C—H-связей 2C—H-связи

Следует отметить, что эффект сверхсопряжения алкильных групп в переходном состоянии реакции, протекающей по механизму *E*2, выражен сильнее, чем в конечном продукте, и это, очевидно, имеет решающее значение.

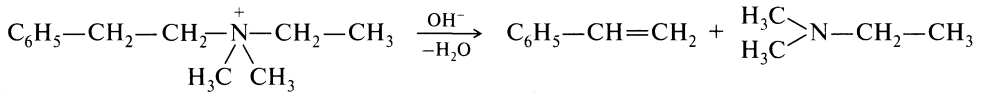
Расщепление по Гофману характерно преимущественно для соединений с заряженными уходящими группами (уходящими в виде нейтральных молекул); для правила Зайцева, наоборот, уходящая группа уходит из нуклеофильной молекулы в виде заряженной частицы X^-.

Так, при нагревании тетраалкиламмониевой соли образуется этилен, а не пропилен:



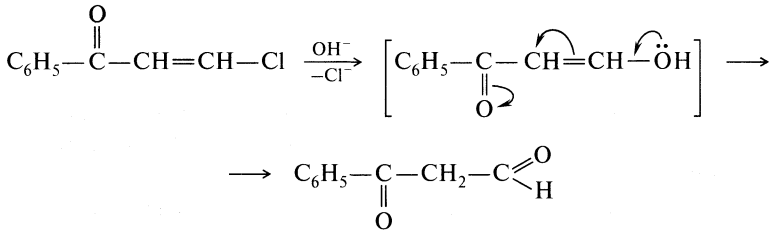
Это легко объяснить, если принять во внимание, что в данном случае решающую роль играет первый фактор: *легкость ухода протона*. Метильная группа в пропильном радикале понижает способность к отщеплению атома водорода у β-углеродного атома. В этильном радикале такая возможность отсутствует.

Наличие фенильной (винильной или аллильной) группы у β-углеродного атома заметно облегчает отщепление:

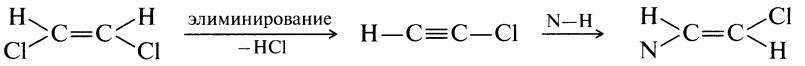


т. е. в этой и подобных структурах реакция контролируется правилом Зайцева даже в случае ониевых солей.

Реакции винилгалогенидов. Этиленовые β-хлоркетоны легко гидролизуются в щелочной среде:

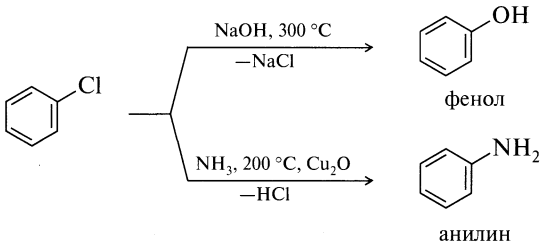


Если молекула не активирована, реакция протекает через стадию образования промежуточного соединения с тройной связью:



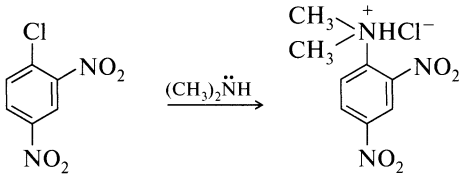
Реакции галогенаренов. Для галогенаренов со связью C_{sp^2}—X характерны два типа реакций — по связи C—галоген и по связи C—H в арильном радикале.

Галогенарены с трудом вступают в реакции нуклеофильного замещения. Если они и проходят, то в очень жестких условиях. Например:



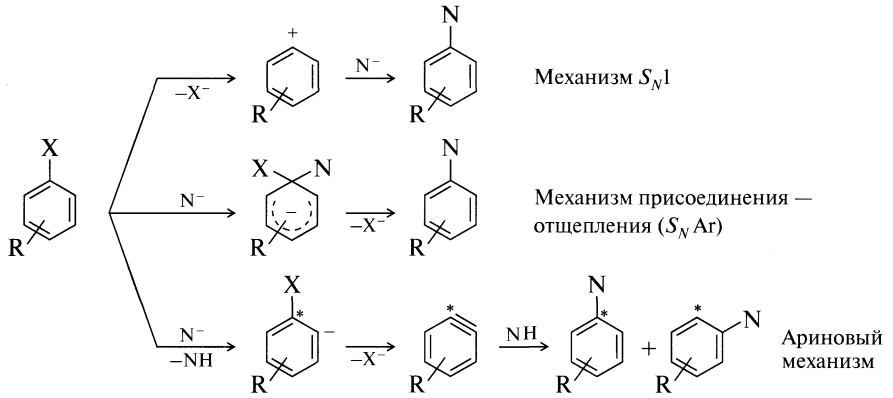
Значительно легче реагируют соединения, в которых в *орто*- и *пара*-положениях к атому галогена находятся электроотрицательные заместители, такие как нитро-, нитрозо-, циано-, карбокси- и другие группы, проявляющие $-I$- и $-M$-эффекты.

Так, 2,4-динитрохлорбензол реагирует с диметиламином уже при комнатной температуре:



2,4-динитрохлорбензол *N*,*N*-диметил-2,4-динитроанилинийхлорид

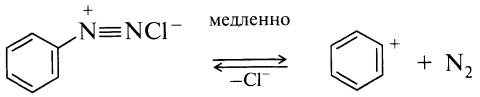
Таким образом, ароматические соединения могут вступать не только в реакции электрофильного замещения, но и в реакции нуклеофильного замещения. Механизмы этих реакций весьма разнообразны и определяются природой ароматической части молекулы, нуклеофила и условиями проведения реакции:



Механизм реакции S_N1. Мономолекулярный механизм S_N1 никогда не наблюдался с достаточной степенью определенности для арилгалогенидов и

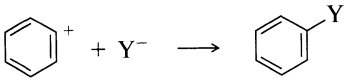
арилсульфонатов даже в случае активных молекул. Этот механизм характерен для реакций солей диазония.

Первая стадия. Реакция образования фенил-катиона:



фенилдиазонийхлорид

Вторая стадия. Реакция стабилизации фенилкатиона:



Среди доказательств в пользу протекания реакции по механизму, включающему образование фенил-катиона, следует отметить:

1. Скорость реакции диазониевых солей описывается уравнением первого порядка и не зависит от концентрации Y^-:

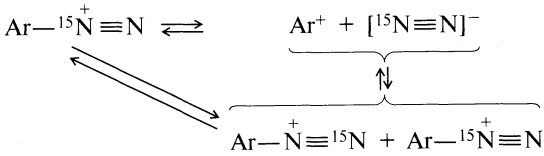
$$v = k[\mathrm{Ar{-}N_2^+}].$$

2. При добавлении солей галогенидов в больших концентрациях продуктом реакции является арилгалогенид, но скорость реакции не зависит от концентрации добавляемой соли.

3. Очень интересные наблюдения, поясняющие довольно тонкие детали этого механизма, были сделаны при использовании изотопной метки.

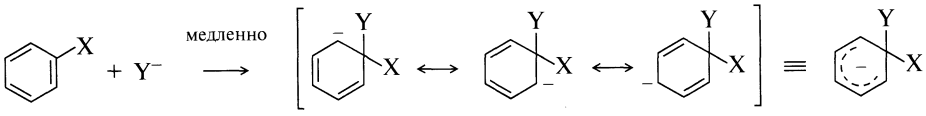
$$\mathrm{Ar{-}{}^{15}\overset{+}{N}{\equiv}N}$$

Возвращаемое исходное соединение содержало не только $\mathrm{Ar{-}{}^{15}\overset{+}{N}{\equiv}N}$, но и $\mathrm{Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}{}^{15}N}$. Это могло бы произойти только в том случае, если бы азот отрывался от кольца с образованием фенил-катиона, а затем снова присоединялся, но уже другим концом:



Механизм присоединения—отщепления. Этот наиболее важный механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду состоит из двух стадий.

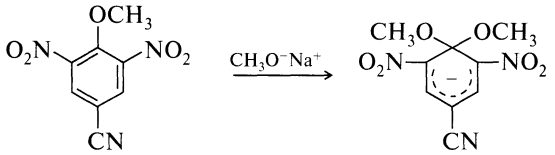
Первая стадия. Реакция образования фенил-аниона:



Вторая стадия. Реакция стабилизации фенил-аниона:

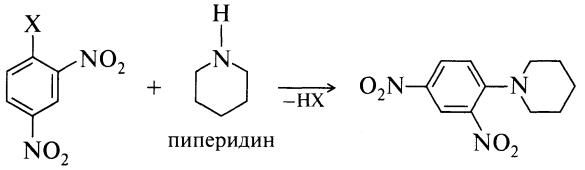
Данный механизм очень сходен с механизмом электрофильного ароматического замещения, включающего образование σ-комплекса. Как и при электрофильном замещении, в данном случае атакующая частица связывается с субстратом, образуя интермедиат, от которого затем отрывается уходящая группа.

В пользу этого механизма есть много доказательств, однако наиболее убедительным является то, что при действии метилата натрия на 4-циано-2,6-динитроанизол был выделен кристаллический комплекс:



Подобные интермедиаты — вполне устойчивые соли. Они называются *солями Мейзенгеймера.*

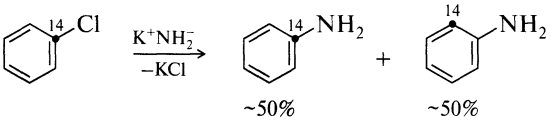
И еще одним очень важным доказательством в пользу механизма S_NAr является то, что в таких реакциях, как



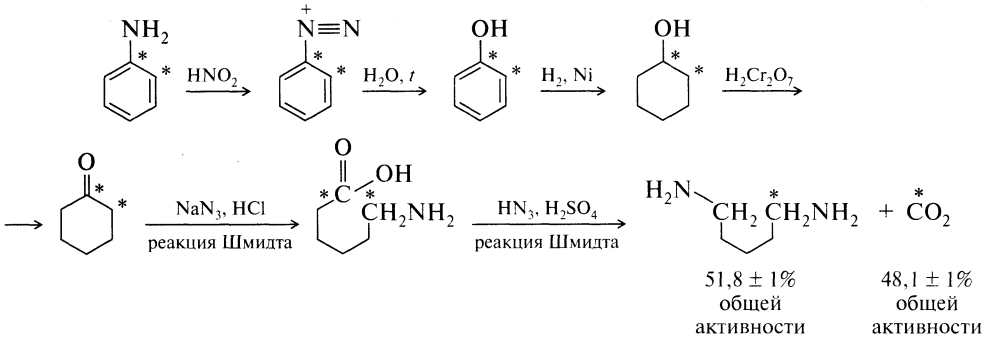
при X = F, Cl, Br, I фтор является наилучшей уходящей группой (в отличие от реакций S_N1 и S_N2, где фтор является самой худшей уходящей группой). Этот факт свидетельствует и о том, что даже в реакции S_NAr переходное состояние носит карбокатионоидный характер.

Ариновый механизм. Если в реакцию нуклеофильного замещения вступают ареновые углеводороды, не содержащие активирующих групп, то механизм реакции резко отличается от вышеописанных механизмов.

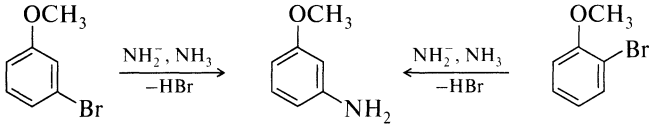
Самое удивительное и интересное заключается в том, что входящая группа не всегда занимает положение, освобождаемое уходящей группой. Это было продемонстрировано на примере реакции ^{14}C-хлорбензола с амидом калия:



Статистическое распределение меченого углерода между двумя положениями было доказано посредством следующих превращений:



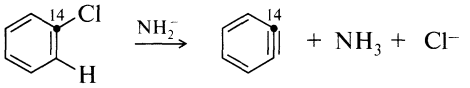
Еще одним интересным примером «аномального» замещения галогена в ароматическом кольце является образование одного и того же конечного продукта — *м*-анизидина при действии на *о*- и *м*-броманизолы амида натрия в жидком аммиаке:



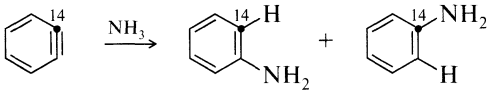
Образование *м*-анизидина из *о*- и *м*-броманизолов однозначно указывает на протекание реакции через стадию образования одного интермедиата.

Механизм кинезамещения. Эти и ряд других фактов объясняет механизм, включающий элиминирование и последующее нуклеофильное присоединение.

Первая стадия. Реакция образования дегидробензола (арина):



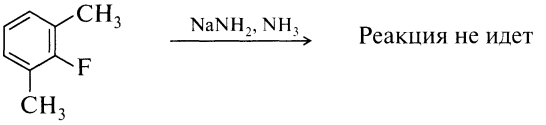
Вторая стадия. Реакция стабилизации дегидробензола:



Симметричный интермедиат может быть атакован молекулой NH_3 по любому из двух положений; этим и объясняется тот факт, что около половины анилина, полученного из радиоактивного хлорбензола, было мечено по положению 1, а около половины — по положению 2.

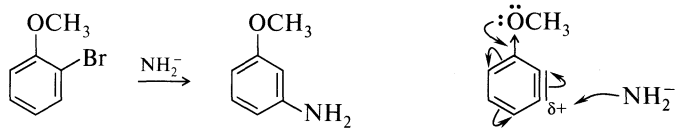
Имеются и другие доказательства в пользу рассматриваемого механизма:

1. С арилгалогенидами, имеющими два *орто*-заместителя, реакция идти не должна, что и наблюдается в действительности:



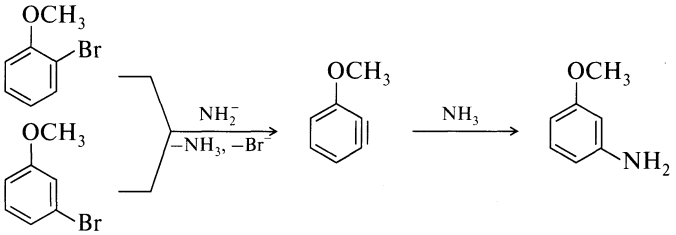
1,3-диметил-2-фторбензол

2. Причина того, что в реакции не образуется смесь изомеров в соотношении 1 : 1, заключается в несимметричности интермедиата и в электронном воздействии метоксигруппы на субстрат (OCH_3-группа направляет входящую группу не в *орто*-, а в *мета*-положение):



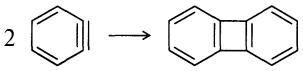
о-броманизол *м*-анизидин

3. Механизм кинезамещения объясняет и «аномальное» поведение *о*- и *м*-броманизолов при действии на них амида натрия:



4. Порядок в реакционной способности галогенидов Br > I > Cl > F (при проведении реакции с KNH_2 в жидком аммиаке) указывает на механизм, отличный от механизма S_NAr.

5. Дегидробензолы можно поймать в ловушку или изучить их масс-спектрометрически:

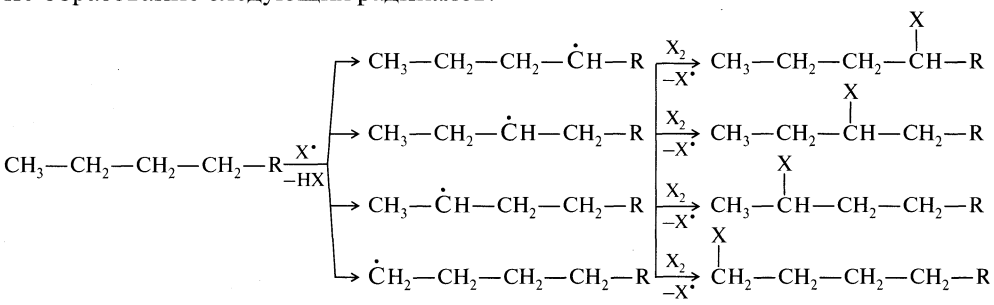


дифенилен

Реакции радикального замещения. При рассмотрении химических свойств алканов, их реакций радикального замещения было отмечено, что метан может галогенироваться и далее вплоть до образования тетрахлорида углерода:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{метилхлорид}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{метиленхлорид}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\,h\nu} \underset{\text{тетрахлорид углерода}}{CCl_4}$$

В реакции радикального галогенирования бутана, в соответствии с механизмом реакции галогенирования, на *лимитирующей стадии реакции* возможно образование следующих радикалов:



Экспериментально установлено, что не все атомы водорода на этой стадии атакуются одинаково. Более того, установлено, что атака действующего радикала $X^{\bullet}$ в значительной степени зависит от природы заместителя R (Cl, Br, I, F или любой другой заместитель) (табл. 19.6).

Таблица 19.6. **Реакционная способность монозамещенных бутанов в реакции хлорирования**

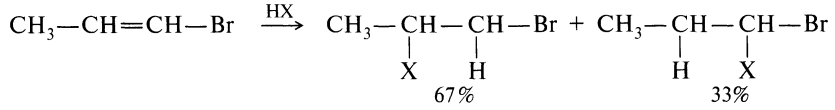
R—	CH_2—	CH_2—	CH_2—	CH_3
	α	β	γ	δ
H—	1	4	4	1
F—	0,9	2	4	1
Cl—	0,8	2	4	1
Br—	0,4	—	4	1
CF_3—	0,04	1	4	1
CH_3O—	4	1	4	1
C_6H_5—	7	1	4	1
$CH_2{=}CH$—	4	1	4	1
$(CH_3)_3C$—	3	4	5	1

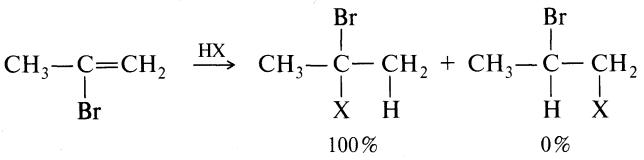
Данные, приведенные в табл. 19.6, показывают, что заместитель влияет лишь на ближайшие два атома углерода. Влияние на следующие звенья слишком мало, чтобы его можно было заметить. Все заместители, кроме *трет*-бутильного, дезактивируют β-положение, и все заместители, кроме последних четырех, дезактивируют также α-положение.

Таким образом, в радикальных реакциях галогеналканов при рассмотрении влияния эффектов заместителей на реакционную способность различных по характеру атомов водорода необходимо учитывать три фактора:

- энергетический (прочность C—H-связи);
- электронный (полярные эффекты заместителей);
- стерический.

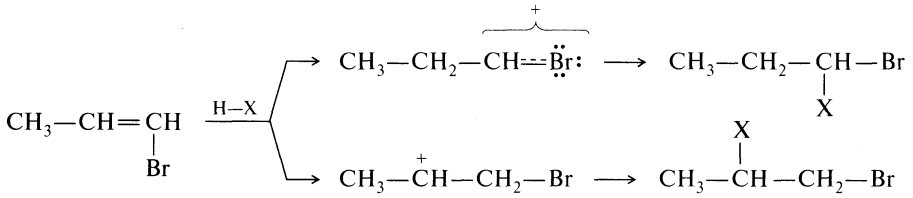
Реакции электрофильного присоединения к алкенилгалогенидам. Ориентация по правилу Марковникова основана исключительно на меньшей энергии активации образующегося интермедиата. К трифторметилэтилену $CF_3{-}CH{=}CH_2$ галогеноводороды присоединяются уже не по правилу Марковникова. Не в полном соответствии с этим правилом происходит присоединение электрофильных реагентов к галогенопроизводным непредельных углеводородов:



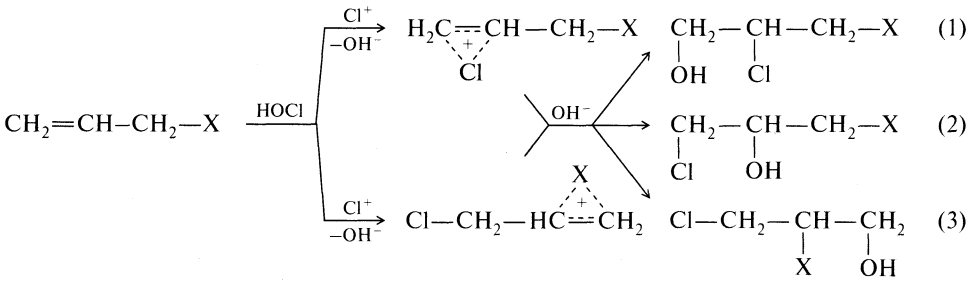


$$CH_3{-}CH{=}CHCl \xrightarrow{HX} \underset{90\%}{CH_3{-}\underset{X}{CH}{-}\underset{H}{CH}{-}Cl} + \underset{10\%}{CH_3{-}\underset{H}{CH}{-}\underset{X}{CH}{-}Cl}$$

Образование продукта не по правилу Марковникова при присоединении галогеноводородов к галогенопропенам можно объяснить участием атома галогена в стабилизации образующегося катиона:



Еще одно отклонение от правила Марковникова связано с проявлением галогеном эффекта «соседней группы» и изомеризацией образовавшегося катиона. При этом тенденция к перегруппировке промежуточного продукта возрастает от хлора к иоду и для реакции с HOCl найдены следующие продукты перегруппировки [соответствующие формуле (3)]:



X	Cl	Br	I
Массовая доля продукта (3), %	4	28	48

Таким образом, в реакциях электрофильного присоединения к алкенилгалогенидам (с атомом галогена у двойной связи) направление атаки электрофильного реагента контролируется устойчивостью образующегося катиона.

Реакции фторорганических соединений. Значительная прочность связи C—F (443 кДж/моль против 328 кДж/моль для связи C—Cl, 279 кДж/моль для C—Br и 240 кДж/моль для C—I) обусловливает особую *неподвижность* фтора в его органических соединениях. Особенно интересны перфторалканы, которые ни в какие реакции замещения не вступают. Другие атомы галогенов в полифторированных соединениях (но не в полифторгалогенбензолах) тоже пассивны, но в меньшей степени. Например, из соединений типа $CF_3{-}CF_2I$ получаются магнийорганические соединения $CF_3{-}CF_2{-}MgI$:

$$CF_3{-}CF_2{-}I + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} CF_3{-}CF_2{-}MgI$$

$$2CCl_3Br + Mg \longrightarrow CCl_3{-}CCl_3 + MgBr_2$$

$$CH_2Cl{-}CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + MgBrCl$$

Ниже приведены реакции присоединения к непредельным перфторорганическим соединениям.

Направление присоединения определяется механизмом протекания реакции:

$$CF_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полярный механизм}} CF_3{-}CH_2{-}CH_2Br \\ \xrightarrow{\text{радикальный механизм}} CF_3{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH_3 \end{cases}$$

В безводной фтороводородной кислоте азотная кислота присоединяется к двойной связи:

$$HF + 2HNO_3 \longrightarrow H_3O^+ + F^- + NO_2^+ + NO_3^-$$

$$CF_2{=}CF_2 + NO_2^+ \longrightarrow \overset{+}{C}F_2{-}CF_2{-}NO_2 \xrightarrow{F^-} CF_3{-}CF_2{-}NO_2$$

Для перфторалкенов особенно характерны реакции нуклеофильного присоединения, например спиртов и аминов, с образованием простых эфиров и аминов:

$$CF_2{=}CF_2 + R{-}\ddot{\underset{..}{O}}H \longrightarrow CHF_2{-}CF_2{-}O{-}R$$

$$CF_2{=}CF_2 + R_2NH \longrightarrow CHF_2{-}CF_2{-}NR_2$$

Эти необычные (на первый взгляд) реакции осуществляются благодаря крайнему обеднению электронами двойной связи из-за наличия атомов фтора. Естественно, что склонность к реакциям нуклеофильного присоединения будет возрастать слева направо, а реакций электрофильного присоединения — в обратном направлении:

Реакционная способность при атаке нуклеофилом ($+N^-$) возрастает

$$CH_2{=}CH_2,\ CF_2{=}CF{-}\ddot{\underset{..}{O}}R,\ CH_2{=}CF_2,\ CF_2{=}CF_2,\ CF_3{-}CF{=}CF_2,\ (CF_3)_2C{=}CF_2$$

Реакционная способность при атаке электрофилом ($+E^+$) возрастает

Детальное исследование реакционной способности указанного ряда соединений в реакциях присоединения показало, что фтороводород (а также нитрозилфторид) присоединяется к первым членам этого ряда по электрофильному, а к последним членам ряда — по нуклеофильному механизму. Скорость присоединения фтороводорода падает в этом ряду и вновь возрастает для перфторизобутилена:

$$CF_2{=}\underset{\underset{F}{|}}{C}{-}\ddot{O}R + H^+ \xrightarrow{\text{медленно}} CF_2{-}\underset{\underset{F}{|}}{\overset{+}{C}}{-}\ddot{\underset{..}{O}}R \xrightarrow[F^-]{\text{быстро}} CF_2{-}\overset{\overset{F}{|}}{\underset{\underset{F}{|}}{C}}{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}R$$

$$\begin{matrix} CF_3 \\ CF_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CF_2 + F^- \rightleftharpoons \begin{matrix} CF_3 \\ CF_3 \end{matrix}\!\!>\overset{-}{C}{-}CF_3 \xrightarrow[H^+]{\text{быстро}} \begin{matrix} CF_3 \\ CF_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{H}{|}}{C}{-}CF_3$$

Реакция катализируется солями фтора; значит, общую скорость реакции определяет присоединение фтор-аниона к двойной связи. Также обстоит дело и с присоединением нитрозилфторида: в присутствии фторида калия он быстро присоединяется к перфторпропилену и перфторизобутилену.

Ориентация присоединения определяется стабильностью образующегося карбаниона.

Перфторалкены способны к реакциям радикального присоединения. Так, они присоединяют хлор или бром только по свободнорадикальному механизму при освещении. Таким же образом присоединяется и диоксид азота:

$$CF_2{=}CF_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CF_2Cl{-}CF_2Cl$$

$$CF_2{=}CF_2 + 2NO_2 \xrightarrow{h\nu} O_2N{-}CF_2{-}CF_2{-}NO_2 + O_2N{-}CF_2{-}CF_2{-}O{-}NO$$

По радикальному механизму идет полимеризация или сополимеризация перфторалкенов:

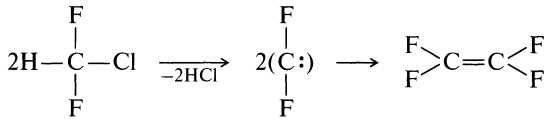
$$nCF_2{=}CF_2 \xrightarrow{RO\bullet} \underset{\text{тефлон (политетрафторэтилен)}}{\left(CF_2{-}CF_2\right)_n}$$

Политетрафторэтилен обладает уникальными свойствами:

- не изменяет своих физико-химических и механических свойств в пределах от –73 до +260 °С;
- не растворяется ни в одном из известных растворителей;
- инертен к действию горячих кислот и оснований;
- исключительно гидрофобен;
- обладает великолепными диэлектрическими свойствами.

Политетрафторэтилен используется для производства химически стойких сосудов, деталей механизмов, для нанесения антикоррозионных покрытий на металлические поверхности.

Тетрафторэтилен получают при пиролизе дифторхлорметана:



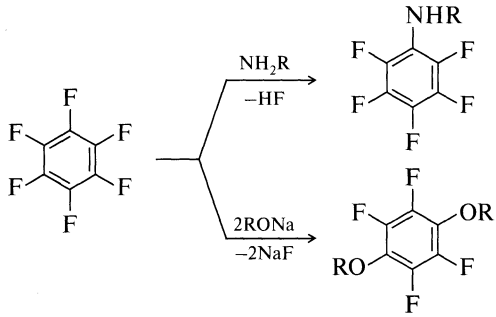
т. пл. –142,5 °С,
т. кип. –76,3 °С

2-Фторбутадиен-1,3 (фторопрен) получают гидрофторированием винилацетилена:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HF,\ Hg^{2+}} \underset{\text{фторопрен}}{CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{F}{|}}{C}{=}CH_2}$$

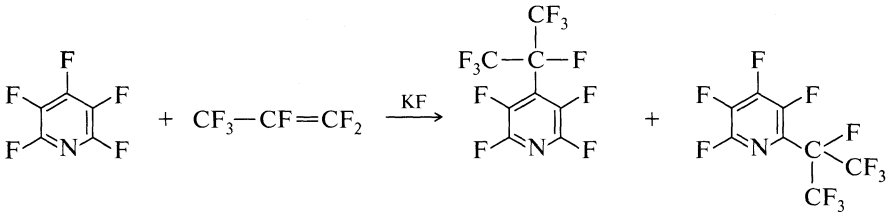
Фторопрен полимеризуется в 50 раз быстрее бутадиена и при сополимеризации с акрилонитрилом образует морозостойкие каучуки.

Не менее интересна и химия полифтораромaтических соединений:



Очевидно, шесть атомов фтора настолько обедняют бензольное кольцо электронами, что появляется возможность нуклеофильной атаки.

Своеобразным «нуклеофильным вариантом» реакции Фриделя—Крафтса является метод алкилирования перфтораромaтических соединений фторалкенами в присутствии катализатора — фторида калия:

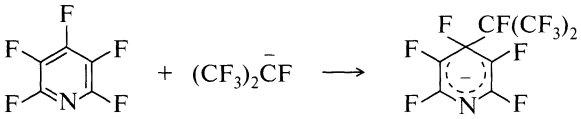


Реакция реализуется по механизму в несколько стадий.

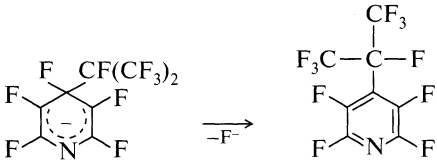
Первая стадия. Образование действующего реагента — карбаниона:

$$CF_3{-}CF{=}CF_2 + F^- \longrightarrow CF_3{-}\bar{C}F{-}CF_3$$

Вторая стадия. Образование ароматического карбаниона:



Третья стадия. Стабилизация ароматического карбаниона:



19.8. Отдельные представители. Применение

По мнению многих исследователей, в принципе весь органический синтез может базироваться не на углеводородах, а на их производных — галогеноуглеводородах, в которых присутствуют различные реакционные центры. Органический синтез на основе галогенопроизводных углеводородов достиг значительных успехов, которые привели к удивительным результатам. В табл. 19.7 приведены области промышленного применения галогенопроизводных.

Таблица 19.7. **Некоторые области промышленного применения галогенопроизводных углеводородов**

Продукт	Применение
CCl_4, $CHCl{=}CCl_2$, CH_3CCl_3, $CF_2ClCFCl_2$, CF_2Cl_2	Растворители, хладагенты, пропелленты (распылители для аэрозолей), вспениватели для пенопластов
CF_2Br_2; CF_2ClBr — полихлор- и полибромсоединения	Огнезащитные составы
$X(CF_2CFCl)_nY$ — теломеры трифторхлорэтилена	Инертные жидкости
C_6H_5Cl — хлорбензол	Растворитель. Исходное соединение для синтеза фенола, анилина, нитрохлорбензолов
$[CH_2CHCl]_n$ — поливинилхлорид $[CH_2CHF]_n$ — поливинилфторид $[CH_2CCl_2]_n$ — поливинилиденхлорид $[CF_2CF_2]_n$ — политетрафторэтилен $[CF_2CFCl]_n$ — политрифторхлорэтилен $[CH_2CClCHCH_2]_n$ — полихлоропрен	Термопласты, волокна, термостойкие и химически устойчивые материалы (каучуки, резины)
$[C_1F_1]_n$ — фториды графита	Высокотемпературные смазки, катоды для литиевых батарей

Метиленхлорид (дихлорметан) — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, мало растворим в воде (1,3 г в 100 г воды при 25 °С). Соединение обладает наркотическими свойствами. В промышленности его получают хлорированием метана.

Метиленхлорид применяют в качестве растворителя для полимерных материалов (поливинилхлорида, полистирола, хлоркаучуков и др.). Смесь метиленхлорида с этиловым спиртом широко применяется для растворения ацетилцеллюлозы в производстве кинофотопленок.

Хлороформ (трихлорметан) — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, мало растворим в воде (1 г в 100 г воды при 15 °С), негорюч. Соединение обладает сильными наркотическими и анестезирующими свойствами, применяется в медицине. В промышленности его получают хлорированием этилового спирта хлорной известью.

Хлороформ хорошо растворяет жиры, смолы, каучук. Его используют также в промышленном органическом синтезе для получения фреонов.

При соприкосновении с воздухом, особенно на свету, хлороформ постепенно окисляется с образованием высокотоксичного фосгена $COCl_2$, который далее может окисляться до диоксида углерода и молекулярного хлора.

Иодоформ (трииодметан) — твердое вещество желтоватого цвета с резким характерным запахом. Плохо растворим в спирте, эфире, хлороформе, практически нерастворим в воде. Применяется в медицине как антисептическое средство.

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) — бесцветная тяжелая негорючая жидкость со сладковатым запахом. Мало растворим в воде. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 66 °С и содержащую 96% CCl_4 и 4% H_2O. В промышленности тетрахлорметан получают хлорированием метана или сероуглерода.

Используют тетрахлорметан в качестве растворителя, особенно для растворения жиров, масел и смол. Тетрахлорметан является исходным сырьем для промышленного синтеза (фреоны, реакции теломеризации), рекомендуется в качестве огнетушительного средства, так как при соприкосновении с огнем испаряется, а его тяжелые пары ограничивают доступ кислорода. Ядовит, вызывает повреждение печени и почек.

Хлорэтан — огнеопасный газ, легко сжижающийся при температуре 12 °С в бесцветную жидкость. Хорошо смешивается со спиртом, эфиром. При попадании на кожу быстро испаряется, поглощая большое количество теплоты и оказывая сильное охлаждение. На этом основано его использование для местной анестезии, например при травмах спортсменов во время соревнований.

1,2-Дихлорэтан — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, т. пл. –35,9 °С, т. кип. 83,5 °С. Мало растворим в воде (0,8% при 20 °С). С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 71,5 °С и содержащую 83% дихлорэтана.

В промышленности дихлорэтан получают хлорированием этилена. Он широко используется в качестве растворителя и исходного сырья в органическом синтезе (винилхлорид, этилендиамин, тиокольный каучук и др.). Дихлорэтан обладает наркотическими свойствами, но ядовит, вызывает тяжелые поражения печени.

Фреоны (хладоны) — фторхлоралканы представляют собой бесцветные газы или низкокипящие жидкости (табл. 19.8) и вследствие своих специфических термодинамических свойств применяются в качестве хладоносителей в холодильных машинах. Фреоны, как правило, хорошо растворимы в органических растворителях, а также во многих смазочных маслах и практически нерастворимы в воде. Фреоны негорючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом и относительно химически инертны; однако при контакте с открытым пламенем фреоны разлагаются с образованием токсичных дифторфосгена и фторхлорфосгена. Фреоны устойчивы к действию серной кислоты и концентрированных щелочей, они не взаимодействуют с большинством используемых в технике металлов и сплавов (за исключением латуни и сплавов на основе магния).

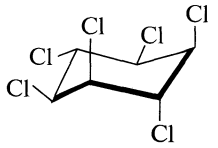
Таблица 19.8. **Свойства некоторых фреонов**

Соединение	Марка фреона	Т. кип, °С	Теплота испарения, кДж/моль
CCl_3F	Фреон-11	23,77	182,2
CCl_2F_2	Фреон-12	–29,80	167,1
$CHClF_2$	Фреон-22	–40,80	234,0
$C_2Cl_3F_3$	Фреон-113	47,52	146,7
$C_2Cl_2F_4$	Фреон-114	3,55	137,3

Фреоны получают из соответствующих хлоралканов действием фтороводорода или фторидов сурьмы.

Дифторхлорметан используется также в органическом синтезе для получения тетрафторэтилена.

Гексахлорциклогексан — бесцветное кристаллическое вещество. Известно восемь стереоизомеров гексахлорциклогексана с различным положением атомов хлора. Важным является изомер с тремя рядом расположенными экваториальными и тремя аксиальными атомами хлора (γ-изомер, линдан):



Температура плавления этого изомера 112—113 °С. Смесь изомеров получают при фотохимическом хлорировании бензола. Содержание γ-изомера 10—18%.

Смесь гексахлорциклогексанов долгие годы широко применялась в качестве сильного инсектицида («гексахлоран»). Самым эффективным является γ-изомер. В последнее время применение значительно ограничивается ввиду его ядовитых свойств и накапливания в почве и живых организмах.

Аллилхлорид (3-хлорпропен) — бесцветная жидкость с резким запахом, вызывает слезотечение (лакриматор). Получают при высокотемпературном хлорировании пропена. Используют в качестве исходного вещества для синтеза эпихлоргидрина, глицерина, аллиловых сложных эфиров.

Бензилхлорид — бесцветная жидкость с раздражающим запахом, лакриматор. Получают хлорированием толуола при УФ-облучении и нагревании. Используют в органическом синтезе для получения бензилового спирта, бензилцианида и бензиловых эфиров карбоновых кислот и целлюлозы.

Винилхлорид (хлорэтилен) — бесцветный газ со слабым запахом хлороформа, растворяется в органических растворителях, нерастворим в воде.

В промышленности винилхлорид получают в крупных масштабах. Основным процессом является присоединение хлороводорода к ацетилену в газовой фазе над катализатором:

$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{C/HgCl_2,\ 120-180\ ^\circ C} CH_2{=}CH{-}Cl$$

Вторым способом получения является дегидрохлорирование дихлорэтана в газовой фазе при температуре 400—500 °С. В последнее время этот метод вытесняет дегидратация этиленхлоргидрина (2-хлорэтанола):

$$HOCH_2CH_2Cl \xrightarrow{кат,\ t} CH_2{=}CH{-}Cl + H_2O$$

В обоих методах в качестве исходного сырья используется этилен.

Винилхлорид легко полимеризуется. Поливинилхлорид широко применяется для получения полимерных материалов и синтетического волокна.

Трихлорэтилен — бесцветная жидкость с запахом хлороформа, негорюч. В воде не растворяется, но образует азеотропную смесь, кипящую при 73,6 °С и содержащую 5,4% воды. Получают его из ацетилена по схеме:

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow HCCl_2{-}CHCl_2 \xrightarrow{400-500\ °C} CCl_2{=}CHCl + HCl$$

Трихлорэтилен — прекрасный растворитель жиров, масел, смол, каучука. Его используют для обезжиривания тканей, кожи, поверхности металла, для экстракции жиров и масел из природных продуктов, для химической чистки одежды. Мощное наркотическое средство. На свету разлагается с образованием фосгена.

Тетрафторэтилен — бесцветный газ без запаха, т. кип. —76,3 °С. Не растворяется в воде. Тетрафторэтилен получают в крупных масштабах пиролизом дифторхлорметана (фреона-22):

$$2F_2CHCl \xrightarrow{600-700\ °C} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

При полимеризации тетрафторэтилена в присутствии пероксидов получают политетрафторэтилен (фторопласт, тефлон) в виде белого порошка с молекулярной массой 50 000—2 000 000. Полимер используют для изготовления различных изделий, особенно для нужд химической промышленности. Он устойчив к действию кислот, щелочей, окислителей, даже элементарного фтора.

Хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен) — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, в воде не растворяется. В промышленности его получают в крупных масштабах из винилацетилена:

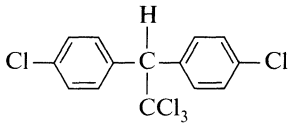
$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{CuCl,\ NH_4Cl,\ 0-20\ °C} CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$$

Соединение легко полимеризуется, в результате чего получается хлоропреновый каучук — исходное сырье для кабельной и шинной промышленности.

Хлорбензол — бесцветная жидкость со своеобразным запахом. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 90,2 °С и содержащую 71,6% хлорбензола. В промышленности его получают хлорированием бензола в присутствии железных опилок при 75—85 °С. Используют хлорбензол в качестве рас-

творителя и как исходное сырье для промышленного органического синтеза (получение фенола, анилина, нитрохлорбензолов).

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 108—109 °С, хорошо растворим в органических растворителях:

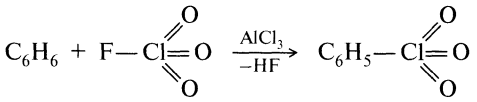


Его получают из хлорбензола и трихлоруксусного альдегида (хлораля) в присутствии серной кислоты. Дихлордифенилтрихлорметилметан представляет собой сильнодействующий универсальный контактный инсектицид. Долгие годы его с большим успехом использовали в сельском хозяйстве при борьбе с вредными насекомыми. Однако последнее время отказываются от широкого применения ДДТ, так как он накапливается в почве, растениях, организме животных, в молочных продуктах и вызывает опасность хронического отравления.

19.9. Органические производные многовалентного иода

Отличительной особенностью галогенов как элементов, содержащих на внешней электронной оболочке несвязанные электронные пары, является их способность к образованию поливалентных соединений.

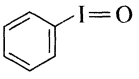
Например, перхлорильное производное бензола, которое получается при пропускании газообразного фторангидрида хлорной кислоты через бензол в присутствии хлорида алюминия:



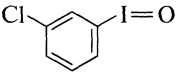
т. пл. 3 °С,
т. кип. 232 °С

Наибольший интерес представляют соединения поливалентного иода, так как они в большинстве своем являются устойчивыми соединениями. Наибольшей устойчивостью обладают соединения со связью C_{sp^2}—I.

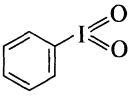
Номенклатура. Соединения, содержащие группу —I=O или —I$\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$, называют, прибавляя приставку ***иодозил-*** или ***иодил-*** соответственно к названию основы соединения:



иодозилбензол

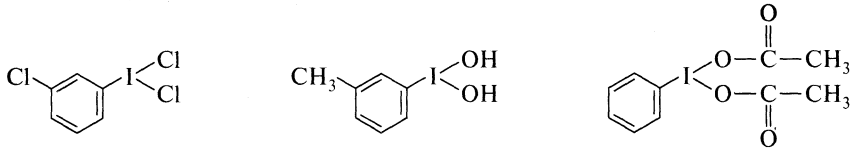


3-хлориодозилбензол



иодилбензол

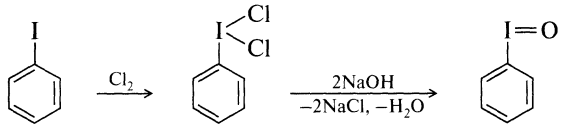
Соединения, содержащие группу $-I(OH)_2$ или производные этой группы, называют, прибавляя приставку ***дигидроксииод-***, ***дихлориод-***, ***диацетоксииод-*** и т. д. к названию основы соединения:



3-хлордихлориодбензол *м*-дигидроксииодтолуол диацетоксииодбензол

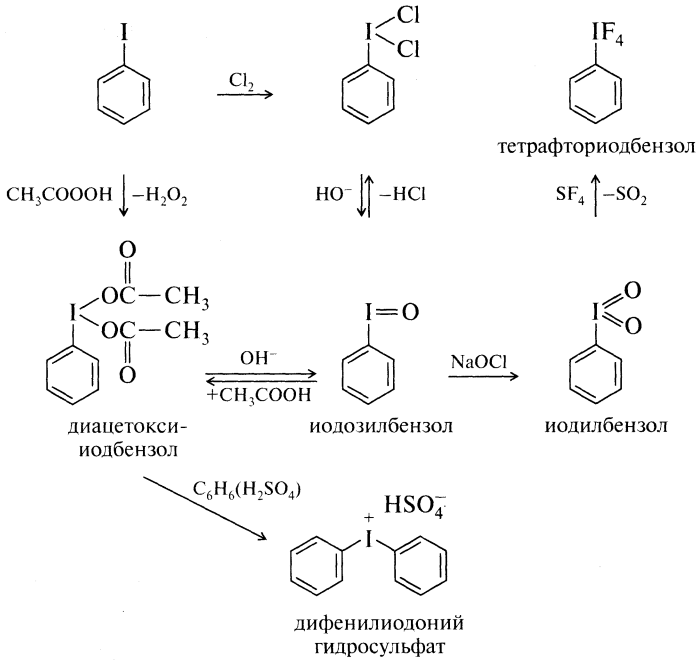
Катионы типа $RR'I^+$ называют, рассматривая их как замещенные производные иона иодония H_2I^+.

Получение и свойства. В растворе CH_2Cl_2 или $CHCl_3$ иодбензол реагирует с хлором с образованием дихлориодбензола. Дихлориодбензол при нагревании в присутствии щелочи гидролизуется с образованием иодозилбензола:



иодбензол дихлориодбензол иодозилбензол

Известны и другие соединения поливалентного иода. Нижеприведенная схема иллюстрирует возможные способы их получения:

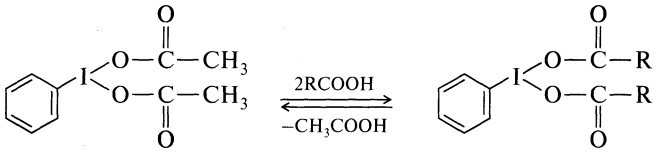


тетрафториодбензол

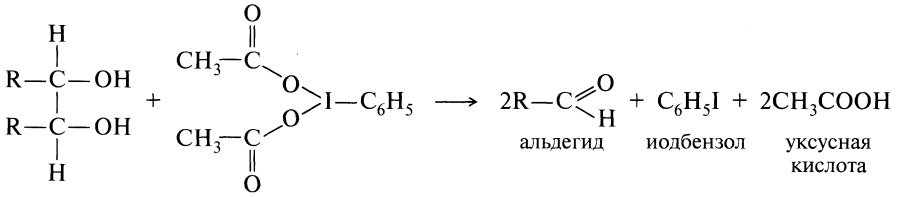
диацетокси-иодбензол иодозилбензол иодилбензол

дифенилиодоний гидросульфат

Дикарбоксилаты иодбензола легко могут быть получены по способу Меркушева:



Кроме указанных выше возможных химических превращений диацетоксииодбензолов, следует отметить еще одно свойство — их способность к расщеплению α-гликольных группировок:



Аналогичной способностью к расщеплению С—С-связи обладают дихлориодбензолы.

ГЛАВА 20
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

20.1. Общая характеристика

Первые металлоорганические соединения были получены и систематически исследованы в середине XIX в. (Э. Франкланд). Область соединений, имеющих связь металл—углерод из года в год расширялась и в наши дни она превратилась в элементоорганическую химию, т. е. химию органических соединений практически всех элементов. Классическая органическая химия включает соединения углерода и органогенов: O, N, S, Cl, Br, I и P (в форме эфиров фосфорной кислоты).

За исключением благородных газов, большинство элементов образуют соединения того или иного типа с углеродными радикалами. Распределение элементоорганических соединений (ЭОС) показано в табл. 20.1.

Среди элементоорганических соединений встречаются самые разнообразные как по физическим, физико-химическим, химическим, так и по физиологическим свойствам. Некоторые ЭОС проявляют высочайшую реакционную способность — самовоспламеняются на воздухе, другие — инертны к действию даже сильнейших окислителей (выдерживают температуру красного каления), одни — физиологически инертны, другие — сильнейшие яды.

В общем, следует отметить, что элементоорганические соединения значительно дополняют и расширяют ассортимент тех свойств, которыми обладают «классические» органические соединения. Более того, они, по существу, стирают ту грань между органическими и неорганическими соединениями, которая наметилась в начальный период развития органической химии.

Таблица 20.1. **Периодическая система Д. И. Менделеева и характер связей С—Э в элементоорганических соединениях**

																	H	He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds									
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

* Лантаноиды.
** Актиноиды.

- - - Преимущественно ионные.
— · — Преимущественно *d*-орбитальные.
——— Преимущественно ковалентные.

Большинство элементоорганических соединений имеют ковалентные связи углерод—элемент. Такие соединения летучи и растворимы в органических растворителях. Электроположительные элементы (типичные металлы) образуют металлоорганические соединения с сильно полярными связями.

Ниже приведены примеры элементоорганических соединений:

с ионной связью	**с ковалентной связью**
CH_3Na — метилнатрий	$Sn(CH_3)_4$ — тетраметилолово
C_2H_5K — этилкалий	$(C_2H_5)_3Al$ — триэтилалюминий
C_6H_5Li — фениллитий	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$ — дибензилртуть

Органические радикалы, связанные с металлом или неметаллом, могут содержать только заместители, не способные расщеплять связь углерод—элемент. Так, вещество $HO—CH_2—CH_2—MgBr$ не может быть получено, так как связь С—Mg легко расщепляется гидроксилсодержащими соединениями, однако вещество $HO—CH_2—CH_2—HgBr$ — устойчиво, так как ртутьорганические соединения устойчивы даже к действию воды.

Классификация элементоорганических соединений строится по элементам, с которыми атом углерода образует связь:

1. Металлоорганические соединения (связь $\geqslant$C—металл):
— литийорганические соединения ($\geqslant$C—Li),
— натрийорганические соединения ($\geqslant$C—Na),

— калийорганические соединения (>C—K) и т. д.

2. Борорганические соединения (>C—B<).

3. Кремнийорганические соединения (>C—Si<).

4. Фосфорорганические соединения (>C—P<) и т. д.

В основу классификации часто включают природу атома углерода, с которым связан элемент:

а) непредельные (предельные, ароматические и т. д.) металлоорганические соединения;

б) насыщенные кремнийорганические соединения и т. д.

Необходимо отметить, что деление органических соединений на элементоорганические и другие нестрогое.

Названия металлоорганических соединений складываются из названия радикала, связанного с металлом, и названия металла, например метилнатрий CH_3Na; фениллитий C_6H_5Li.

Органические соединения металлов II группы периодической системы могут быть двух типов: с одним углеводородным остатком или двумя:

C_2H_5MgBr — этилмагнийбромид; $C_6H_5—Mg—C_6H_5$ — дифенилмагний; $C_4H_9—Zn—C_4H_9$ — дибутилцинк

CH_3HgI — метилртутьиодид; $(CH_3)_2Hg$ — диметилртуть

Металлоорганические соединения — основные источники *карбанионов*. По определению металлоорганические соединения имеют связь между атомом углерода и атомом металла. Таких соединений в органической химии известно очень много, и в настоящее время химия металлоорганических соединений превратилась в обширную область, пограничную между органической и неорганической химией.

Многие связи углерод—металл, например связь углерод—ртуть, несомненно, являются ковалентными, но в связях между углеродом и более активными металлами электроны расположены ближе к атому углерода и в таких соединениях углерод приобретает бóльшие карбанионные свойства. Шкала электроотрицательности элементов может быть использована для качественной оценки степени полярности связи углерод—металл; для этой же цели может служить также табл. 20.2, в которой рассчитана ионность связи углерод—металл, исходя из электроотрицательности элементов по Полингу.

Таблица 20.2. **Ионный характер связей углерод—металл**

Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %	Связь	Ионность, %
C—K	51	C—Mg	35	C—Sn	12
C—Na	47	C—Al	22	C—Pb	12
C—Li	43	C—Zn	18	C—Hg	9
C—Ca	43	C—Cd	15		

Реакционная способность металлоорганических соединений возрастает с увеличением ионности связи углерод—металл. Отсюда становится понятным, что натрий- и калийорганические соединения оказываются в числе наиболее реакционноспособных металлоорганических соединений. Они самопроизвольно воспламеняются на воздухе, вступают в бурные реакции с водой, диоксидом углерода; они нелетучи и плохо растворяются в неполярных растворителях. Наоборот, ковалентно построенные соединения (ртутьорганические и др.) гораздо менее реакционноспособны; они устойчивы на воздухе, летучи, растворимы в неполярных соединениях.

Некоторые основные свойства ряда металлоорганических соединений, имеющих наибольшее синтетическое значение, приведены в табл. 20.3.

Таблица 20.3. **Физические свойства и реакционная способность типичных металлоорганических соединений**

Свойства связи $\geqslant$C — металл	Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Реакционная способность						
				HCl	H_2O	O_2	$(CH_3)_2C{=}O$	CO_2	$(CH_3CH_2)_2O$	$>C{=}C<$
Увеличение ионности связи $\geqslant$C—металл ↑	CH_3—Na	Разл	—	+	+	+*	+	+	+	±**
	CH_3—Li	Разл	—	+	+	+*	+	+	+	+**
	$(CH_3)_2Mg$		—	+	+	+*	+	+	—	—
	$(CH_3)_2Zn$	−42	46	+	+	+*	+	—	—	—
	$(CH_3)_2Hg$	<0	96	+	—	—	—	—	—	—

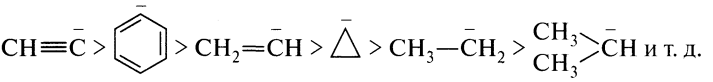
* Самопроизвольно воспламеняются на воздухе.
** Реакционная способность связана с реакционной способностью алкена.

Значительную роль в реакционной способности металлоорганических соединений играет природа радикала — карбаниона.

По определению каждый карбанион имеет неподеленную пару электронов и потому является основанием. Принимая протон, карбанион превращается в сопряженную кислоту.

Устойчивость карбаниона прямо связана с силой сопряженной кислоты. Чем слабее кислота, тем больше сила основания и тем меньше устойчивость карбаниона, т. е. определение порядка устойчивости в ряду карбанионов эквивалентно определению порядка силы сопряженных кислот, так что информацию об относительной устойчивости карбанионов можно получить из силы кислот (табл. 20.4).

Из этих данных можно легко установить устойчивость карбанионов:



Многие карбанионы гораздо устойчивее рассмотренных выше простых типов. Повышенная устойчивость обусловлена определенными структурными особенностями, основные из которых перечислены ниже.

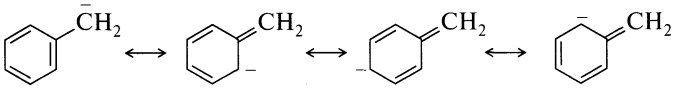
Таблица 20.4. **Значения pK_a в воде для различных соединений**

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$H_3C—H$	48	$C_6H_5—H$	43	$HO—H$	15,74
$CH_3—CH_2—H$	50	$C_6H_5CH_2—H$	41	$CH_3O—H$	15,2
$(CH_3)_2CH—H$	51	$(C_6H_5)_2CH—H$	33,5	$C_6H_5O—H$	10
$H_2C(CH_2)CH—H$	45	$(C_6H_5)_3C—H$	31,5	$(NO_2)CH_2—H$	10,2
$CH_2=CH—H$	44	$HC\equiv C—H$	25	$(NO_2)_2CH—H$	3,6

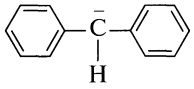
- Сопряжение неподеленной пары электронов с кратной связью:

$$R—\bar{C}H—CH=O \longleftrightarrow R—CH=C—O^-$$

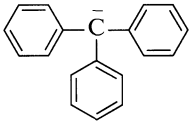
$$\bar{C}H_2—CH=CH_2 \longleftrightarrow CH_2=CH—\bar{C}H_2$$



Еще более устойчивы дифенилметил- и трифенилметил-анионы:

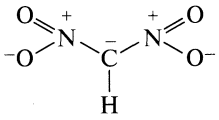


бензгидрил-анион



трифенилметил-анион

- Наличие в структуре сильного акцептора. Особенно эффективна для стабилизации отрицательного заряда на углероде соседняя нитрогруппа; анионы простых нитроалканов существуют даже в воде:



динитрометил-анион

- Гибридизация атома углерода. Повышение *s*-характера карбанионного углерода определяет возрастающую устойчивость карбанионов в ряду:

$$R_3C—\bar{C}H_2 < R_2C=\bar{C}H < RC\equiv C$$

20.2. Литийорганические соединения

Способы получения. Большинство простейших алкил- или ариллитиевых соединений легко получают при взаимодействии соответствующих галогенидов с металлическим литием:

$$R—CH_2—X + 2Li \longrightarrow R—CH_2—Li + LiX$$

Эта реакция менее исследована, чем реакция Гриньяра, но протекает по аналогичному механизму, включающему в качестве первой стадии перенос одного электрона от лития к алкилгалогениду:

$$R-\overset{\delta+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta-}{X} + {}^{\bullet}Li \longrightarrow [R-CH_2 \overset{\bullet}{-} X]^- Li^+ \rightleftharpoons R-\dot{C}H_2 + Li^+X^-$$

$$R-\dot{C}H_2 + {}^{\bullet}Li \longrightarrow R-\bar{C}H_2Li^+$$

Реакция проводится, как правило, в растворителях, которые взаимодействуют с ионом металла (сольватируют металлоорганическое соединение — тетрагидрофуран, диэтиловый и другие эфиры). Чтобы избежать окисления, реакцию проводят в инертной атмосфере (N_2, Ar).

В синтезах литийорганических соединений можно использовать хлориды, бромиды или иодиды. Порядок реакционной способности различных галогенидов следующий: I > Br > Cl >> F.

Алкилфториды с литием не реагируют. В случае иодидов образование продуктов реакции Вюрца может быть значительным.

Главным фактором, определившим феноменальный масштаб применения литийорганических соединений в органическом синтезе, является исключительная легкость, с которой простейшие литийалкилы могут быть превращены в любые литийорганические соединения:

$$R'H + C_4H_9^-Li^+ \longrightarrow R'^-Li^+ + C_4H_{10}$$

Действительно, алканы имеют pK_a около 40—45, поэтому эта реакция успешно может быть реализована, если C—H-кислота имеет $pK_a < 35$.

Физические свойства и строение. В чистом виде литийорганические соединения — бесцветные жидкости или кристаллические соединения с высокой температурой кипения. Литийорганические соединения растворимы в органических растворителях (эфиры, углеводороды).

В концентрированных растворах литийорганические соединения представляют собой олигомеры — димеры, тетрамеры, гексамеры $(R^{\delta-}—Li^{\delta+})_n$. Образование таких ассоциатов объясняется образованием многоцентровых молекулярных орбиталей, так как связь $C^{\delta-}—Li^{\delta+}$ является сильно полярной, а Li^+ имеет незаполненную орбиталь.

В растворах олигомеры литийорганических соединений находятся в равновесии с сольватированными мономерами:

$$n\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Li} \xrightleftharpoons{2nO(C_2H_5)_2} n\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Li} \begin{matrix} \swarrow :O(C_2H_5)_2 \\ \nwarrow :O(C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

В сильно сольватирующих растворителях происходит ионизация и образуется карбанион:

$$\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Li} + 2Sol: \rightleftharpoons R^- + Sol:\rightarrow Li^+ \leftarrow :Sol$$

Все реакции литийорганических соединений определяются наличием сильно поляризованной связи C—Li, граничащей с ионизацией и образова-

нием карбаниона. Эти соединения являются сильнейшими *C*-основаниями и *C*-нуклеофилами и очень широко применяются в органическом синтезе. Круг этих реакций обширен. Рассмотрим только некоторые.

Химические свойства. 1. Литийорганические соединения активно взаимодействуют с соединениями, содержащими подвижный водород. В этих реакциях образуется углеводород и соответствующая литиевая соль:

$$C_4H_9Li \xrightarrow{H_2O} C_4H_{10} + LiOH$$

$$C_4H_9Li \xrightarrow{CH_3OH} C_4H_{10} + LiOCH_3$$

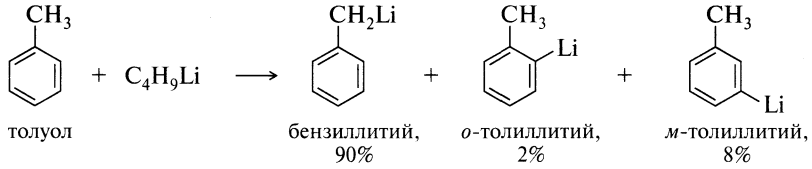
$$C_4H_9Li \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} C_4H_{10} + LiN(C_2H_5)_2$$

$$C_4H_9Li \xrightarrow{CH_3C{\equiv}CH} C_4H_{10} + LiC{\equiv}CCH_3$$

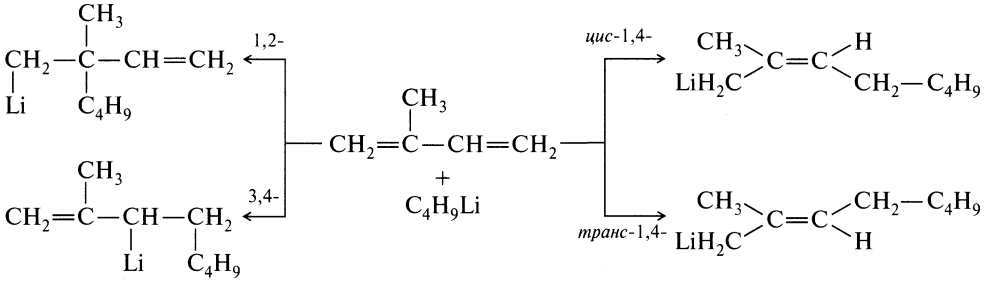
$$C_4H_9Li \xrightarrow{C_6H_6} C_4H_{10} + C_6H_5Li$$

Литийалкилы из известных оснований — самые сильные. Они способны отщеплять протон от слабых кислот — углеводородов (аренов, алкенов и т. д.). Эти реакции практически необратимы, так как литийорганическим соединениям, как основаниям, соответствуют такие слабые кислоты, как алканы ($pK_a = 40—45$).

Состав продуктов нижеприведенной реакции иллюстрирует подвижность различных водородов в молекуле толуола:



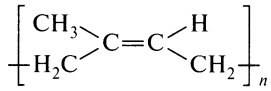
2. Присоединение по кратным углерод-углеродным связям: по отношению к кратным углерод-углеродным связям литийорганические соединения менее реакционноспособны, чем, например, гидриды бора; в то же время они легко присоединяются к системам сопряженных углерод-углеродных связей:



При любом из возможных направлений реакций присоединения литийалкила к диену возникает новое литийорганическое соединение, способное, в свою очередь, присоединять молекулу мономера, что приводит в конечном итоге к полимерному соединению. Образующийся в результате такого про-

цесса полимер называется «живущим», поскольку в конце его цепи находится реакционный центр, способный к дальнейшему присоединению мономера. По достижении требуемой степени полимеризации полимер «убивают», например обработкой водой.

Цис-1,4-полимеризация изопрена приводит к полимеру с повторяющимся звеном, т. е. к синтетическому каучуку, структурно подобно натуральному:

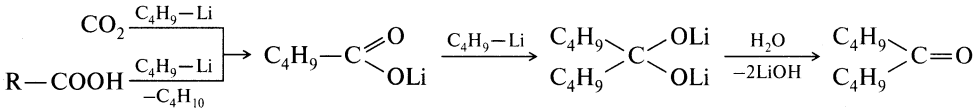


3. Взаимодействие литийорганических соединений с кислотами в конечном итоге приводит к восстановлению галогенопроизводного

$$C_6H_5{-}Cl + 2Li \xrightarrow[-LiCl]{} C_6H_5{-}Li \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}H + Li^+$$

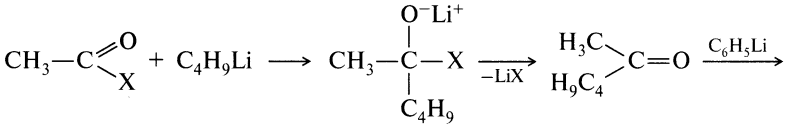
и протекает как реакция электрофильного замещения S_E2, причем стереоспецифически с обращением конфигурации.

4. С диоксидом углерода или карбоновыми кислотами литийорганические соединения образуют кетоны:

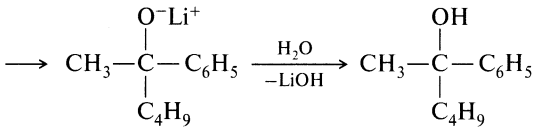


дибутилкетон

5. Являясь сильнейшими нуклеофилами, литийорганические соединения вступают в реакции с поляризованной карбонильной группой. Направление этих реакций зависит главным образом от природы группы X. Если последняя является «плохой» уходящей группой, то реакция не заканчивается на первой стадии, а продолжается и в итоге приводит к третичному спирту:

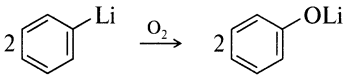


метилбутилкетон

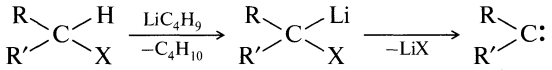


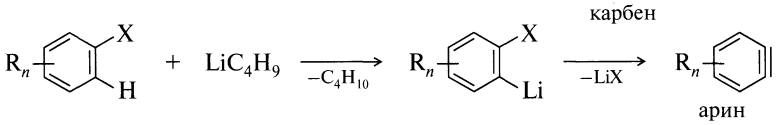
метилбутилфенилкарбинол

6. При окислении литийорганических соединений кислородом воздуха в растворе конечными продуктами реакции являются гидроксилсодержащие соединения — спирты или фенолы, но выход продуктов незначительный:



7. Высокая энтальпия образования галогенидов лития является движущей силой процессов элиминирования, ведущих к таким реакционноспособным промежуточным соединениям, как карбены и арины:





20.3. Натрийорганические соединения

Способы получения. Натрийорганические соединения могут быть получены взаимодействием алкилгалогенида с натрием, как в случае реакции Вюрца. В чистом виде натрийорганические соединения получают реакцией натрия с ртутьорганическими соединениями:

$$\underset{\text{диметилртуть}}{CH_3{-}Hg{-}CH_3} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{метилнатрий}}{2\overset{\delta-}{C}H_3{-}\overset{\delta+}{Na}} + Hg$$

Они могут быть получены также из соединений с повышенной С—Н кислотностью, в частности при взаимодействии ацетиленовых, трифенилметановых, циклопентадиеновых и других углеводородов с натрием:

$$(C_6H_5)_3C{-}H + Na \longrightarrow (C_6H_5)_3C^-Na^+ + {}^1/_2H_2$$

Физические свойства и строение. Натрийорганические соединения — кристаллические вещества. Очень полярны. Обычно их считают ионными.

Химические свойства. По своей реакционной способности органические соединения натрия и более тяжелых щелочных металлов весьма близки к литийорганическим соединениям. Однако из-за трудностей получения этих соединений и обращения с ними они относительно мало применяются в органическом синтезе.

20.4. Медьорганические соединения

Способы получения. Медь с алкилгалогенидами при обычной температуре не взаимодействует. Медь является малоактивным металлом. Для получения медьорганических соединений используют другие активные металлоорганические соединения, например литийорганические:

$$R{-}Li + CuX \xrightarrow{C_2H_5OC_2H_5,\ -15-0\ ^\circ C} \overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{Cu} + LiX$$

Физические свойства и строение. Известны только органические соединения одновалентной меди. Они представляют собой бесцветные или желтоватые порошки.

Химические свойства. Органические производные меди термически нестабильные соединения. При нагревании распадаются по свободнорадикальному механизму:

$$2C_2H_5{-}Cu \xrightarrow[-2Cu]{0\,^\circ C} 2C_2H_5{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

Более устойчивы — ароматические производные меди. Фенилмедь начинает распадаться при температуре 50 °С.

Органические соединения меди легко взаимодействуют с кислородом воздуха, водой, спиртами, кислотами. Легко взаимодействуют с ацилгалогенидами:

$$CH_3{-}Cu \xrightarrow{CH_3Br} CH_3{-}CH_3 + CuBr$$

$$CH_3{-}Cu \xrightarrow{C_6H_5I} C_6H_5{-}CH_3 + CuI$$

$$CH_3{-}Cu + C_6H_5{-}C(=O)Cl \longrightarrow C_6H_5{-}C(=O)CH_3 + CuCl$$

$$CH_3{-}Cu + H_2O \longrightarrow CH_4 + Cu(OH)$$

Атом меди в медьорганических соединениях имеет тенденцию координироваться с донорными частицами. Например, при взаимодействии с литийорганическими соединениями образуются медьорганические соединения нового типа — с двумя связями С—Cu:

$$\overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{Li} + R{-}Cu \rightleftarrows [R{-}Cu{-}R]^-Li^+$$

Эти соединения называются *литийдиалкилкупратами*. Они хорошо растворимы и используются в синтезах вместо соединений меди. При взаимодействии с галогенопроизводными происходит замещение атома галогена на алкильную группу или арильную. Они легко взаимодействуют с полярными двойными связями С=С:

$$[R{-}Cu{-}R]^-Li^+ + \overset{\delta+}{R'}{-}\overset{\delta-}{X} \longrightarrow R{-}R' + R{-}Cu + LiX$$

$$CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H{=}CH{-}C(=\overset{\delta-}{O})CH_3 \xrightarrow[-CH_3Cu]{[(CH_3)_2Cu]^-Li^+} (CH_3)_2CH{-}CH(Li){-}C(=O)CH_3 \xrightarrow[-LiOH]{H_2O,\ H^+}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}C(=O)CH_3$$

Такое превращение возможно в связи с тем, что литийдиалкилкупраты с карбонильной группой альдегидов и кетонов обычно реагируют медленно.

Особое место среди медьорганических соединений занимают *ацетилениды* меди, реакционная способность которых меньше, чем алкил- или арилзамещенных соединений. Они получаются (обычно осаждаются) из водных растворов солей меди(I) при пропускании ацетилена.

Ацетиленид меди — красно-бурое твердое вещество. Монозамещенные ацетилены образуют желтые ацетилениды меди (ацетилениды серебра бесцветные):

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Cu^+ \xrightarrow[-2H^+]{} Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu$$

красно-бурый осадок

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + Cu^+ \xrightarrow[-H^+]{} R{-}C{\equiv}C{-}Cu$$

желтый осадок

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + Ag^+ \xrightarrow[-H^+]{} R{-}C{\equiv}C{-}Ag$$

бесцветный осадок

Малая растворимость ацетиленидов меди и серебра в воде объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием донорно-акцепторного типа:

$$\begin{array}{l} R{-}C{\equiv}\overset{\uparrow}{C}{-}Cu \\ \qquad R{-}C{\equiv}\overset{\uparrow}{C}{-}Cu \\ \qquad\qquad R{-}C{\equiv}\overset{\uparrow}{C}{-}Cu \end{array}$$

20.5. Магнийорганические соединения

Способы получения. Магнийорганические соединения являются наиболее известными металлоорганическими соединениями. Их получают прямым взаимодействием магния в виде стружки с алкилгалогенидами, обычно в растворе абсолютного (безводного) диэтилового эфира:

$$R{-}X + Mg \xrightarrow{C_2H_5OC_2H_5} \overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{Mg}X$$

Эту реакцию открыл и исследовал французский химик В. Гриньяр (1901—1903) и она называется *реакцией Гриньяра*, а магнийорганическое соединение указанного состава — *реактивом Гриньяра*.

В качестве благоприятной среды для получения реактива Гриньяра, наряду с диэтиловым эфиром, используется тетрагидрофуран (ТГФ), в котором легко образуются магнийорганические соединения даже из галогенопроизводных, в которых галоген малоподвижен, например:

$$CH_2{=}CH{-}\ddot{Cl} + Mg \xrightarrow{ТГФ} CH_2{=}CH{-}MgCl$$

Энергичнее всего реагируют с магнием алкилиодиды, но лучшие выходы получаются с алкилбромидами и алкилхлоридами. Ароматические реактивы Гриньяра получают обычно из арилиодидов или арилбромидов.

Таким образом, реакционная способность алкилгалогенидов в реакции образования реактива Гриньяра выражается следующим рядом:

$$R{-}I > R{-}Br > R{-}Cl$$

Алкилфториды с магнием в обычных условиях не взаимодействуют.

Выходы RMgX уменьшаются в следующих рядах:

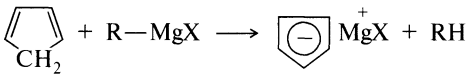
$$R_{перв-}—X > R_{втор-}—X > R_{трет-}—X$$

$$Alk—X > Ar—X \approx CH_2{=}CH—X$$

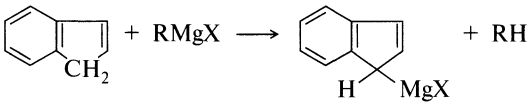
Метод обмена галогена на металл при действии металлоорганического соединения — важный в синтезе литийорганических соединений, в реакции Гриньяра значения не имеет. Зато находит применение как метод замещения активного водорода на MgX при действии реактива Гриньяра. Приведенные ниже реакции иллюстрируют получение таким «косвенным» путем магнийорганических реагентов:

$$RC{\equiv}CH + RMgX \longrightarrow RC{\equiv}CMgX + RH$$

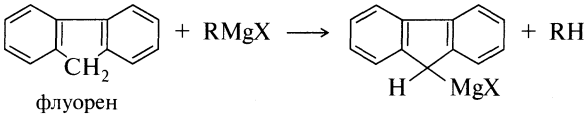
реагенты Йоцича



циклопентадиен

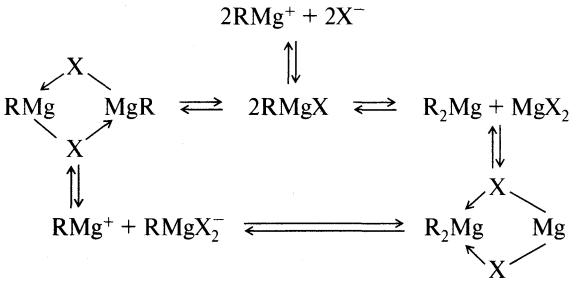


инден



флуорен

Физические свойства и строение. Уже в первоначальный период исследования магнийорганических соединений было установлено, что реактивы Гриньяра нельзя рассматривать как растворы мономерных алкилмагнийгалогенидов в эфире. Строение этих соединений было предметом многочисленных дискуссий, однако в настоящее время оно представляется достаточно ясным:



Все участвующие в равновесии частицы сольватированы; молекулы растворителя в представленной схеме опущены для ее упрощения.

Таким образом, в растворах реактив Гриньяра представляет собой сложную смесь, состоящую из сольватированных соединений RMgX, R_2Mg, их

олигомеров $(RMgX)_n$ и $(R_2Mg)_n$, продуктов их взаимодействия с MgX_2, например:

$$2R{-}MgX \rightleftarrows R{-}Mg{-}R + MgX_2 \rightleftarrows R_2Mg \cdot MgX_2$$

Относительные количества различных частиц, участвующих в равновесии, зависят от природы R и X, растворителя, концентрации, температуры и т. д.

Независимо от строения соединений в растворе обычно пользуются простой структурой:

$$\overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{Mg}{-}\overset{\delta-}{X}$$

Химические свойства. Реакции магнийорганических соединений в основном подобны реакциям литийорганических соединений, только активность RMgX меньше и они менее чувствительны к действию кислорода воздуха, что позволяет проводить реакции в обычных условиях, без инертного газа. Это значительно упрощает технику эксперимента и делает магнийорганические соединения одним из известнейших реагентов в органическом синтезе (схема 20.1).

1. Соединения с «активным» водородом типа H—A, т. е. все кислоты, вода, спирты, другие гидроксильные производные, аммиак, первичные и вторичные амины и амиды и другие реагируют с реактивом Гриньяра по схеме:

$$C_2H_5{-}MgCl + HA \longrightarrow C_2H_6 + A{-}MgCl$$

Например:

$$C_2H_5MgCl + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + HOMgCl$$

$$C_2H_5MgCl + CH_3OH \longrightarrow C_2H_6 + CH_3OMgCl$$

$$C_2H_5MgCl + R{-}NH_2 \longrightarrow C_2H_6 + RNHMgCl$$

Эта реакция положена в основу метода определения активного водорода по количеству выделенного метана из CH_3MgI (метод Церевитинова—Чугаева).

2. Активно с реактивом Гриньяра взаимодействуют галогены, кислород, сера:

$$C_2H_5MgX + X_2 \longrightarrow C_2H_5{-}X + MgX_2$$

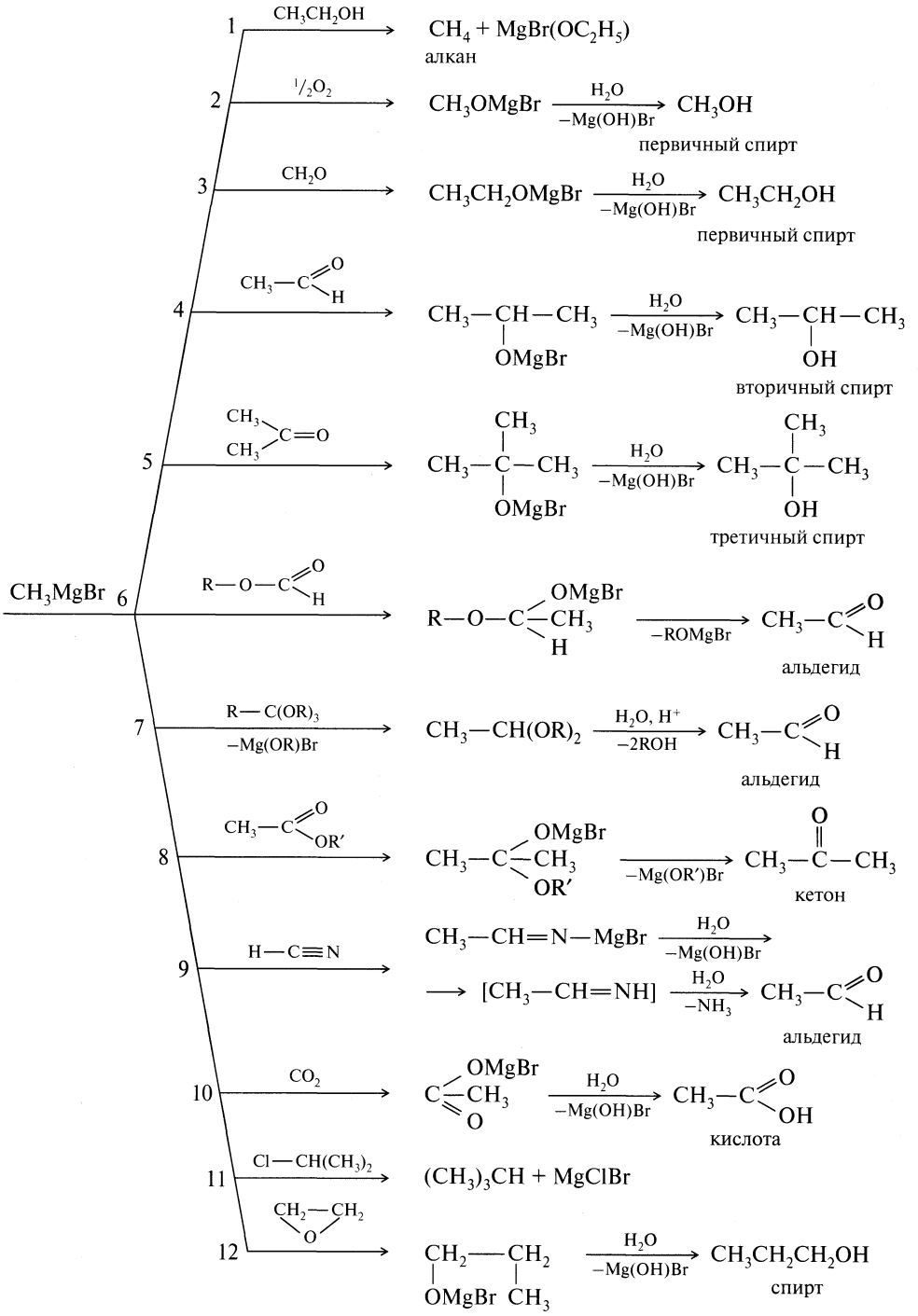
$$C_2H_5MgCl + {}^1/_2O_2 \longrightarrow C_2H_5OMgCl \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + Mg\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

$$C_2H_5MgCl + S \longrightarrow C_2H_5SMgCl \xrightarrow{HCl} C_2H_5SH + MgCl_2$$

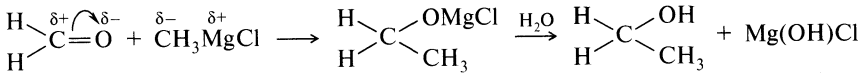
3—5. Являясь активными нуклеофильными реагентами, магнийорганические соединения легко вступают в реакцию взаимодействия с поляризованными двойными связями: C=C, C=O, C=N, а также с соединениями, содержащими поляризованную тройную связь:

$$-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N}$$

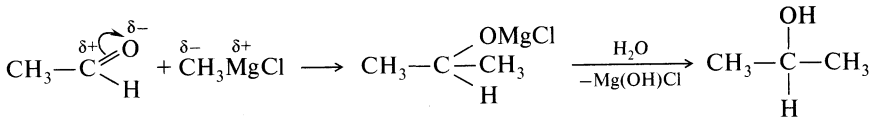
Схема 20.1. **Синтетические возможности реактива Гриньяра**



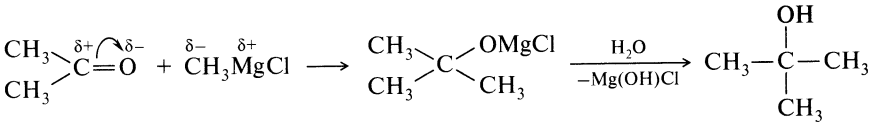
При взаимодействии с формальдегидом реактивы Гриньяра образуют первичные спирты. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение к карбонильной группе:



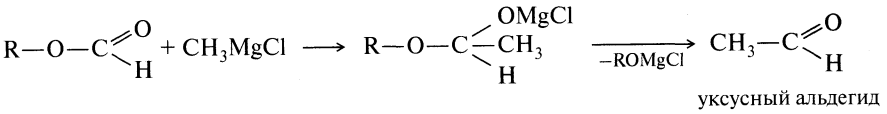
Все остальные альдегиды при взаимодействии с магнийорганическими соединениями образуют вторичные спирты:



Кетоны при взаимодействии с реактивом Гриньяра образуют третичные спирты:

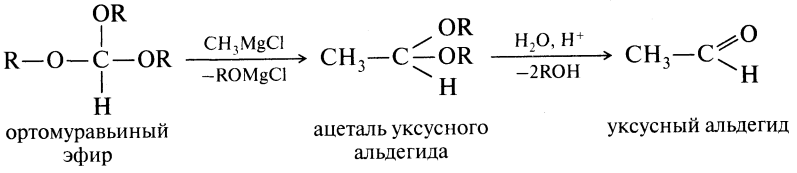


6—8. Взаимодействие сложных эфиров с реактивом Гриньяра. Реакция эфиров муравьиной кислоты с алкил- или арилмагнийгалогенидами дает альдегиды, например:

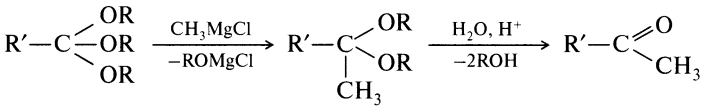


При этом следует избегать избытка реактива Гриньяра, в противном случае образуются вторичные спирты, так как образовавшийся на этой стадии альдегид способен взаимодействовать далее и в итоге будет получен вторичный спирт.

Для получения альдегидов и кетонов с использованием реактива Гриньяра широко используют ортоэфиры. В случае ортоэфира муравьиной кислоты конечным продуктом реакции будет соответствующий ацеталь, гидролиз которого дает альдегид:

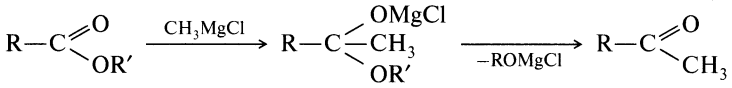


Из ортоэфиров других кислот получаются кетоны. Реакция идет через стадию образования кеталей, которые при гидролизе образуют кетоны:



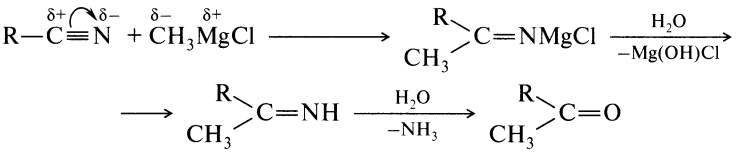
ортоэфир кеталь кетон

Сложные эфиры образуют также кетоны:



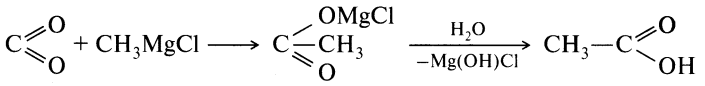
кетон

9. Синильная кислота HCN или нитрилы при взаимодействии с реактивом Гриньяра дают альдегиды или, соответственно, кетоны, например:



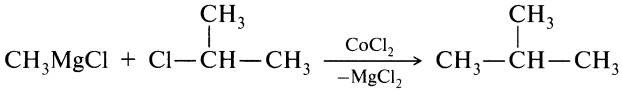
кетимин кетон

10. Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода широко применяется для синтеза карбоновых кислот:

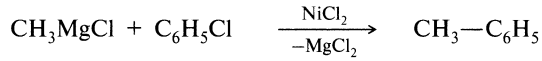


уксусная кислота

11. Реакция взаимодействия магнийорганических соединений с органическими галогенопроизводными представляет сравнительно удобный метод получения предельных и алкилароматических соединений. Реакция в первом случае проходит в присутствии катализатора CoCl:

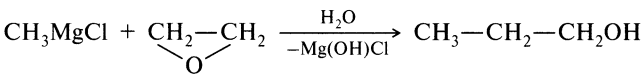


В случае арилгалогенидов в качестве катализатора используется $NiCl_2$:



хлорбензол толуол, 98%

12. Магнийорганические соединения активно взаимодействуют с оксидами органических соединений (оксиранами, эпоксидами). Как правило, такие реакции идут гладко и дают конечные продукты с высоким выходом, особенно при взаимодействии с этиленоксидом:



этиленоксид пропанол-1

Аналогичные продукты образуются при использовании в этой реакции замещенных оксиранов, причем направление раскрытия цикла определяется атакой нуклеофила на углеродный атом с наименьшей электронной плотностью:

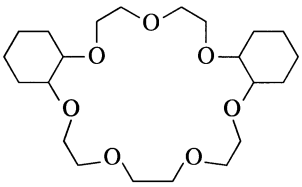
$$\underset{\text{пропиленоксид}}{CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}} + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-Mg(OH)Br]{H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутанол-2}}{CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3}$$

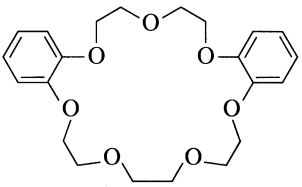
Это далеко не полный перечень тех реакций, в которых принимают участие магнийорганические соединения. В действительности круг этих реакций значительно обширнее. Вместе с тем потенциальные возможности использования реакции Гриньяра в промышленном органическом синтезе ограничены из-за необходимости проведения реакции в диэтиловом эфире.

Новые, практически неограниченные возможности открываются при использовании в металлоорганическом синтезе краун-эфиров. В присутствии краун-эфира металлоорганическое соединение растворяется в любом нейтральном растворителе, вплоть до углеводородов, что снимает многие ограничения, связанные с применением эфира или тетрагидрофурана. Реакции, как правило, проходят легко и практически со 100%-й селективностью, что увеличивает выход продуктов. И самое основное — комплексы, содержащие магний, могут быть выделены в свободном состоянии. Это устойчивые порошкообразные соединения, способные к длительному хранению и последующему использованию в синтезах. По существу, комплексы с краун-эфирами — это новый и весьма перспективный класс металлоорганических соединений.

Для второй группы элементов наиболее приемлемы следующие краун-эфиры:



дициклогексил-21-краун-7



дибензо-21-краун-7

Большая приемлемость этих макроциклических эфиров объясняется тем, что диаметр иона Mg^{2+} составляет 0,13 нм, а диаметр полости — 0,34—0,4 нм.

20.6. Цинкоорганические соединения

Способы получения. Впервые цинкорганические соединения были получены в 1849 г. Э. Франкландом при взаимодействии цинка с этилиодидом:

$$2Zn + 2C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5ZnC_2H_5 + ZnI_2$$

Диэтилцинк был первым металлоорганическим соединением в истории органической химии.

Алкилгалогениды с цинком реагируют легко. Винилгалогениды и арилгалогениды с цинком не реагируют.

Общим методом получения цинкорганических соединений является реакция литийорганических соединений с безводным $ZnCl_2$:

$$2\overset{\delta-}{C_2H_5}\overset{\delta+}{Li} + ZnCl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn + 2LiCl$$

Аналогично литийорганическим соединениям для получения цинкопроизводных можно использовать и магнийорганические соединения:

$$2C_2H_5MgCl + ZnCl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn + 2MgCl_2$$

Особенно последний метод пригоден для получения несимметричных цинкорганических соединений:

$$C_2H_5MgBr + C_3H_7ZnBr \longrightarrow C_2H_5ZnC_3H_7 + MgBr_2$$

Физические свойства и строение. Простейшие цинкорганические соединения представляют собой бесцветные жидкости с весьма низкими температурами кипения; например диэтилцинк кипит при 117 °С. Это свидетельствует о том, что цинкорганические соединения, в отличие от магнийорганических, являются неассоциированными.

Химические свойства. Цинкорганические соединения менее реакционноспособны, чем магнийорганические. Связь $Zn^{\delta+}—C^{\delta-}$ менее поляризована, поэтому они труднее реагируют с CO_2, кетонами, сложными эфирами. Ниже рассмотрены наиболее характерные реакции цинкорганических соединений.

1. Реакции с донорами протонов:

$$R_2Zn + HX \longrightarrow RZnX + RH$$

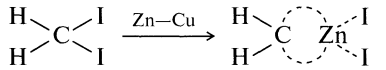
$$RZnX + HX \longrightarrow ZnX_2 + RH$$

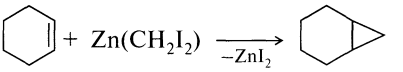
В качестве доноров протонов могут выступать H_2O, ROH, RCOOH, RSH, R_2NH, RC≡CH и т. д.

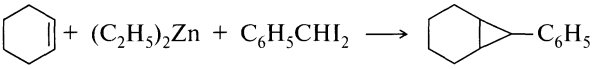
Иногда реакцию удается остановить на первой ступени и таким образом получать промежуточные цинкопроизводные, например:

$$R_2Zn + CH_3OH \xrightarrow[-RH]{} RZnOCH_3 \xrightarrow[-RH]{CH_3OH} Zn(OCH_3)_2$$

2. Одним из важнейших путей использования цинкорганических соединений в синтезе является получение циклопропанов через цинкорганические карбеноиды. Наиболее часто используется для этой цели реактив Симмонса—Смита (смесь дииодметана и цинк-медной пары):

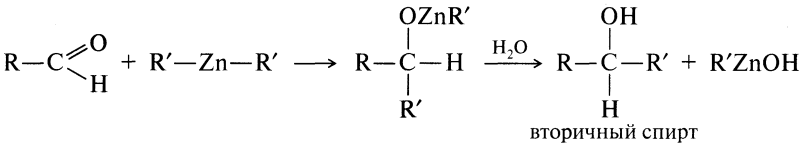


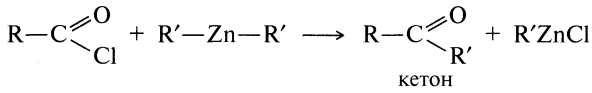




3. Цинкорганические соединения очень легко взаимодействуют с кислородом и при соприкосновении с воздухом происходит самовозгорание (пирофорные свойства). Это в значительной степени осложняет применение цинкорганических соединений.

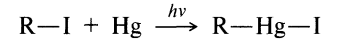
Цинкорганические соединения используют для синтеза спиртов и кетонов:

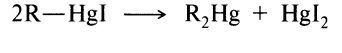




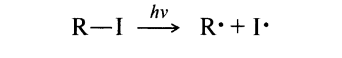
20.7. Ртутьорганические соединения

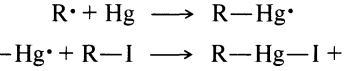
Способы получения. Впервые ртутьорганические соединения были получены Э. Франкландом в 1853 г. при взаимодействии иодалканов с ртутью на солнечном свету:

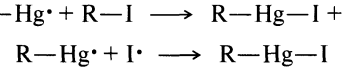


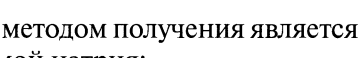


Реакция образования алкилртутьиодида является типичной свободнорадикальной реакцией:

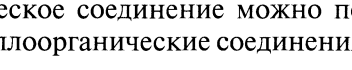




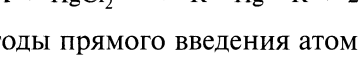




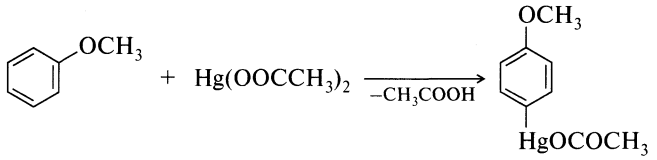
Более эффективным методом получения является взаимодействие галогенуглеводородов с амальгамой натрия:



Любое ртутьорганическое соединение можно получить, используя другие, более активные металлоорганические соединения (Li, Mg, Zn, Al), например:



Известны также методы прямого введения атома ртути вместо атома водорода (реакция меркурирования), например:



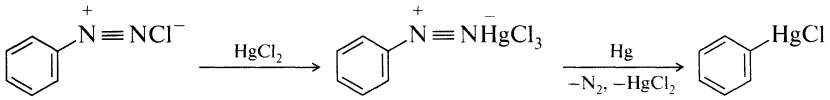
Электрофильным центром в действующем реагенте является ртуть:

$$\overset{\delta+}{Hg} \rightarrow \overset{\delta-}{O}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Известны и применяются для получения органических соединений ртути реакции присоединения солей ртути к двойным и тройным связям:

$$\underset{\text{ацетилен}}{H-C\equiv C-H} + HgCl_2 \longrightarrow \underset{\beta\text{-хлорвинилртутьхлорид}}{ClCH=CH-HgCl}$$

Производные арилртути получают по реакции Несмеянова из арилдизониевых солей:



Физические свойства и строение. Соединения ртути — чрезвычайно ядовитые соединения, особенно легколетучие.

Группировка C—Hg—C линейна, угол равен 180°. Малополярные соединения.

Химические свойства. Ввиду малой полярности связи C—Hg ртутьорганические соединения инертны по отношению к таким полярным соединениям как вода. С кислотами они взаимодействуют только при нагревании:

$$R-Hg-R + HCl \longrightarrow R-HgCl + R-H \xrightarrow{HCl,\ t} 2RH + HgCl_2$$

Металлы более активные, чем ртуть, вытесняют ее из соединений ртути и образуют другие металлоорганические соединения (Na, K, Al и др.), например:

$$R-Hg-R + 2K \longrightarrow 2R-K + Hg$$

Никаких присоединений по карбонильной группе или обменов с атомами галогена и каких-либо других реакций подобных реакциям магнийорганических соединений с обычными ртутьорганическими соединениями не происходит.

Некоторые ртутьорганические соединения используют в качестве фунгицидов, а также для дезинфекции и протравливания семян.

Токсичность соединений ртути хорошо известна, и необходимость соблюдать меры предосторожности при работе с летучими и хорошо адсорбирующимися ртутьорганическими соединениями понята уже давно. Ртуть опасна для окружающей среды, поскольку неорганические соединения ртути могут метилироваться в природных условиях, а многие метилртутные соединения растворимы в воде, вследствие чего быстро распространяются в водных системах.

20.8. Алюминийорганические соединения

Способы получения. Чрезвычайно широкое распространение алюминийорганических соединений в качестве полупродуктов органического синтеза отчасти основано на том, что они могут быть получены из легкодоступных соединений.

Алюминийорганические соединения могут быть получены при действии алюминия на галогеналканы:

$$3RX + 2Al \longrightarrow R{-}AlX_2 + R_2AlX$$

При действии алюминия на ртутьорганические соединения образуются триалкилалюминиевые производные:

$$3R_2Hg + 2Al \longrightarrow 2R_3Al + 3Hg$$

Через литий и магнийорганические соединения также могут быть получены различные алюминийорганические соединения:

$$3LiR + AlCl_3 \longrightarrow R_3Al + 3LiCl$$

Революцию в химии алюминийорганических соединений вызвало открытие К. Циглером реакции алюминия с алкенами в присутствии водорода. Реакция проводится при повышенном давлении и при температуре 60—100 °С:

$$3CH_2{=}CH_2 + Al + 1{,}5H_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3Al$$

Предположительно, в этой реакции промежуточными продуктами являются гидрид алюминия и алкилалюминийгидриды, которые присоединяются к этилену:

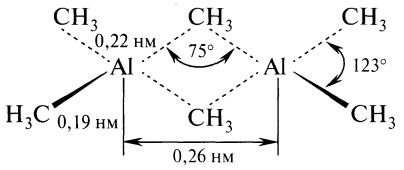
$$2CH_2{=}CH_2 + AlH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2AlH \xrightarrow{CH_2{=}CH_2} (C_2H_5)_3Al$$

Подобные реакции происходят и с другими алкенами:

$$3R{-}CH{=}CH_2 + Al + 1{,}5H_2 \longrightarrow (RCH_2CH_2)_3Al$$

Физические свойства и строение. Свойства алюминийорганических соединений теснейшим образом связаны с электронным дефицитом входящих в их состав атомов алюминия. Координационная ненасыщенность этих соединений возникает из-за того, что четыре орбитали алюминия заняты только тремя электронами ($3s^2 3p^1$), следовательно, мономерные соединения алюминия(III) являются сильными кислотами Льюиса. Полное или частичное насыщение алюминия может достигаться путем самоассоциации, приводящей к циклическим димерам, тримерам или даже олигомерам. Относительно стабильные донорно-акцепторные связи присутствуют в алюминийорганических алкоксидах, амидах, сульфидах, фосфидах и в меньшей степени в галогенидах.

Ниже показана структура димера триметилалюминия. В одной плоскости находятся четыре атома углерода четырех метильных групп и два атома алюминия, а две метильные группы лежат в перпендикулярной плоскости:



Между двумя углеродами метильных групп и атомами алюминия образуется многоцентровая связь.

Химические свойства. Алюминийорганические соединения обладают повышенной реакционной способностью, так как связь C—Al — полярная и, кроме того, алюминий имеет, как уже отмечалось, незаполненную орбиталь.

Очень интенсивно протекает реакция алюминийорганических соединений с кислородом и влагой воздуха, что вызывает самовоспламенение и взрыв. Алюминийорганические соединения пирофорны, поэтому крайне опасны при неосторожном обращении.

Обычно выделяют три группы характерных реакций алюминийорганических соединений: 1) реакции термического разложения; 2) реакции с электронодонорными реагентами; 3) реакции с электрофильными реагентами и кислородом.

Реакции термического разложения. Алюминийорганические соединения термически весьма нестабильны. Для них характерна реакция расщепления, протекающая с выделением алкена и образованием диалкилалюминийгидрида:

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{200\ ^\circ C} (C_2H_5)_2AlH + CH_2{=}CH_2$$

Триизобутилалюминий распадается уже при температуре 100 °C с выделением изобутилена. При температуре 300 °C все алюминийорганические соединения распадаются полностью с образованием чистого алюминия. Степень чистоты такого алюминия составляет 99,999%.

Взаимодействие с электронодонорными реагентами. Электронодонорные соединения присоединяются к атому алюминия, используя его незаполненную орбиталь:

$$(C_2H_5)_3Al + \overset{\delta-}{C_2H_5}{-}\overset{\delta+}{Li} \longrightarrow [(C_2H_5)_4Al]^-Li^+$$

$$(C_2H_5)_3Al + :\ddot{O}(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3Al{\leftarrow}:\ddot{O}(C_2H_5)_2$$

Наиболее важной реакцией алюминийорганических соединений является взаимодействие с алкенами. Под давлением алкены присоединяются, как бы внедряясь между атомом углерода и алюминия. Предполагают, что реакция идет через стадию образования комплекса с переносом заряда (КПЗ):

$$R_2Al{-}R + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \underset{\text{КПЗ}}{R_2Al{\leftarrow}CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{10\ \text{МПа}} R_2AlCH_2CH_2R$$

Процесс может продолжаться далее:

$$R_2AlCH_2CH_2{-}R + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2{-}R \xrightarrow{CH_2=CH_2}$$
$$\longrightarrow R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}R$$

При удлинении цепи соединение становится нестабильным и отщепляется алкен:

$$R_2AlCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}R \xrightarrow{t} R_2AlH + CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2{-}R$$

Таким путем можно осуществлять димеризацию и олигомеризацию алкенов. Например, димеризация пропилена в присутствии трипропилалюминия происходит по схеме:

$$2CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{(C_3H_7)_3Al,\ 140{-}200\ ^\circ C,\ 10\ МПа} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

Присоединение диалкилалюминийгидридов к алкенам-1 протекает региоселективно, причем алюминий преимущественно связывается с концевым атомом двойной связи. Однако при наличии арильных заместителей реакция идет также и по неконцевому атому углерода двойной связи, как, например, в случае стирола:

$$R{-}\underset{\underset{3\%}{\uparrow}}{CH}{=}\underset{\underset{97\%}{\uparrow}}{CH_2} \qquad C_6H_5{-}\underset{\underset{25\%}{\uparrow}}{CH}{=}\underset{\underset{75\%}{\uparrow}}{CH_2}$$

Активность двойных связей к присоединению связей C—Al уменьшается в ряду:

$$CH_2{=}CH_2 > R{-}CH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CH_2$$

Реакции с электрофильными реагентами и кислородом. Алюминийорганические соединения обычно бурно взаимодействуют с водой или разбавленными кислотами:

$$(C_2H_5)_3Al + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3C_2H_6$$

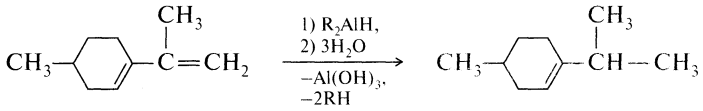
Алкоголиз алюминийорганических соединений проходит более спокойно, чем гидролиз.

Аммиак, первичные и вторичные амины при низких температурах образуют с триалкилзамещенными производными алюминия аддукты состава 1 : 1, которые при повышении температуры отщепляют молекулу алкана:

$$R_2AlR' + HNR''_2 \longrightarrow R_2AlR'\cdots NHR''_2 \xrightarrow{t} R_2AlNR''_2 + R'{-}H$$

Сочетание реакций гидроалюминирования кратных связей и протолиза образующихся алюминийорганических соединений позволяет создать метод некаталитического гидрирования двойных и тройных связей. Из-за больших различий в скоростях присоединения фрагмента Al—H по концевым и внут-

ренним кратным связям с помощью этого метода возможно селективное гидрирование концевых двойных связей диенов и триенов:



Практически все алкилзамещенные производные алюминия бурно взаимодействуют с кислородом, причем наиболее активны алюминийтриалкилы. Разбавление этих соединений углеводородами или простыми эфирами делает процессы окисления управляемыми. Окисление алюминийтриалкилов с последующим гидролизом приводит к получению соответствующих спиртов с высоким выходом. Эта реакция имеет важное значение не только как лабораторный метод, но и применяется в промышленном масштабе для синтеза высших спиртов:

$$R_3Al + {}^3/_2O_2 \longrightarrow (RO)_3Al \xrightarrow{H_3O^+} 3R{-}OH + Al(OH)_3$$

20.9. Борорганические соединения

Классификация. Неорганические и органические соединения бора изучаются в последние годы особенно интенсивно, и с каждым годом возрастает разнообразие этих соединений.

В настоящее время известно большое число борорганических соединений. Их формально можно рассматривать как производные бороводородов BH_3 (борана), B_2H_6 (диборана), B_5H_9 (пентаборана), $B_{10}H_{14}$ (декаборана). Из борана могут быть образованы четыре типа соединений: RBX_2, R_2BX, R_3B и $R_4B^-M^+$, где X = Cl, Br, I, F, OH, OR, NR_2 и другие, например:

CH_3BCl_2	$(C_6H_5)_2BBr$	$(C_2H_5)_3B$
метилбордихлорид	дифенилборбромид	триэтилбор
$C_2H_5B(OH)_2$	$(C_6H_5)_2BOH$	$(C_6H_5)_4B^-Na^+$
этилборная кислота	дифенилборная кислота	тетрафенилборат натрия

Из боранов с большим числом атомов бора в молекуле образуются карбораны $B_nC_2H_{n+2}$, например $C_2H_2B_{10}H_{10}$ — декакарборан (карборан-10).

Способы получения. Для получения производных борана и диборана в основном используют два метода: металлоорганический синтез и реакцию гидроборирования.

Металлоорганический синтез. При взаимодействии галогенидов бора BX_3 (X = Cl, Br, F) с металлоорганическими соединениями Li, Mg или Al образуются борорганические соединения. Можно использовать также сложные эфиры борной кислоты:

$$BCl_3 + 3C_2H_5MgCl \longrightarrow (C_2H_5)_3B + 3MgCl_2$$

$$B(OCH_3)_3 \xrightarrow[-CH_3OMgBr]{C_6H_5MgBr} C_6H_5B(OCH_3)_2 \xrightarrow[-CH_3OMgBr]{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2BOCH_3 \xrightarrow[-CH_3OMgBr]{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_3B$$

При использовании BF_3 и большого избытка металлоорганического соединения можно получить четырехзамещенные производные бора:

$$BF_3 + 4C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4\overset{-}{B}\overset{+}{Mg}Br + 3MgBrF$$

Диборан при взаимодействии с металлоорганическими соединениями образует производные диборана:

$$B_2H_6 + CH_3MgBr \xrightarrow[-HMgBr]{} CH_3B_2H_5 \xrightarrow[-HMgBr]{CH_3MgBr} (CH_3)_2B_2H_4$$

Конечный результат этой реакции, как и других ЭОС для бороводородов определяется полярностью связи $>B^{\delta+}—H^{\delta-}$.

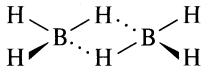
Гидроборирование. При взаимодействии диборана или замещенных диборанов с алкенами образуются триалкилпроизводные бора:

$$6RCH{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2(RCH_2{—}CH_2)_3B$$

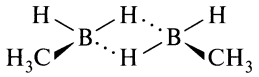
$$2RCH{=}CH_2 + (C_2H_5)_2B_2H_4 \longrightarrow 2(RCH_2{—}CH_2)BHC_2H_5$$

В принципе реакция представляет собой электрофильное присоединение BH_3 или $C_2H_5BH_2$ к двойной связи; электрофильными свойствами здесь обладает атом бора со своей незаполненной орбиталью, поэтому формально реакция идет не в соответствии с правилом Марковникова, а по существу в полном соответствии с этим правилом.

Электронное и пространственное строение. Гидриды бора, как содержащие замещающие органические радикалы, так и чистые гидриды, интересны своими «мостиковыми» водородными связями, например:



диборан

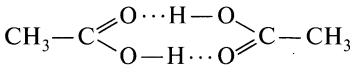


диметилдиборан

Связь	B—B	B—H$_{концевая}$	B—H$_{мостиковая}$	B···H
Межатомное расстояние, нм	0,1775	0,1196	0,1339	0,2588

В диборане два электрона «обслуживают» три атома, образуя так называемую двухэлектронную трехцентровую связь.

Водородные атомы этих водородных мостиков совершенно симметричны по отношению к обоим атомам бора, в этом и есть отличие таких мостиков от обычных водородных связей, например в карбоновых кислотах:



Водородные связи в диборане и в карбоновых кислотах имеют противоположную полярность $>B^{\delta+}\rightarrow H^{\delta-}$ и $H^{\delta+}\rightarrow O^{\delta-}$ и, кроме того, атом бора имеет незаполненную орбиталь, что усиливает дефицит электронов на атоме бора.

Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности. В соединениях бора, содержащих в своем составе связи:

$$>\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{H} \qquad >\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{C}\!\!< \qquad >\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{O}— \qquad >\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{Cl}$$

полярность связи $>B—X$ возрастает слева направо. Как отмечалось ранее, поляризация в силу меньшей электроотрицательности атома бора по сравнению с другими элементами — партнерами по связи, а также вследствие наличия у атома бора вакантной орбитали, связь $>B—X$ поляризована так, что на атоме бора — дефицит электронной плотности. Исходя из этого, у борорганических соединений, включающих эти связи, содержится два реакционных центра — РЦ 1 — электрофильный центр; РЦ 2 — нуклеофильный центр:

$$>\overset{\delta+}{B}—\overset{\delta-}{X}$$

РЦ 1 ↗ ↖ РЦ 2

$X = H, O^-, C\overset{<}{\underset{<}{}}, Cl, Br, I$

С учетом электронного строения борорганических соединений, содержащих в своем составе связи B—C, B—Cl, B—Br и др., можно сделать следующие заключения.

1. Борорганические соединения по своей природе являются электрофильными реагентами и будут склонны активно участвовать в реакциях с такими нуклеофильными реагентами, как вода, спирты, амины и др.

2. Наличие нуклеофильного центра в борорганических соединениях будет способствовать нуклеофильному катализу в реакциях электрофильного замещения.

3. Вакантная орбиталь атома бора придает ему свойства кислоты Льюиса, следовательно, соединениям бора будет свойственно образовывать донорно-акцепторные комплексы (КПЗ) с органическими соединениями, такими как простые эфиры, амины и др.

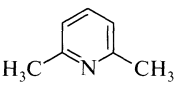
Химические свойства. ***Взаимодействие с нуклеофильными реагентами.*** Борорганические соединения легко образуют продукты присоединения со спиртами, эфирами, аминами, металлоорганическими соединениями:

$$R_3B + :\ddot{O}(C_2H_5)_2 \rightleftarrows R_3B \leftarrow :\ddot{O}(C_2H_5)_2$$

$$R_3B + :NR'_3 \rightleftarrows R_3\overset{-}{B}—\overset{+}{N}R'_3$$

$$R_3B + \overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Li} \rightleftarrows [R_4B]^-Li^+$$

Комплексы диборана. С газообразным дибораном трудно работать, поэтому его обычно используют в виде комплексов, чаще всего с простыми эфирами, аминами, диметилсульфидом. Прочность таких комплексов зависит от электронной и стерической природы донора электронов (лиганда). Реакционную способность комплекса в первом приближении можно оценить по времени его полного гидролиза. Так, для комплекса борана с амином были получены следующие данные:

Соединение			$CH_3—NH—CH_3$	$C_2H_5—\overset{C_2H_5}{\overset{\vert}{N}}—C_2H_5$
	пиридин	2,6-лутидин	диметиламин	триэтиламин
Время полного гидролиза, мин	4	6	9	390

Гидроборирование ненасыщенных соединений. Наиболее важной реакцией гидридов трехвалентного бора является гидроборирование — присоединение борана по кратной связи (схема 20.2). Чаще всего для этой цели используется комплекс боран—тетрагидрофуран ($ТГФ \cdot BH_3$).

Окисление. Борорганические соединения очень легко окисляются, некоторые из них являются пирофорами. В мягких условиях окисление приводит к эфирам пероксиборной кислоты, гидролиз которых дает спирты и борную кислоту:

$$R_3B + O_2 \longrightarrow R_2B{-}O{-}O{-}R \xrightarrow{O_2} RB(OOR)_2 \xrightarrow{O_2} B(OOR)_3 \xrightarrow[-3H_2O_2]{H_2O}$$
$$\longrightarrow B(OH)_3 + 3ROH$$

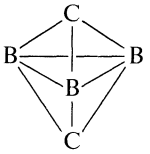
Эта реакция является хорошим способом получения спиртов из алкенов, при этом главным образом первичных спиртов, которые не могут быть получены присоединением воды к замещенным алкенам:

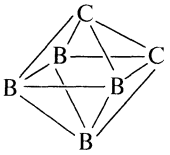
$$R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow{O_2,\ H_2O} 3RCH_2CH_2OH$$

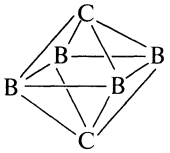
Взаимодействие с электрофильными реагентами. Триалкилбораны устойчивы к действию минеральных кислот, но они довольно легко расщепляются карбоновыми кислотами:

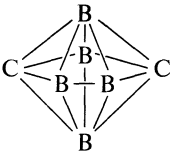
$$(R{-}CH_2{-}CH_2)_3B + 3HX \longrightarrow 3R{-}CH_2{-}CH_3 + BX_3$$

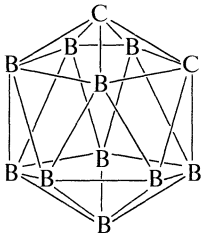
Карбораны. Наиболее интересными и важными с точки зрения их практического использования являются борорганические соединения состава $B_nC_2H_{n+2}$ — карбораны с $n = 10$ (декакарбораны, карбораны-10). Ниже показано строение карборанов:

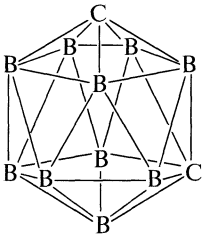

1,5- $B_3H_3C_2H_2$

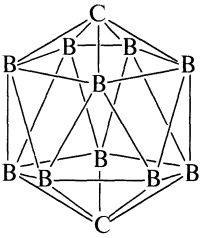

1,2- $B_4H_4C_2H_2$


1,6- $B_4H_4C_2H_2$


2,4- $B_5H_5C_2H_2$

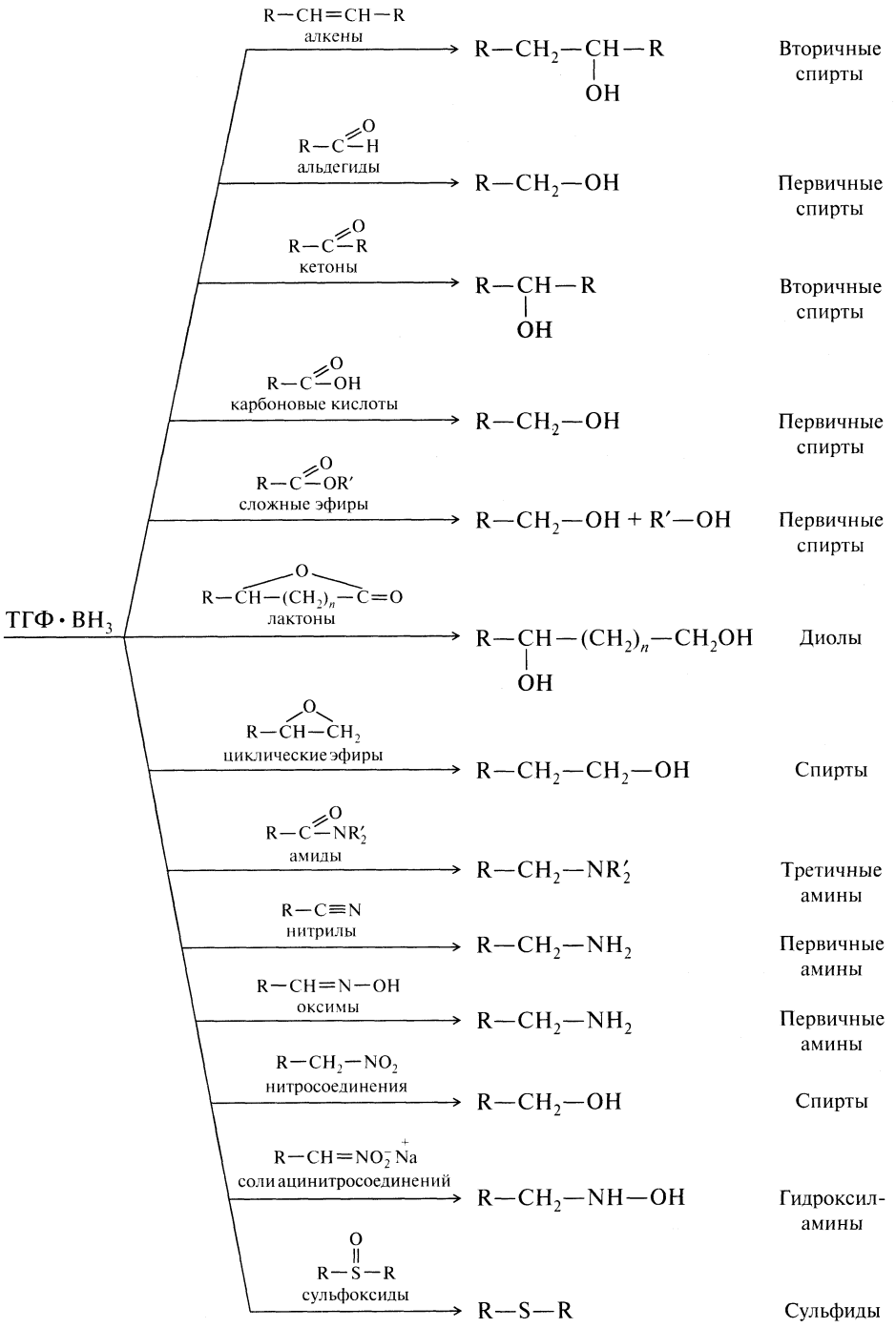

1,2-карборан-10,
т. пл. 287—288 °C


1,7-карборан-10,
т. пл. 266—269 °C


1,12-карборан-10,
т. пл. 259—261 °C

Наиболее изученным является 1,2-карборан-10 (барен). Соединение необычайно устойчиво, плавится при температуре 287 °C без разложения. Только при температурах 500—600 °C происходит его изомеризация в другие карбораны: 1,7-карборан-10 и 1,12-карборан-10.

Схема 20.2. **Реакции комплекса ТГФ • BH_3 с соединениями, содержащими кратные связи**

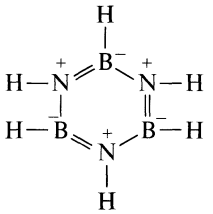


Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о своеобразном строении карборанов: десять атомов бора и два атома углерода размещаются в вершинах правильного двенадцатиугольника (икосаэдра). Связь между атомами бора осуществляется десятью водородными атомами при помощи водородных мостиков, как в диборане.

При действии на барен спиртового раствора гидроксида калия происходит отщепление одного атома бора и двух протонов, и образуется своеобразный анион $B_9R_2H_{11}^{2-}$. Этот анион может образовывать сэндвичевые соединения с переходными металлами.

В общем, карбораны представляют собой явно ароматические системы с низким энергетическим уровнем, обладающие электроноакцепторным характером, связанные воедино многоцентровыми электронными орбиталями. Их структуру невозможно описать на основе классической теории строения А. М. Бутлерова, используя привычные четырехвалентные углероды и трехвалентные атомы бора, которые, кстати говоря, занимают в карборане одинаково связанные симметричные положения.

Интересным типом неорганического соединения бора, образующего органические производные со связями R—N или R—B, является боразол — «неорганический бензол»:



20.10. Кремнийорганические соединения

Классификация. Для кремния, в силу его местонахождения в периодической системе Д. И. Менделеева, характерны свойства, промежуточные между металлами и неметаллами. На этом основана вся бурно развивающаяся кремнийорганическая химия. И если принять во внимание содержание этого элемента в земной коре, то не вызывает сомнения, что у этого элемента большое будущее, которое принесут ему его органические производные.

В табл. 20.5 приведены некоторые данные о двух химических элементах — углероде и кремнии.

Таблица 20.5. **Некоторые данные об углероде и кремнии**

Характеристика	Углерод	Кремний
Год открытия и первооткрыватель	Известен с древнейших времен	1824, Берцелиус
Температура плавления, °С	3820 (алмаз)	1683
Температура кипения, °С	5100 (возг)	2628
Энтальпия образования, кДж/моль	716,7	455,6
Плотность, кг/м^3	3513 (алмаз)	2329
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,2	786,5
Распространенность в земной коре, 10^{-4} %	0,048	27,7

В табл. 20.6 приведены основные типы кремнийорганических соединений. Для сравнения даны соответствующие соединения углерода.

Таблица 20.6. **Основные типы кремнийорганических соединений и их углеродные аналоги**

Кремнийорганическое соединение	Углеродный аналог
Силаны и органосиланы	**Алканы**
$H_3Si—SiH_3$ — дисилан	$CH_3—CH_3$ — этан
$CH_3—SiH_3$ — метилсилан	$CH_3—CH_3$ — этан
$(CH_3)_4Si$ — тетраметилсилан	$(CH_3)_4C$ — неопентан
Органосилилгалогениды (силилгалогениды)	**Алкилгалогениды (галогеналканы)**
$(CH_3)_3SiCl$ — триметилсилилхлорид	$(CH_3)_3CCl$ — *трет*-бутилхлорид
H_2SiCl_2 — дихлорсилан	CH_2Cl_2 — дихлорметан
CH_3SiCl_3 — метилсилилтрихлорид	CH_3CCl_3 — 1,1,1-трихлорэтан
Силанолы	**Спирты**
H_3SiOH — силанол	H_3COH — метанол (карбинол)
$(CH_3)_3SiOH$ — триметилсиланол	$(CH_3)_3COH$ — триметилкарбинол (*трет*-бутиловый спирт)
$(CH_3)_2Si(OH)_2$ — диметилсиландиол	$(CH_3)_2C(OH)_2$ — гидрат ацетон (неустойчив)
$CH_3Si(OH)_3$ — метилсилантриол	$CH_3C(OH)_3$ — ортоуксусная кислота (неустойчива)
Силоксаны и алкоксиланы	**Простые эфиры**
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ — гексаметилдисилоксан	$(CH_3)_3COC(CH_3)_3$ — ди-*трет*-бутиловый эфир
$(CH_3)_3SiOCH_3$ — триметилметоксисилан	$(CH_3)_3COCH_3$ — метил-*трет*-бутиловый эфир
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ — диметилдиметоксисилан	$(CH_3)_2C(OCH_3)_2$ — диметилкеталь ацетона
$CH_3Si(OCH_3)_3$ — метилтриметоксисилан	$CH_3C(OCH_3)_3$ — метилортоацетат
Силильные сложные эфиры	**Алкильные сложные эфиры**
$(CH_3)_3Si—O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$ — триметилсилилацетат	$(CH_3)_3C—O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$ — *трет*-бутилацетат
Силазаны (силиламины)	**Амины**
$(CH_3)_3SiNH_2$ — триметилсилазан (триметилсилиламин)	$(CH_3)_3CNH_2$ — *трет*-бутиламин
$(H_3Si)_2NH$ — дисилазан (дисилиламин)	$(CH_3)_2NH$ — диметиламин
$(H_3Si)_3N$ — трисилиламин	$(CH_3)_3N$ — триметиламин

Способы получения. Для получения кремнийорганических соединений используют металлоорганический синтез, непосредственное взаимодействие кремния с галогенопроизводными углеводородов и некоторые специальные реакции.

Металлоорганический синтез. Взаимодействие галогенопроизводных кремния или сложных эфиров ортокремниевой кислоты с металлоорганическими соединениями ведет к образованию кремнийорганических соединений:

$$SiCl_4 + RMgCl \longrightarrow RSiCl_3 + MgCl_2$$

$$RSiCl_3 + RMgCl \longrightarrow R_2SiCl_2 + MgCl_2$$

$$HSiCl_3 + 3RLi \longrightarrow HSiR_3 + 3LiCl$$

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4RMgBr \longrightarrow R_4Si + 4C_2H_5OMgBr$$

Взаимодействие кремния с галогенопроизводными углеводородов. Для получения простейших алкилхлорсиланов, арилхлорсиланов разработаны промышленные методы, основанные на взаимодействии кремния с галогенопроизводными в присутствии катализаторов при повышенной температуре:

$$CH_3Cl \xrightarrow{Si/Cu,\ t} CH_3SiCl_3 + (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl$$

$$C_6H_5Cl \xrightarrow{Si/Cu,\ t} C_6H_5SiCl_3 + (C_6H_5)_2SiCl_2 + (C_6H_5)_3SiCl$$

В этих реакциях всегда образуется смесь продуктов, которая разделяется фракционной перегонкой.

Гидросилирование. Галогенсиланы и алкилсиланы присоединяются к алкенам или алкинам с образованием кремнийорганических соединений, например:

$$HSiCl_3 + R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{кат} R{-}CH_2{-}CH_2{-}SiCl_3$$

$$R_3SiH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{кат} R_3Si{-}CH_2{-}CH_3$$

Присоединение происходит в присутствии катализаторов (инициаторы свободных радикалов, соли платины).

Присоединение к кратным связям происходит согласно их полярности и полярности связи $R_3Si^{\delta+}{-}H^{\delta-}$.

Физические свойства. Физические свойства кремнийорганических соединений во многом сходны со свойствами их углеродных аналогов (табл. 20.7).

Таблица 20.7. **Физические свойства некоторых типичных производных кремния и их углеродных аналогов**

Производное кремния	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Соединение углерода	Т. пл., °С	Т. кип., °С
SiH_4*	−156	−112	CH_4	−184	−162
SiH_3SiH_3*	−133	−14,5	CH_3CH_3	−172	−88,3
CH_3SiH_3	−156,8	−57,5	CH_3CH_3	−172	−88,3
$(CH_3)_4Si$	—	27	$(CH_3)_4C$	−20	9,5
$(CH_3)_3SiC_6H_5$	—	172	$(CH_3)_3CC_6H_5$	−58	169
$(C_6H_5)_4Si$	273	430	$(C_6H_5)_4C$	285	431
$SiCl_4$	−70	57,6	CCl_4	−22,8	76,8
$SiHCl_3$	−134	33	$CHCl_3$	−63,5	61
SiH_2Cl_2	−122	8,3	CH_2Cl_2	−96,7	40
CH_3SiCl_3	—	65,7	CH_3CCl_3	—	74
$C_6H_5SiCl_3$	—	201	$C_6H_5CCl_3$	−5	214
$(CH_3)_3SiOH$	—	98,6	$(CH_3)_3COH$	25,5	82,8
$(CH_3)_2Si(OH)_2$	100	—			
$(CH_3SiH_2)_2O$	−138	34,5	$(CH_3CH_2)_2O$	−116	35
$(CH_3)_3SiOCH_3$	—	56	$(CH_3)_3COCH_3$	—	106
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OSi(CH_3)_3$	−32	103	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC(CH_3)_3$	—	97
$(CH_3SiH_2)_3N$	—	109	$(CH_3CH_2)_3N$	−115	89,5

* Самопроизвольно воспламеняется на воздухе.

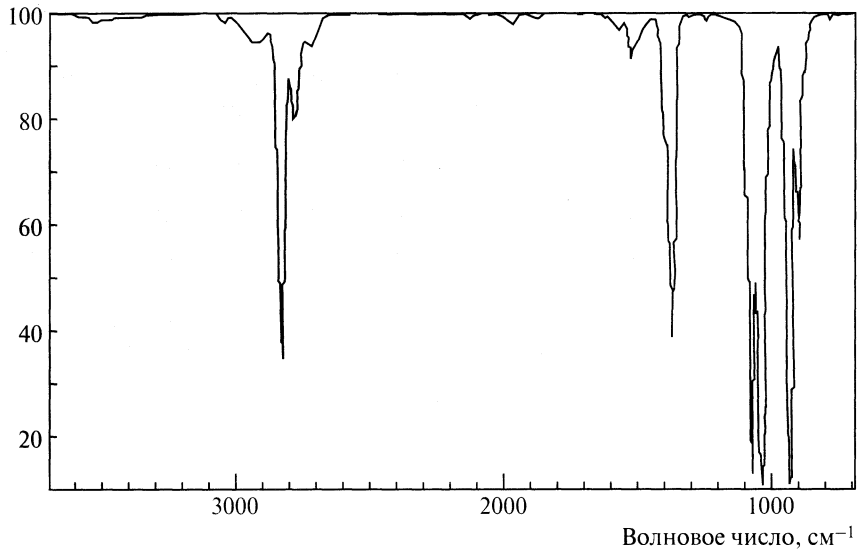


Рис. 20.1. ИК-спектр тетраметилсилана

Спектральные методы идентификации. ИК-*спектроскопия*. На рис. 20.1 и 20.2 представлены ИК-спектры для производных кремния: тетраметилсилана и дифенилсилана, а в табл. 20.8 приведены спектральные характеристики некоторых связей Si—X.

Таблица 20.8. **ИК-спектральные характеристики связей Si—X**

Тип связи	Волновое число, $см^{-1}$	Тип связи	Волновое число, $см^{-1}$
SiH	с*. 2250—2150 (ν); с. 900—800 (δ)	$Si(CH_3)_2$	с. 820—800 (ν); оч. с.** 1260 (δ)
SiH_2	с. 980—930 (δ)	$Si(CH_3)_3$	с. 840 и 755 (ν); с. 1250 (δ)
SiH_3	с. 960—900 (δ)	SiCl	< 670
$SiCH_3$	с. 800 (ν); с. 1260 (δ)	SiF	с. 1000—800

* с — сильные.
** оч. с. — очень сильные.

ЯМР-*спектроскопия*. Гексаметилдисилоксан (ГМДС) и тетраметилсилан (ТМС) служат внутренними стандартами в ПМР-спектроскопии органических соединений.

Электронное и пространственное строение. Кремний, как и углерод, является элементом IV группы периодической системы Д. И. Менделеева; строение их внешних электронных оболочек одинаково: углерод — $1s^2 2s^2 2p^2$, кремний — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Валентность кремния, как и углерода, обычно равна четырем; кремний образует сравнительно прочные связи с другими атомами кремния, с углеродом, водородом, галогенами, кислородом и азотом. Представление о прочнос-

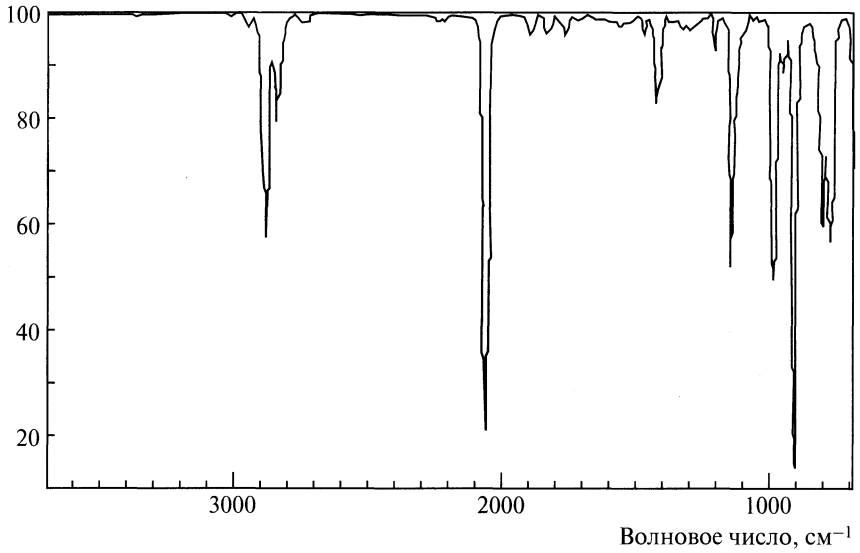


Рис. 20.2. ИК-спектр дифенилсилана

ти этих связей по сравнению с соответствующими связями углерода можно составить из анализа данных, представленных в табл. 20.9.

Таблица 20.9. **Сравнение энергии связей в соединениях кремния и углерода**

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Si—Si	222	C—C	346
Si—C	318	C—Si	318
Si—H	318	C—H	413
Si—O	452	C—O	358
Si—N	—	C—N	305
Si—F	565	C—F	486
Si—Cl	381	C—Cl	339
Si—Br	310	C—Br	285
Si—I	234	C—I	214

При сравнении энергии связей в кремний- и углеродсодержащих соединениях важно отметить, что:

- связи Si—Si слабее, чем связи C—C на 124 кДж/моль;
- связи Si—O — прочнее, чем связи C—O на 94 кДж/моль;
- связи Si—галоген намного прочнее связи C—галоген;
- соединения кремния с кратными связями в таблице не представлены (>Si=Si<; >Si=C<; Si=O и т. д.), так как подобные соединения кремния в свободном состоянии не получены;
- нет в таблице и соединений, содержащих тройные связи: —Si≡Si— или —Si≡C—.

Неспособность к образованию двойных связей атома кремния объясняется слабым перекрыванием $3p_\pi$—$3p_\pi$- и $3p_\pi$—$2p_\pi$-орбиталей, вследствие боль-

шого размера атомов третьего периода. В то же время кремний, подобно сере, обнаруживает тенденцию к образованию с элементами типа кислорода, азота, галогенов двойных связей иного типа за счет использования *d*-орбиталей. Этот тип образования связи обусловлен d_π—p_π-перекрыванием.

Свидетельством в пользу d_π—p_π-характера связей служат следующие данные:

- длины связей Si—F; Si—Cl; Si—Br; Si—I; Si—O и Si—N во всех случаях меньше, чем следовало ожидать в случае обычных простых связей. Об этом же говорит и энергия этих связей: они больше энергий соответствующих связей в углеродсодержащих аналогах;
- дипольные моменты хлорсиланов меньше соответствующих хлоралканов:

Соединение	$H_3Si—Cl$	$H_3C—Cl$
μ, D	1,28	1,87

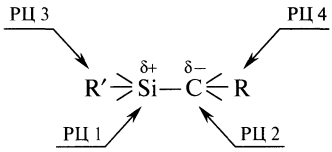
Очевидно, обычная полярность связи $>\overset{\delta+}{Si}—\overset{\delta-}{X}$ в отличие от связи $>\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{X}$ понижается вследствие взаимодействия неподеленной электронной пары с *d*-орбиталью атома кремния. Способы образования такой связи могут быть представлены набором резонансных структур:

$$>Si—\ddot{X} \longleftrightarrow >\overset{-}{Si}=\overset{+}{X}$$

где X — кислород, галогены, азот, а также винильный или арильный радикалы.

Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности. Несмотря на различный размер атомов и электроотрицательность, на различия энергий электронов внешней оболочки, вследствие сходства электронного строения кремния и углерода, можно ожидать значительной степени сходства химических свойств этих элементов, и, следовательно, сходства в основных направлениях их химических превращений и реакционной способности. Вместе с тем на химическое поведение кремнийорганических соединений значительное влияние должно оказывать влияние возможности использования свободных 3*d*-орбиталей, которые у кремния мало отличаются по своей энергии от 3*s*- и 3*p*-орбиталей.

Исходя из особенностей электронного строения атома кремния с учетом электронного характера атомов и атомных групп с ним связанных, следует ожидать следующих направлений химического взаимодействия кремнийорганических соединений с различными по характеру реагентами:



РЦ 1 — электрофильный центр атома кремния;

РЦ 2 — нуклеофильный центр атома углерода;

РЦ 3 — реакционные центры алкильного (или арильного) заместителя R′, связанного с атомом кремния;

РЦ 4 — реакционные центры алкильного (или арильного) заместителя R, связанного с атомом углерода.

1. Вследствие поляризации связи $\overset{\delta+}{Si}—\overset{\delta-}{C}$, в результате которой атом кремния приобретает частичный положительный заряд, а атом углерода — отрицательный, возможна как нуклеофильная, так и электрофильная атака на кремнийорганическое соединение. При этом нуклеофильная атака будет направлена на атом кремния, электрофильная — на атом углерода. При той и другой атаке будет раскрываться связь кремний—углерод.

2. В случае электрофильной атаки на атом углерода возможен электрофильный катализ:

$$I_2 + AlI_3 \rightleftarrows I^+ + AlI_4^-$$

$$(C_2H_5)_3Si—CH_2CH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3Si—I + CH_3CH_2I + AlI_3$$

AlI_4^- *1 *2 I^+

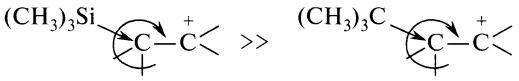
3. В целом органосиланы должны быть намного более реакционноспособны, чем алканы, так как энергия связи $\geqslant$Si—H намного ниже энергии связи $\geqslant$C—H. Связи $\geqslant$Si—C$\leqslant$ также расщепляются легче, чем связи $\geqslant$C—C$\leqslant$, отсюда, как при действии нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, кремнийорганические соединения должны быть более реакционноспособными.

4. Реакционная способность кремнийорганических соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами по связи $\geqslant$Si—X будет понижаться в ряду:

$$\geqslant Si—Hal > \geqslant Si—O— > \geqslant Si—N< > \geqslant Si—H$$

5. За счет того, что простые связи кремния с электроотрицательными элементами — кислородом, хлором и фтором — очень прочные, реакции нуклеофильного замещения у атома кремния будут протекать особенно легко, когда нуклеофилом служит атом кислорода, хлорид- или фторид-ионы.

6. Связь кремний—углерод будет в большей степени стабилизировать β-карбокатион:



Этот прогноз связан с тем, что поскольку кремний более электроположителен, чем углерод, то за счет гиперконьюгации происходит большой выигрыш энергии. Это находит подтверждение в числовых значениях константы Брауна для заместителей:

Соединение	$(CH_3)_3SiCH_2$—	H—CH_2—
σ^+_{n-}	–0,56 (–0,66)	–0,31

Триметилсилильная группа обладает значительными электронодонорными свойствами:

Соединение	$(CH_3)_3Si$—	$(CH_3)_3C$—
σ^+_{n-}	–0,600	–0,256

7. Стерический эффект триметилсилильной группы будет незначительный, что связано с длиной связи $\geqslant Si—C\leqslant$:

Соединение	$(CH_3)_3Si—C\leqslant$	$(CH_3)_3C—C\leqslant$
Длина связи, нм	0,189	0,154

Вместе с тем при атаке нуклеофильного реагента на атом кремния стерический эффект будет проявляться в значительно большей степени.

Химические свойства. Наиболее активными из кремнийорганических соединений в химических реакциях являются галогенопроизводные со связью кремний—галоген. Менее активны соединения со связями Si—O, Si—N и Si—H. Весьма инертны соединения со связями Si—C.

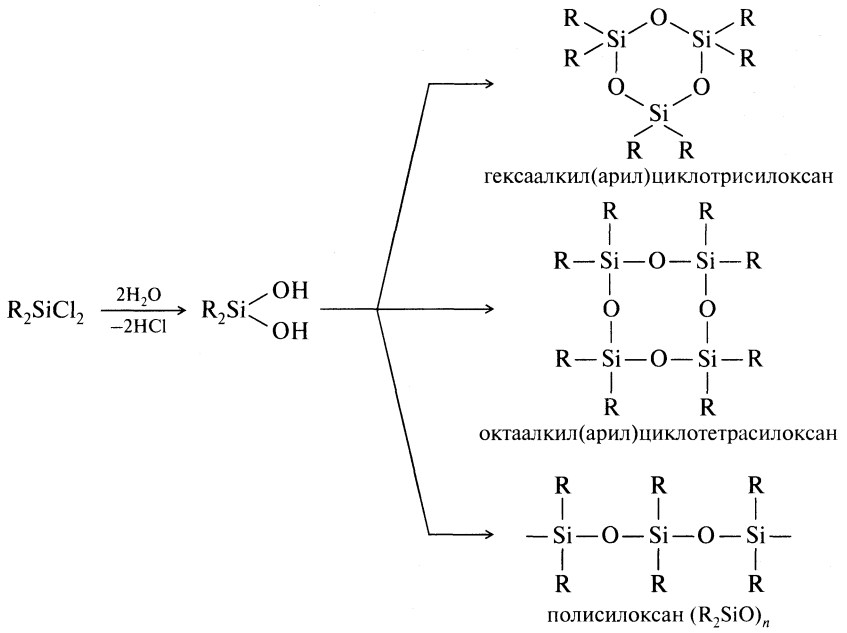
***Реакции связей* Si—Cl.** Связь Si—Cl — сильнополярна, поэтому легко подвергается атаке даже слабыми нуклеофилами, например H_2O:

$$R_3\overset{\delta+}{Si}—\overset{\delta-}{Cl} + H_2O: \longrightarrow R_3SiOH + HCl$$

Легко идут реакции со спиртами, алкоксидами, аммиаком и аминами, металлоорганическими соединениями:

$$R_3\overset{\delta+}{Si}—\overset{\delta-}{Cl} + R'—MgCl \longrightarrow R_3Si—R' + MgCl_2$$

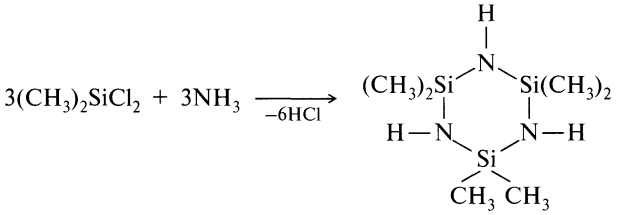
Реакции соединений, имеющих два атома галогена у кремния, с водой, аммиаком, первичными аминами происходят с образованием олигомеров и полимеров, например:



При нагревании циклоолигомеры превращаются в *полисилоксаны*. Полисилоксаны термически и химически стабильные соединения. Они нашли ши-

рокое применение для производства смазочных масел, каучуков (силиконовые эластомеры), тормозных жидкостей и других соединений.

При взаимодействии дихлорсиланов с аммиаком или аминами образуются циклоолигомеры — силазаны, например:



гексаметилциклотрисилазан

Соединения с тремя атомами галогена у атома кремния при взаимодействии с водой образуют силантриолы, которые при отщеплении воды превращаются в полимеры:

$$R{-}SiCl_3 + 3H_2O \longrightarrow RSi(OH)_3 + 3HCl$$

$$nRSi(OH)_3 \longrightarrow (RSiO_{1,5})_n + 1{,}5nH_2O$$

Силантриолы и их олигомеры растворяются в щелочи с образованием солей (аналогично кремниевой кислоте):

$$R{-}Si(OH)_3 + Na^+OH^- \longrightarrow R{-}SiO_2^-Na^+ + 2H_2O$$

Такие растворы используются для гидрофобизации изделий.

Алкил- или арилгалогенсиланы под действием сильных восстановителей превращаются в алкил(арил)силаны, атом галогена замещается водородом:

$$R_3SiCl \xrightarrow{NaBH_4} R_3SiH$$

$$R_2SiCl_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R_2SiH_2$$

Реакционная способность галогенсиланов падает в ряду:

$$SiCl_4 > RSiCl_3 > R_2SiCl_2 > R_3SiCl$$

В общем, электроноакцепторные группы у атома кремния ускоряют замещение.

Учитывая эффект уходящей группы, реакционная способность падает в ряду:

$$R_3SiI > R_3SiBr > R_3SiCl > R_3SiF$$

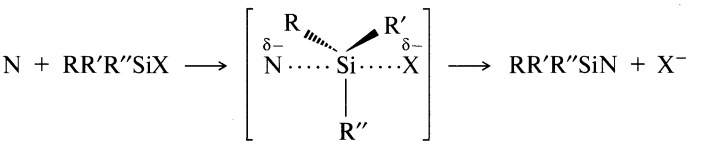
Еще менее активными уходящими группами являются:

$$OR > CR_3 > H$$

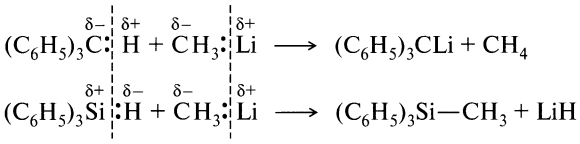
Нуклеофильность действующего реагента по отношению к кремнию существенно отличается от нуклеофильности по отношению к углероду. Установлено, что кислород- и галогенсодержащие ионы — очень активные нуклео-

филы по отношению к кремнию. Металлоорганические *C*-нуклеофилы менее активны.

Почти все ациклические хлор-, бром- и иодсиланы реагируют почти со всеми нуклеофилами с обращением конфигурации у атома кремния. При этом наблюдаются закономерности, близкие закономерностям реакции S_N2 химии углерода. Реакции рассматриваются как прямое замещение, протекающее через переходное состояние, типа тригональной бипирамиды:

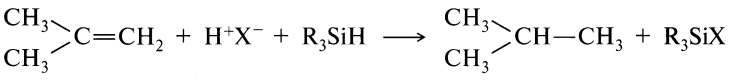


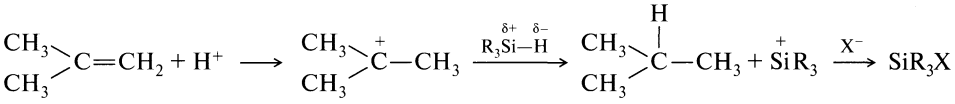
***Реакции связей* Si—H.** В химии углерода разрыв углерод-водородной связи по типу $>C^+ : H^-$ при действии металлоорганических соединений является скорее исключением, чем химическим правилом, тогда как связи водород—кремний обычно легко раскрываются подобным образом:



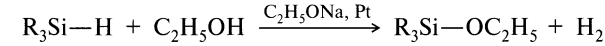
Благодаря своеобразной полярности связи Si—H для силанов характерны особые реакции: а) гидроксилирование; б) ионное гидрирование.

В особых условиях соединения R_3SiH и R_2SiH_2 могут служить донорами гидрид-иона. В присутствии сильных кислот силаны гидрируют разветвленные алкены, карбонильные соединения и другие нуклеофильные соединения. Например:





Еще одной своеобразной реакцией, не свойственной соединениям со связями C—H, является реакция взаимодействия силанов с алкоксидами в присутствии катализаторов (Pt):



20.11. Фосфорорганические соединения

Классификация. Различают два типа органических соединений, содержащих фосфор. Первый — это собственно фосфорорганические соединения, т. е. такие, в молекуле которых содержится фосфор, непосредственно связанный с углеродом.

Ко второму типу относятся разнообразные производные неорганических кислот фосфора — эфиры, тиоэфиры, амиды и т. д.; в этих соединениях фосфор связан не непосредственно с углеродом, а через кислород, серу, азот. Соединения этого типа весьма распространены в природе. К ним относятся ферменты, нуклеиновые кислоты.

Фосфорорганические соединения могут быть произведены как от фосфина PH_3 и иона фосфония PH_4^+, так и от фосфорной кислоты, фосфористой кислоты, тиофосфорных кислот и других производных фосфора.

Примеры производных фосфина и иона фосфония:

CH_3PCl_2	$(C_6H_5)_3P$	$[(C_6H_5)_3PCH_3]^+Br^-$
метилдихлорфосфин	трифенилфосфин	трифенилметилфосфонийбромид

Из фосфористой кислоты H_3PO_3 при последовательном замещении OH-групп алкильными (или арильными) радикалами получают алкилфосфонистые $RP(OH)_2$ и диалкилфосфинистые R_2POH кислоты. Фосфорная кислота H_3PO_4 является источником получения алкилфосфоновых RPO_3H_2 и диалкилфосфиновых R_2PO_2H кислот и триалкилфосфиноксидов R_3PO. Аналогичные соединения могут быть произведены от тиофосфористых и тиофосфорных кислот.

Способы получения. ***Получение фосфинов, фосфониевых солей и фосфиноксидов.*** Исходными соединениями для получения фосфинов являются PCl_3 и металлоорганические соединения:

$$PCl_3 + RMgCl \xrightarrow[-MgCl_2]{} RPCl_2 \xrightarrow[-MgCl_2]{RMgCl} R_2PCl \xrightarrow[-MgCl_2]{RMgCl} R_3P$$

Фосфониевые соли легко образуются при алкилировании фосфинов галогенуглеводородами:

$$R_3P\!: + \overset{\delta+}{R}-\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow [R_4P]^+Br^-$$

Фосфиноксиды получают окислением фосфинов или из трихлороксида фосфора $POCl_3$:

$$R_3P \xrightarrow{[O]} R_3P{=}O$$

$$POCl_3 \xrightarrow[-3MgCl_2]{3RMgCl} R_3P{=}O$$

Возможно прямое алкилирование красного фосфора иодалканами RI, которые образуются в реакционной смеси из спиртов ROH, иода и фосфора:

$$3R{-}OH \xrightarrow[-P(OH)_3]{I_2,\,2P} R_3PI_2 \xrightarrow[-2HI]{H_2O} R_3P{=}O$$

Получение фосфонистых и фосфинистых кислот. Для их получения исходными веществами служат алкил(арил)хлорфосфины:

$$RPCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{2H_2O} RP(OH)_2$$

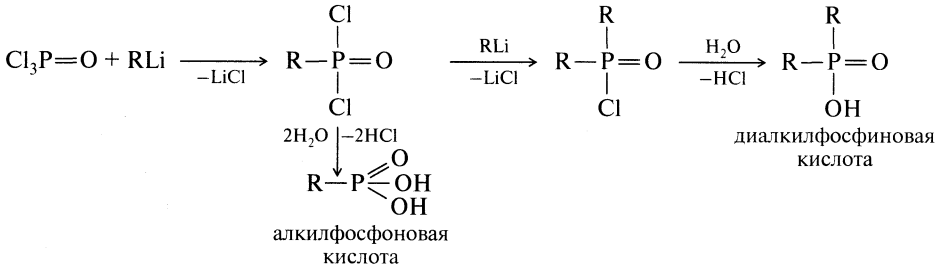
фосфонистая кислота

$$R_2PCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} R_2P{-}OH$$

фосфинистая кислота

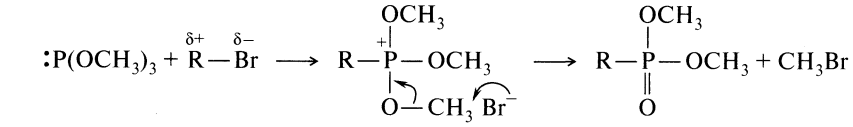
При взаимодействии алкил- или арилхлорфосфинов со спиртами в присутствии оснований образуются соответствующие сложные эфиры.

Получение фосфоновых и фосфиновых кислот. Фосфоновые и фосфиновые кислоты образуются при окислении фосфонистых и фосфинистых кислот, а также при реакции трихлороксида фосфора с металлоорганическими соединениями с последующим гидролизом:



Если вместо $POCl_3$ использовать $PSCl_3$, то получаются соответствующие тиофосфоновые и тиофосфиновые кислоты.

При алкилировании сложных эфиров фосфористой кислоты происходит расщепление продукта алкилирования и образуется эфир алкилфосфоновой кислоты:



Реакция получила название *перегруппировки Арбузова.*

Спектральные методы идентификации. ***Электронная спектроскопия.*** При исследовании структуры и реакций фосфорорганических соединений широко применяют все виды спектроскопии. УФ-спектроскопию используют для изучения эффектов сопряжения в соединениях фосфора.

ИК-*спектроскопия.* Характеристические колебательные частоты для большинства фосфорсодержащих функциональных групп представлены в табл. 20.10.

Таблица 20.10. **Частоты поглощения фосфорсодержащих групп в ИК-области**

Группа	Частота, $см^{-1}$	Группа	Частота, $см^{-1}$
P—OH	2750—2550 (оч. м.)*	P—P	510—390 (сл.)*****
P—H	2450—2440 (ср.)**	P—Cl	510—420 (с.)
P=C	1230—1180 (ср.)	P—O—P	1060—850 (с.)
P=O	1320—1200 (о. с)***	P=S	750—550 (с.)
$P—C_6H_5$	1450—1425 (с.)****	P—O—C	1060—950 (о. с.)
			875—730 (с.)

* оч. м. — очень маленькая.
** ср. — средняя.
*** о. с. — очень сильная.
**** с. — сильная.
***** сл. — слабая.

ЯМР-*спектроскопия.* Спектроскопия ЯМР представляет собой наиболее важный источник структурной информации в химии фосфора. Кроме данных, которые могут быть получены из спектров ЯМР H и ^{13}C, особенно ценные сведения о природе атома фосфора дает спектроскопия ЯМР ^{31}P.

Отдельные представители. Фосфорорганические соединения (ФОС) изучаются уже около 150 лет, однако практическое применение они нашли в последние десятилетия. Сейчас они применяются в качестве пластификаторов для пластмасс, селективных экстрагентов, антиоксидантов для смазочных масел, флотореагентов в горном деле.

Фосфины. Они имеют неприятный запах. Ядовиты; особенно токсичны легколетучие алкилфосфины.

По своим свойствам триалкил- (или триарил-) фосфины напоминают амины. Так же как и у аминов, молекула фосфина имеет пирамидальную структуру: в вершине пирамиды находится атом фосфора, угол C—P—C около 100°.

Фосфины (как и амины) являются основаниями и с кислотами образуют соли:

$$R_3P\colon + H_3\overset{+}{O} \rightleftarrows R_3\overset{+}{P}H + H_2O$$

При $R = CH_3$ $pK_{BH^+} = 8{,}7$, при $R = C_6H_5$ $pK_{BH^+} = 2{,}8$.

Фосфины легко алкилируются с образованием солей фосфония, реагируют с кислородом и серой:

$$R_3P\colon + \overset{\delta+}{R'}—\overset{\delta-}{X} \longrightarrow [R_3\overset{+}{P}—R']X^-$$

соль четвертичного фосфониевого основания

$$R_3P\colon + O_2 \longrightarrow R_3P{=}O$$

фосфиноксид

$$R_3P\colon + S \longrightarrow R_3P{=}S$$

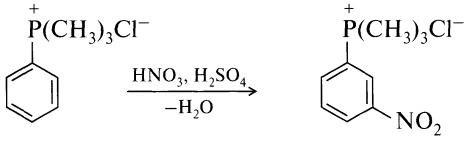
фосфинтиооксид

Фосфониевые соли. Известны разнообразные соли фосфония, содержащие в углеводородных радикалах другие функциональные группы, например гидроксигруппы. При взаимодействии фосфина с формальдегидом в присутствии HCl образуется фосфониевая соль, содержащая четыре гидроксиметильные группы:

$$PH_3 + 4CH_2O + HCl \longrightarrow (HOCH_2)_4\overset{+}{P}Cl^-$$

Триметилолфосфонийхлорид применяется для пропитки тканей. Такая пропитка делает ткани негорючими.

Фосфониевая группа является сильным *мета*-ориентантом при реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. Например, при нитровании триметилфенилфосфонийхлорида с большим выходом образуется *м*-нитропроизводное:



Четвертичные соли фосфония, содержащие хотя бы один α-водород, под действием сильных оснований способны отщеплять его с образованием алкилидентрифенилфосфоранов (фосфорсодержащих илидов):

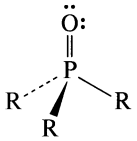
$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CHR_2X^- + C_6H_5Li \xrightarrow[-LiX]{} (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}R_2 + C_6H_6$$

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}R_2 \longleftrightarrow (C_6H_5)_3P{=}CR_2$$

алкилидентрифенилфосфоран

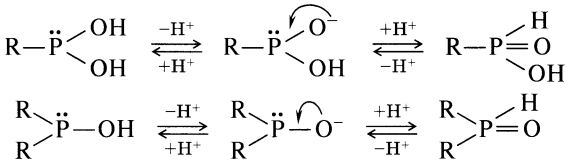
Наиболее важная реакция фосфинметиленов (имидов фосфора, фосфоранов) — *реакция Виттига* — взаимодействие фосфинметиленов с альдегидами и кетонами с образованием непредельных соединений.

Фосфиноксиды. Это сильно полярные соединения, дипольный момент μ = 4—5 D, имеют высокую температуру кипения и являются слабыми основаниями:

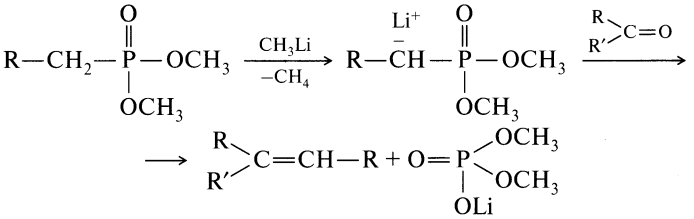


Легко образуют комплексы с ионами различных тяжелых металлов (радиоактивных и редкоземельных элементов).

Фосфонистые и фосфинистые кислоты. Фосфонистые и фосфинистые кислоты существуют в двух таутомерных формах, которые переходят друг в друга через образование аниона:

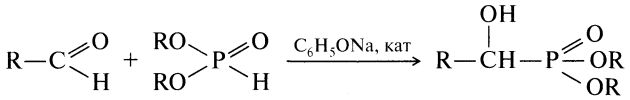


Фосфоновые и фосфиновые кислоты. Это, пожалуй, важнейшие классы фосфорорганических соединений как по многочисленности их представителей, так и по практической значимости. Сложные эфиры фосфоновых кислот (фосфонаты), содержащие водород в α-положении к сложноэфирной группе, под действием сильных оснований превращаются в карбанионы, которые легко реагируют с карбонильными соединениями (*реакция Хорнера*):

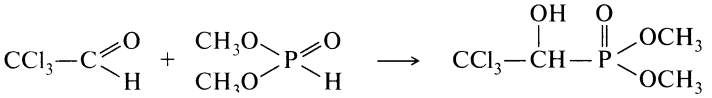


Практическое значение имеют производные фосфоновых и фосфиновых кислот — сложные эфиры, тиоэфиры, амиды. Их используют в качестве пестицидов, лекарственных средств, экстрагентов, боевых отравляющих веществ.

Например, эфиры гидроксиалкилфосфоновых кислот легко получаются в результате присоединения диалкилфосфитов к альдегидам и кетонам:



Из хлораля и диметилфосфита таким образом синтезируют широко распространенный инсектицид хлорофос (диптерекс):



хлораль

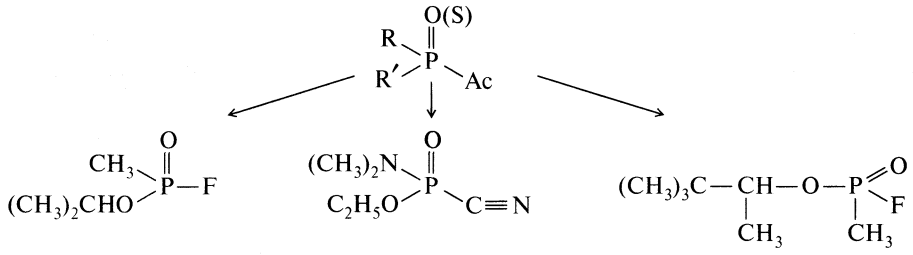
O,O-диметил-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфонат (хлорофос, диптерекс)

Физиологическая активность. Основными областями применения ряда биологически активных соединений фосфора являются медицина и сельское хозяйство.

Уже давно известно, что многие соединения фосфора встречаются в живых организмах. Это в первую очередь эфиры фосфорной кислоты (а также полифосфорной), из которых лучше всего изучена, пожалуй, аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Она находится в мускульной ткани в виде фосфата и играет жизненно важную роль в качестве источника энергии.

Изучение этих соединений, однако, не вызвало бурного развития биологии. Только когда стало известно, что простые эфиры фосфорной кислоты обладают исключительно высокой токсичностью для теплокровных животных и одновременно сильным инсектицидным действием, началась новая эра исследований в области фосфорорганических соединений. Первые работы в этом направлении были выполнены Ланде и Крюге в 1932 г., которые осуществили синтез диалкилтиофосфорных кислот. Показательным является сообщение этих авторов о физиологической активности полученных диалкилтиофосфатов, в котором говорилось, что интересно сильное воздействие алкиловых эфиров монофторфосфорной кислоты на организм человека. Их пары имеют неприятный и сильный запах. Уже через несколько минут после их вдыхания появляются признаки удушья. Затем наступает нарушение сознания и потеря зрения.

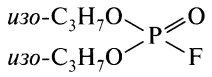
В 1937 г. Г. Шрадер со своими сотрудниками разработал общую схему, по которой синтезируются биологически активные соединения фосфора:



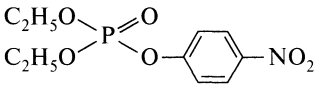
зарин табун зоман

т. е. смысл схемы простой: предполагать наличие у эфиров фосфорной кислоты биологической активности можно в том случае, если соблюдаются следующие условия: с пятивалентным атомом фосфора должен быть непосредственно связан кислород или сера; R и R′ могут быть алкоксигруппами, алкильными группами или аминогруппами, а Ac — остаток неорганической или органической кислоты, как, например, фтор, родан, циан.

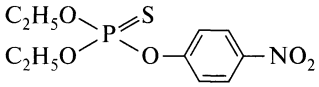
По этой схеме построены практически все применяющиеся в настоящее время инсектициды на основе эфиров кислот фосфора. Ниже представлена большая группа фосфорорганических соединений, обладающая инсектицидной активностью:



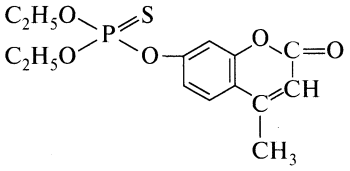
диизопропилфторфосфат (ДФФ)



фосфакол
(*O*,*O*-диэтил-*n*-нитрофенилфосфат)

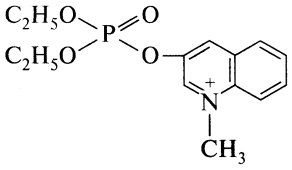


тиофос, паратион
(*O*,*O*-диэтил-*n*-нитрофенилтиофосфат)



потазан
(*O*,*O*-диэтил-*O*-(4-метилкумаринил-7)тиофосфат)

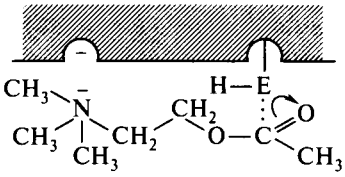
Близкий по строению к потазану — *N*-метилхинолинийдиэтилфосфат представляет чрезвычайно токсичное соединение и является одним из наиболее мощных ингибиторов холинэстеразы среди фосфорорганических соединений. В концентрации 0,003 моль/л он угнетает активность истинной холинэстеразы на 50%:



O,*O*-диэтил-*O*-(3-*N*-метилхинолиний)фосфат

Органические соединения фосфора, наряду с широким практическим применением, являются одновременно важнейшими средствами изучения процессов, происходящих в живых клетках и нервных тканях.

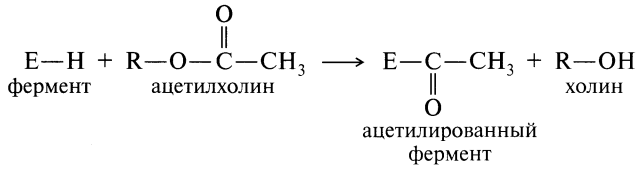
В настоящее время можно считать установленным механизм ингибирования процесса передачи нервного возбуждения в живом организме фосфорорганическими соединениями. Ниже представлена схема строения активной поверхности холинэстеразы (комплекс холинэстеразы с ацетилхолином):

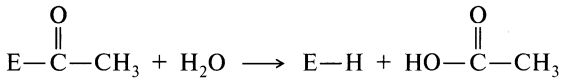


Момент взаимодействия ацетилхолина с холинэстеразой — момент передачи нервного возбуждения (т. е. это чисто химический процесс, причем происходящий с большой скоростью: до 20 000 синтезов в минуту):

E—H	+	AX	⟶	EA	+	H—X
фермент холинэстеразы	+	ацетилхолин	⟶	ацетилированный фермент	+	холин

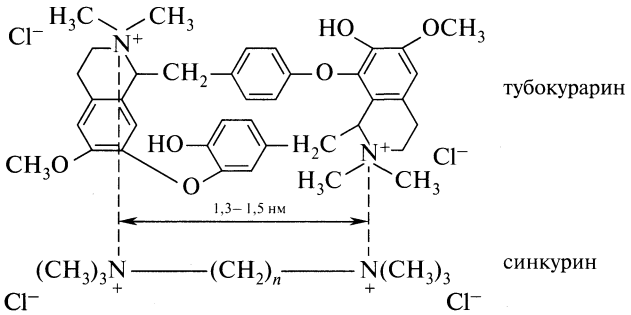
Образовавшийся ацетилированный фермент нестоек и быстро подвергается спонтанному гидролизу, в результате чего образуется уксусная кислота и исходный фермент:





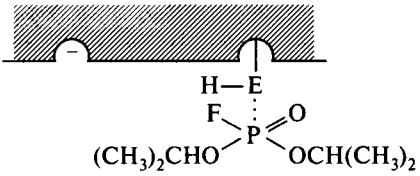
И далее новая фаза: АТФ ⟶ энергия ⟶ синтез ацетилхолина (холин + + уксусная кислота) ⟶ взаимодействие с холинэстеразой (передача первичного импульса).

Из коры и корней растения, растущего по берегам Ориноки и Амазонки, южно-американские индейцы изготовляли яд кураре. В зависимости от типа посуды, в которой хранился яд, его называли по-разному: тубо (бамбуковая трубка), колабасс (сосуд из тыквы), топ (глиняный горшок). В 1895 г. было установлено, что одно из действующих начал кураре — алкалоид *тубокурарин*. Только в 1948 г. было выяснено его строение. Тубокурарин — один из сильнейших ядов:



С химической точки зрения, кураре вступает в конкуренцию с ацетилхолином и, имея более мощный электрофильный центр, блокирует холинэстеразу. Механизм нервного возбуждения нарушается.

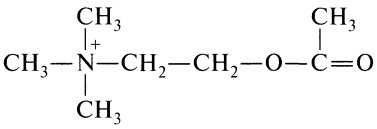
В соответствии со схемой взаимодействия ацетилхолина с холинэстеразой происходит взаимодействие с фосфорорганическими соединениями:



Фосфорилированный фермент, который образуется при этом, в отличие от ацетилированного фермента, получающегося при гидролизе ацетилхолина, весьма стоек. Он не подвергается разрушению под действием воды и не освобождает исходного фермента. В этом и состоит причина инактивации холинэстеразы под влиянием фосфорорганических соединений.

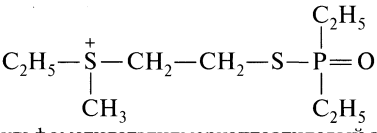
Понятие механизма передачи нервного возбуждения в живом организме создает предпосылки для конструирования таких молекул, которые бы были «идеальными» с точки зрения их способности к угнетению холинэстеразы.

Из всех фосфорорганических соединений, способных ингибировать холинэстеразу, наиболее эффективными будут структуроподобные ацетилхолину, так как расстояния между реакционными центрами холинэстеразы строго фиксированы. Следовательно, если попытаться построить молекулу фосфорорганического соединения, структурно подобную ацетилхолину, то ингибирующая способность такого соединения должна быть выше. И действительно, если сравнить структуру природного ацетилхолина



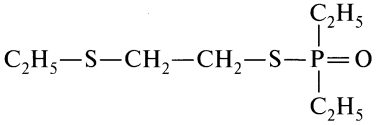
ацетилхолин

и его синтетического фосфорсодержащего аналога



этилсульфометилатэтилмеркаптоэтиловый эфир диэтилфосфиновой кислоты

то сходство очевидно. Более того, последний оказался примерно в 20 000 раз более активным, чем препарат, который не имеет на атоме серы положительного заряда:



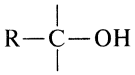
Это объясняется тем, что физиологически активный препарат приобретает способность, как и ацетилхолин, реагировать с двумя активными центрами холинэстеразы.

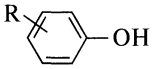
ЧАСТЬ V
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

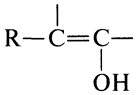
ГЛАВА 21
ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

21.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Гидроксильная группа —OH является функциональной группой трех важных классов органических соединений — *спиртов*, *фенолов* и *енолов*. В спиртах гидроксильная группа связана с sp^3-гибридизованным атомом углерода, в фенолах и енолах — с sp^2:


спирт

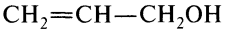

фенол

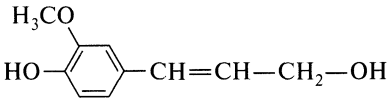

енол

В зависимости от числа гидроксильных групп различают одно-, двух- и многоатомные спирты.

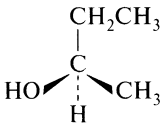
Одноатомные спирты:

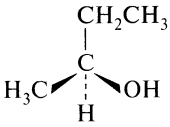
этанол


пропен-2-ол
(аллиловый спирт)


3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропен-2-ол
(4-гидрокси-3-метоксикоричный спирт,
конифериловый спирт)

Изомерия спиртов определяется местонахождением гидроксильной группы и разветвлением углеродной цепи. Начиная с бутанола-2, у спиртов появляется хиральный центр, и такие спирты проявляют оптическую активность:


(*R*)-бутанол-2


(*S*)-бутанол-2

Простые насыщенные спирты (алканолы и циклоалканолы) принято классифицировать на:

первичные

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$

бутанол-1
(первичный бутиловый спирт)

вторичные

$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—CH_3$

бутанол-2
(вторичный бутиловый спирт)

третичные

$CH_3—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}—CH_3$

2-метилпропанол-2
(третичный бутиловый спирт)

Наличие других характерных групп образует классы спиртов, обладающие новыми отличительными химическими свойствами:

бензиловые

$Ar—CH_2—OH$

аллиловые

$R—CH=CH—CH_2—OH$

алленовые

$R—CH=C=CH—CH_2—OH$

алкиновые

$R—C\equiv C—CH_2—OH$

галогеноспирты

$R—\underset{\underset{Hal}{|}}{CH}—CH_2—OH$

нитроспирты

$R—\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}—CH_2—OH$

Существует несколько типов номенклатур, по которым составляются названия спиртов: заместительная, радикально-функциональная, тривиальная и карбинольная.

Согласно *системе* IUPAC, низшие спирты называют, прибавляя окончание ***-ол*** к названию основы. Для этого нумеруют самую длинную цепь, содержащую OH-группу. К названию основы, обозначающему выбранную углеродную цепь, присоединяют окончание ***-ол***, при этом атомы углерода основной цепи нумеруют таким образом, чтобы атом, связанный с гидроксильной группой, получил наименьший возможный номер:

$$\overset{7}{C}H_3—\overset{6}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2—\overset{1}{C}H_2OH}{|}}{C}}}—CH_2—CH_2—CH_3$$

3-метил-3-пропилгептанол-1

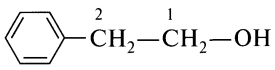
Если в молекуле имеются более старшие группы (C=O, COOH) или молекула имеет очень сложное строение, гидроксильная группа обозначается префиксом ***гидрокси-***. Например:

$$\overset{\delta}{\underset{5}{C}}H_3—\overset{\gamma}{\underset{\underset{OH}{|}}{\underset{4}{C}H}}—\overset{\beta}{\underset{3}{C}H_2}—\overset{\alpha}{\underset{2}{C}H_2}—\underset{1}{C}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

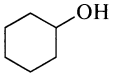
4-гидроксипентановая кислота
(γ-гидроксивалериановая кислота)

$$\overset{5}{C}H_2=\overset{4}{C}H—\overset{3}{C}H_2—\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{2}{C}H}—\overset{1}{C}H_3$$

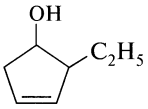
пентен-4-ол-2



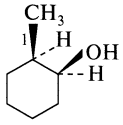
2-фенилэтанол



циклогексанол



2-этилцикло-
пентен-3-ол



цис-2-метилцикло-
гексанол

$Cl—CH_2—CH_2—OH$ $NH_2—CH_2—CH_2—OH$

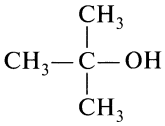
2-хлорэтанол 2-аминоэтанол

Названия спиртов по *радикально-функциональной* номенклатуре образуют из названия радикала родоначального соединения, к которому добавляется суффикс ***-овый*** и слово ***спирт***:

$CH_3—OH$ $C_2H_5—OH$ $CH_3—CH(OH)—CH_3$

метиловый спирт этиловый спирт изопропиловый спирт

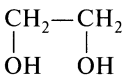
Для спиртов сохраняется ряд *тривиальных* названий:



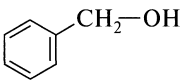
трет-бутиловый спирт
(2-метилпропанол-2)

$CH_2=CH—CH_2—OH$

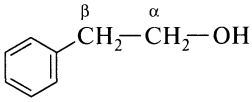
аллиловый спирт
(пропен-2-ол-1)



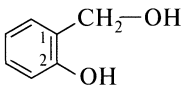
этиленгликоль
(этандиол-1,2)



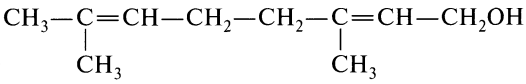
бензиловый спирт
(фенилметанол)



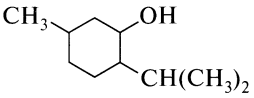
фенэтиловый спирт
(2-фенилэтанол)



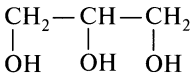
салициловый спирт
(2-гидроксифенилметанол)



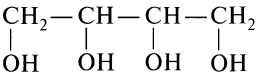
гераниол
(3,7-диметилоктадиен-2,6-ол-1)



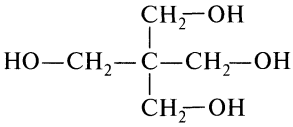
ментол
(2-изопропил-5-метилциклогексанол-1)



глицерин
(пропантриол-1,2,3)

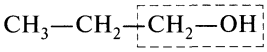


эритрит
(бутантетраол-1,2,3,4)

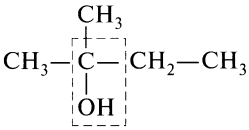


пентаэритрит
(2,2-*бис*-гидроксиметилпропандиол-1,3)

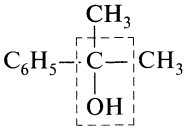
Карбинольная номенклатура применяется редко:



этилкарбинол



диметилэтилкарбинол



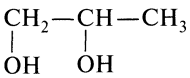
диметилфенилкарбинол

Названия анионов, образованных от спиртов, имеют суффикс ***-олят*** (***-илат***). Это применяется и в заместительной, и в радикально-функциональной номенклатурах, а также для тривиальных названий:

$(C_3H_7O)_2Ca$	$(C_2H_5O)_2Al$	CH_3CH_2ONa	C_6H_5ONa
дипропанолят кальция (дипропилат кальция)	триэтанолят алюминия (триэтилат алюминия)	этанолят натрия (этилат натрия)	фенолят натрия

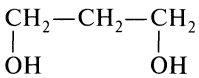
Двухатомные спирты (диолы) алифатического ряда часто называют *гликолями*. Общая формула предельных гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. В зависимости от положения гидроксильных групп различают α-, β-, γ-, δ-гликоли и т. д.:

α-гликоли



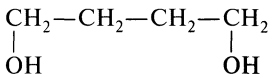
пропандиол-1,2
(пропиленгликоль)

β-гликоли



пропандиол-1,3
(триметиленгликоль)

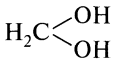
γ-гликоли



бутандиол-1,4
(1,4-бутиленгликоль)

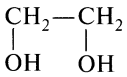
В зависимости от местонахождения гидроксильных групп различают *геминальные* диолы — гидроксильные группы расположены у одного атома углерода и *вицинальные* диолы — гидроксильные группы расположены у соседних атомов углерода:

***гем*-диол**



метандиол (метиленгликоль)
(в свободном виде неустойчив)

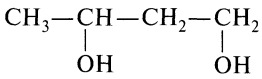
***виц*-диол**



этандиол-1,2
(этиленгликоль)

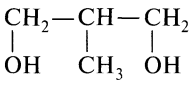
По характеру углеродных атомов, с которыми связана гидроксильная группа, различают гликоли первично-вторичные, двупервичные, двувторичные и т. д. Например:

первично-вторичный



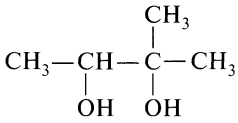
бутандиол-1,3

двупервичный



2-метилпропандиол-1,3

вторично-третичный



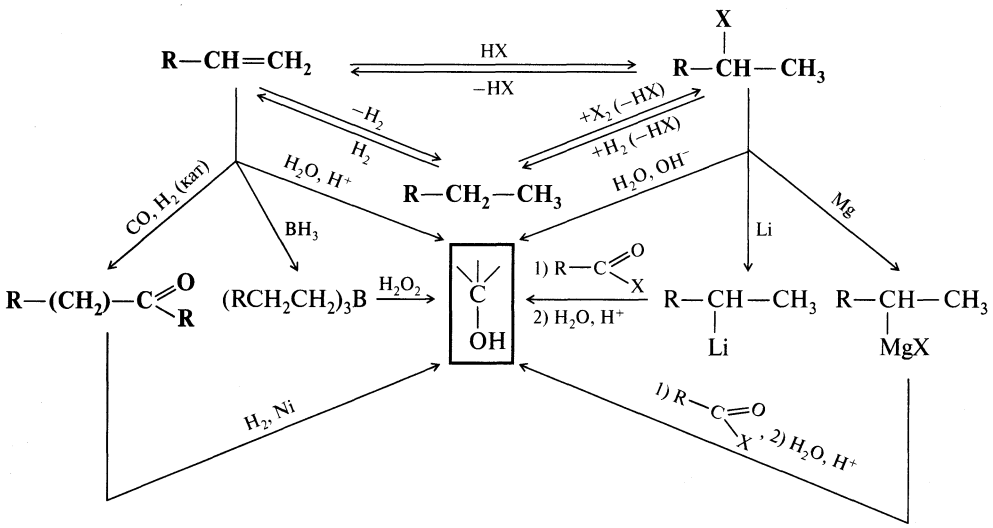
2-метилбутандиол-2,3

Как видно из этих примеров, по систематической номенклатуре двухатомные спирты называют как производные углеводородов, добавляя суффикс ***-диол*** и указывая при этом положение гидроксильных групп.

21.2. Способы получения

Для получения спиртов используют галогеналканы, алкены, карбонильные соединения, элементоорганические соединения, оксид углерода(II). Схема 21.1 иллюстрирует взаимосвязь между спиртами, алканами, алкенами, галогенопроизводными и карбонильными соединениями.

Схема 21.1. **Генетическая связь между алканами, алкенами, галогенопроизводными, карбонильными соединениями и спиртами**



Известно большое число способов получения спиртов. Многие из обычных лабораторных и промышленных способов их получения обсуждались в предыдущих главах.

Гидратация алкенов. Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии катализаторов (серная или фосфорная кислота) согласно правилу Марковникова:

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

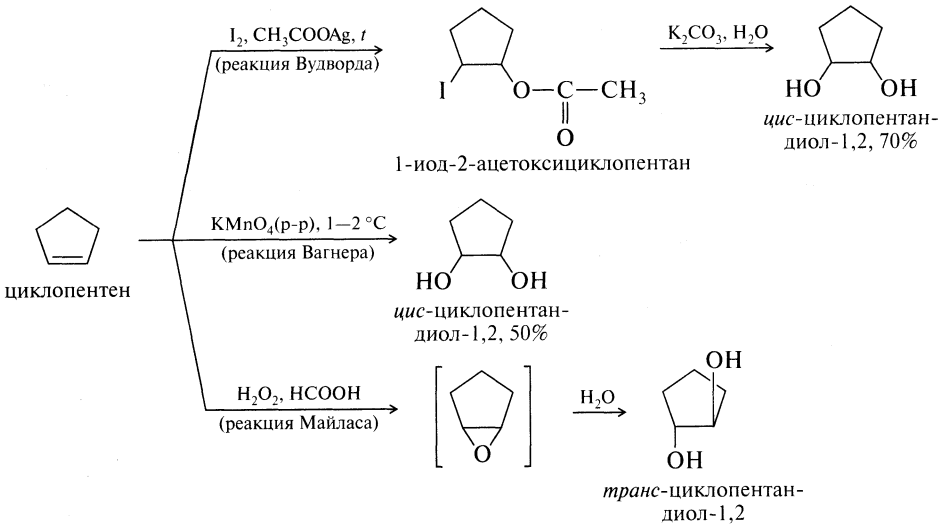
Реакция алкенов с серной кислотой. В результате реакции электрофильного присоединения к алкенам концентрированной серной кислоты вначале образуется алкилгидросульфат, который при нагревании с водой легко подвергается гидролизу с образованием спирта:

$$R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4\,(85\%),\ 20\ ^\circ C} R{-}\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2SO_4]{H_2O,\ t} R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3} \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

2-метилбутен-2 2-метилбутанол-2

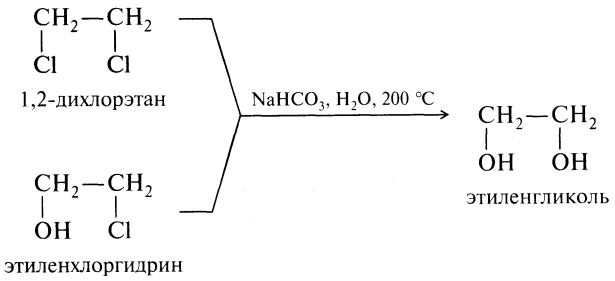
Гидроксилирование алкенов. Алкены легко окисляются до диолов. При окислении циклоалканов выбор окислителя определяется *цис-транс*-конфигурацией получаемого диола:



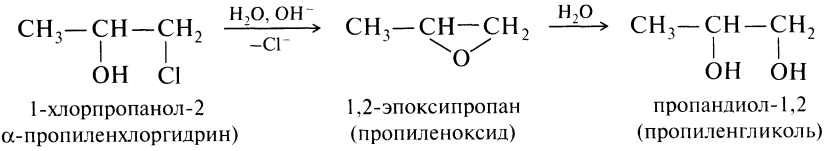
Гидролиз алкил- и аллилгалогенидов. В результате реакции нуклеофильного замещения при взаимодействии с водным раствором щелочи образуются спирты:

$$R{-}CH_2{-}Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} R{-}CH_2{-}OH + NaCl$$

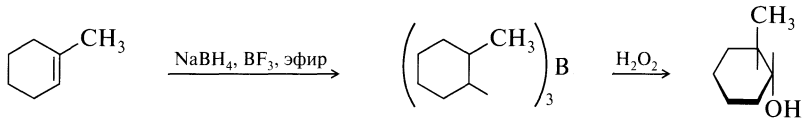
Гидролизом дигалогенопроизводных или хлоргидринов получают диолы:



Гидролиз галогенгидринов протекает через стадию образования эпоксидов:



Гидроборирование алкенов. При взаимодействии диборана или замещенных дибораненов с алкенами образуются триалкилпроизводные бора, при действии на которые пероксидом водорода образуются спирты:

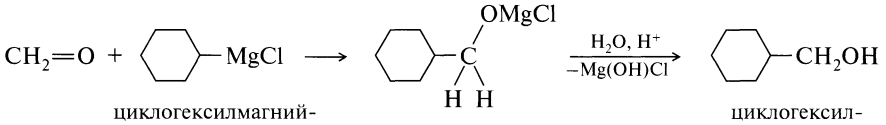


транс-2-метилциклогексанол, 90%

Присоединение протекает против правила Марковникова.

Реакции металлоорганических соединений с карбонильными соединениями. Спирты образуются при взаимодействии магнийорганических соединений с альдегидами, кетонами и сложными эфирами. На первой стадии происходит присоединение, причем радикал R в магнийгалогеналкиле ведет себя как нуклеофил, легко присоединяясь к углероду карбонильной группы. Полученный магнийгалогеналкоголят гидролизуется водой с образованием спирта.

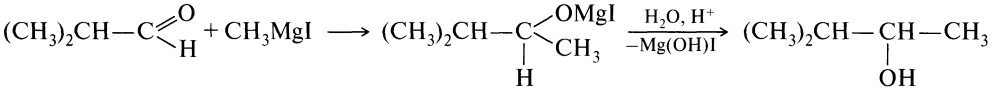
1. Получение первичных спиртов из формальдегида:



циклогексилмагнийхлорид

циклогексилкарбинол, 69%

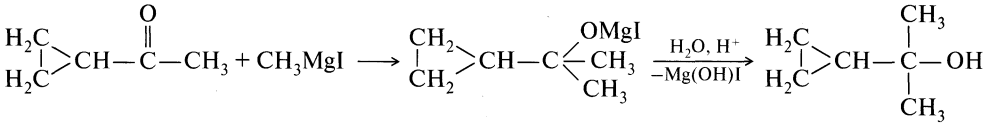
2. Получение вторичных спиртов из альдегидов:



2-метилпропаналь

3-метилбутанол-2, 56%

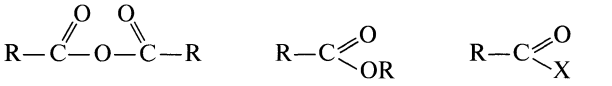
3. Получение третичных спиртов из кетонов:



метилциклопропилкетон

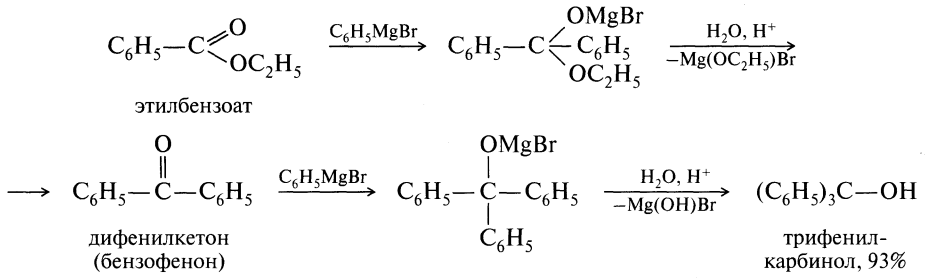
2-циклопропилпропанол-2, 76%

4. Получение третичных спиртов из сложных эфиров, ацилгалогенидов или ангидридов:

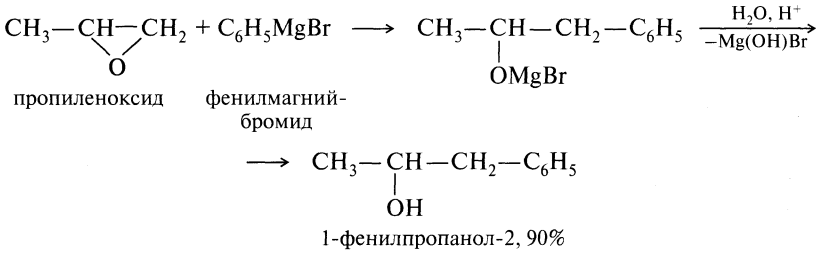


ангидрид сложный эфир ацилгалогенид

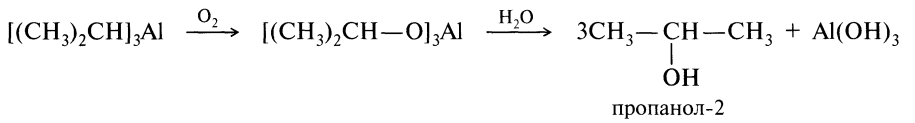
При этом на 1 моль карбоксилсодержащего соединения необходимо взять 2 моль реактива Гриньяра:



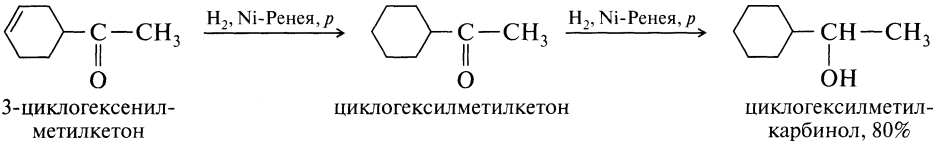
Взаимодействие реактива Гриньяра с циклическими простыми эфирами. Применение метода ограничено трех- и четырехчленными циклами. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения:



Окисление металлоорганических соединений. Еще одним способом получения спиртов являются реакции окисления металлоорганических соединений. В промышленности применяют окисление алюминийорганических соединений:



Гидрирование карбонильных соединений. Каталитическое гидрирование проводят водородом в присутствии катализатора (Ni-Ренея), при этом восстанавливаются и присутствующие в соединении связи C=C:

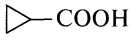


Восстановление карбонильных соединений гидридами металлов. Алюмогидрид лития обладает значительной селективностью и обычно не восстанавливает связь C=C. В зависимости от строения карбонильного соединения можно получить первичные или вторичные спирты.

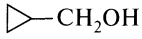
1. Получение первичных спиртов из альдегидов, кислот, ацилгалогенидов и сложных эфиров:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{<}^{O}_{H} \xrightarrow{LiAlH_4,\ эфир} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$$

кротоновый альдегид — кротиловый спирт, 35%

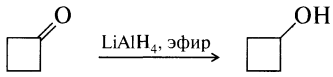


$\xrightarrow{LiAlH_4,\ эфир}$



циклопропанкарбоновая кислота — циклопропилкарбинол, 77%

2. Получение вторичных спиртов из кетонов:



циклобутанон — циклобутанол, 90%

Восстановление циклических простых эфиров гидридами металлов. Этот способ наиболее широко используется в случае 1,2-эпоксисоединений:

$$C_6H_5{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} \xrightarrow{LiAlH_4,\ эфир} C_6H_5{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

стиролоксид — α-фенилэтиловый спирт

Восстановление альдегидов и кетонов по Меервейну—Пандорфу—Оппенауэру—Верлею. Восстанавливающим агентом обычно служит изопропилат алюминия, образующийся ацетон удаляется отгонкой, впоследствие чего равновесие сдвигается вправо. Двойные углерод-углеродные связи при этом не восстанавливаются:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{<}^{O}_{H} + (CH_3)_2CHOH \underset{-CH_3COCH_3}{\overset{Al[(CH_3)_2CHO]_3}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$$

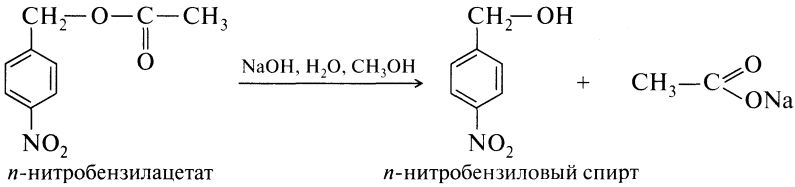
кротоновый альдегид — кротиловый спирт, 60%

Бимолекулярное восстановление карбонильных соединений. Это основной способ получения пинаконов—диолов, у которых две гидроксильные группы находятся у третичных атомов углерода:

$$2C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 \xrightarrow{Zn,\ HCl} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}{>}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{<}\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

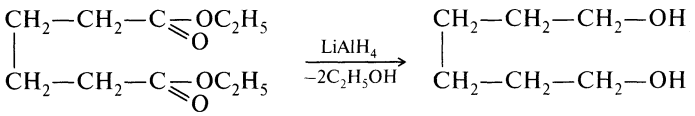
дифенилкетон (бензофенон) — бензпинакон, 30%

Гидролиз сложных эфиров. Иногда сложные эфиры бывают более доступными соединениями, тогда они могут быть использованы для получения как карбоновых кислот, так и спиртов:



п-нитробензилацетат — *п*-нитробензиловый спирт

Восстановление эфиров дикарбоновых кислот. Полиметиленгликоли можно получать восстановлением эфиров дикарбоновых кислот:



диэтиловый эфир адипиновой кислоты — гександиол-1,6

Ферментативные реакции. Низкомолекулярные спирты образуются в результате ферментативного расщепления углеводов — полисахаридов, моносахаридов. Таким способом получают в больших количествах этиловый спирт:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{брожение}} 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Кроме основного продукта при спиртовом брожении образуется некоторое количество побочных продуктов. Из продуктов, имеющих более низкую температуру кипения, в наибольших количествах содержится уксусный альдегид, из высококипящих — так называемое *сивушное масло.* В состав сивушного масла входят *н*-пропиловый спирт, изобутиловый спирт и два первичных амиловых спирта.

21.3. Физические свойства

Спирты являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с характерным запахом. Первые члены гомологического ряда спиртов имеют терпимый запах, бутанолы и пентанолы — неприятный запах (запах «сивушных масел»). Высшие спирты обладают приятным запахом. Например, фенилэтанол имеет запах розового масла и применяется в парфюмерии.

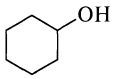
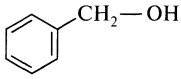
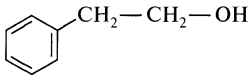
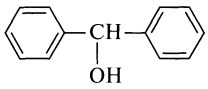
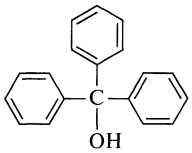
Сравнение физических свойств спиртов со свойствами углеводородов близкой молекулярной массы (табл. 21.1) обнаруживает ряд резких различий, особенно для низших членов ряда.

Таблица 21.1. **Сравнение физических свойств спиртов и углеводородов**

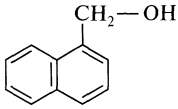
Спирт	Углеводород	Молекулярная масса	Т. пл., °С	Т. кип., °С
$CH_3—OH$		32	–94	65
	$CH_3—CH_3$	30	–183	–89
$CH_3—CH_2—OH$		46	–113	78,5
	$CH_3—CH_2—CH_3$	44	–190	–42
$CH_3—CH_2—CH_2—OH$		60	–126,5	97
	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	58	–138	–0,5
$CH_3—(CH_2)_3—CH_2—OH$		88	–79	137
	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	86	–95	69
$CH_3—(CH_2)_8—CH_2—OH$		158	7	229
	$CH_3—(CH_2)_9—CH_3$	156	–26	196

Спирты значительно менее летучи, имеют более высокие температуры плавления и лучше растворимы в воде, чем соответствующие углеводороды; однако эти различия сильно уменьшаются по мере возрастания молекулярной массы (табл. 21.2).

Таблица 21.2. **Физические свойства спиртов**

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	pK_a^* (25 °C)
Одноатомные				
Метанол (метиловый спирт)	$CH_3—OH$	–94	65	15,1
Этанол (этиловый спирт)	$CH_3—CH_2—OH$	–113	78,5	15,9
Пропанол-1 (пропиловый спирт)	$CH_3—CH_2—CH_2—OH$	–127	97	16,1
Пропанол-2 (изопропиловый спирт)	$CH_3—CH(OH)—CH_3$	–90	82	17,1
Бутанол-1 (бутиловый спирт)	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$	–90	118	16,1
Бутанол-2 (*втор*-бутиловый спирт)	$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_3$	–115	99	
2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—OH$	–108	108	
2-Метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт)	$CH_3—C(CH_3)_2—OH$	26	82	19,2
2,2-Диметилпропанол-1 (неопентиловый спирт)	$CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—OH$	53	114	
Пентанол-1 (амиловый спирт)	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2—OH$	–79	137	
Додеканол-1	$CH_3—(CH_2)_{10}—CH_2—OH$	24	260	
Циклогексанол		25	161	
Фенилметанол (бензиловый спирт)		–15	205	
2-Фенилэтанол (фенэтиловый спирт)		–27	218	
Дифенилметанол (бензгидрол)		69	298	
Трифенилметанол (трифенилкарбинол)		162	380	

Окончание табл. 21.2

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	pK_a^* (25 °C)
1-Нафтилметанол		64	301	
Пропен-2-ол (аллиловый спирт)	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$	–129	97	15,5
Пропин-2-ол (пропаргиловый спирт)	$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}OH$	–48	114	
Многоатомные				
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$CH_2(OH){-}CH_2(OH)$	–12	198	14,8
Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль)	$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_3$	–50	189	
Пропандиол-1,3 (триметиленгликоль)	$CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2(OH)$	–32	214	
Бутандиол-1,2	$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3$	—	191	
Бутандиол-1,3	$CH_2(OH){-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$	—	208	
Бутандиол-2,3 (R, S)	$CH_3{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3$	20	179	
Бутандиол-1,4	$CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH)$	20	229	
2,3-Диметилбутандиол-2,3 (пинакон)	$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}C(CH_3)(OH){-}CH_3$	43	174	
Пропантриол-1,2,3 (глицерин)	$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$	20	290 разл	13,5

* Для многоатомных спиртов — pK_{a1}.

Физические свойства диолов в сравнении с соответствующими одноатомными спиртами отражают возрастающую полярность и способность к образованию водородных связей. Низшие члены гомологического ряда предельных гликолей — высоковязкие жидкости, высшие — твердые вещества. Температуры кипения гликолей намного превышают температуры кипения одноатомных спиртов, что связано с усилением роли водородных связей в межмолекулярном взаимодействии.

Низшие диолы смешиваются с водой в любых соотношениях, растворяются в полярных органических растворителях (ацетон, спирты, уксусная кислота). В неполярных растворителях (углеводороды, диэтиловый эфир) они не растворяются. Имеют сладкий вкус.

21.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Спирты алифатического ряда в электронных спектрах поглощения являются «прозрачными». Слабое поглощение наблюдается только в дальней УФ-области (170—180 нм), что связано с переходом $n \rightarrow \sigma^*$ неподеленной электронной пары атома кислорода.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах характерные валентные колебания связи О—Н в разбавленных растворах углеводородов или галогеноуглеводородов наблюдаются в области 3650—3580 см$^{-1}$. В концентрированных растворах образуются водородные связи О—Н···О, поэтому валентные колебания связи О—Н смещаются в область 3500—3200 см$^{-1}$ (рис. 21.1).На рис. 21.2 приведен ИК-спектр этиленгликоля.

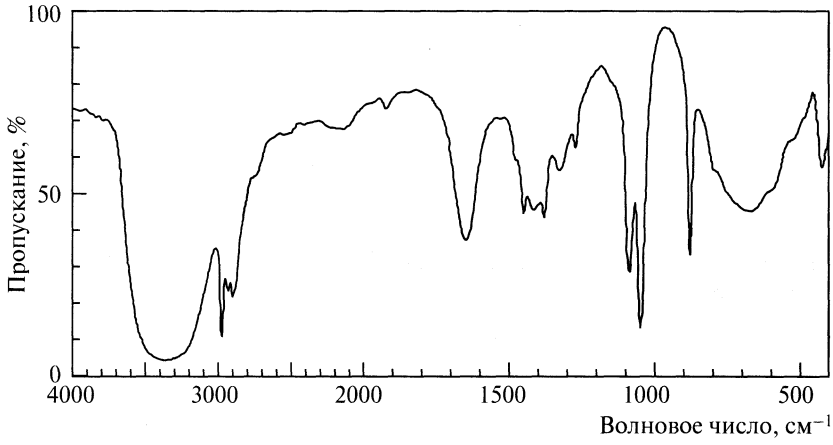


Рис. 21.1. ИК-спектр этанола

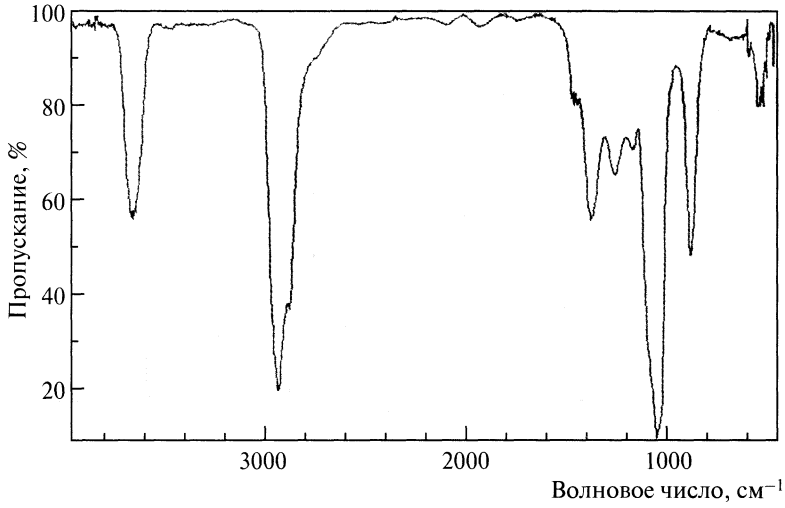


Рис. 21.2. ИК-спектр этиленгликоля

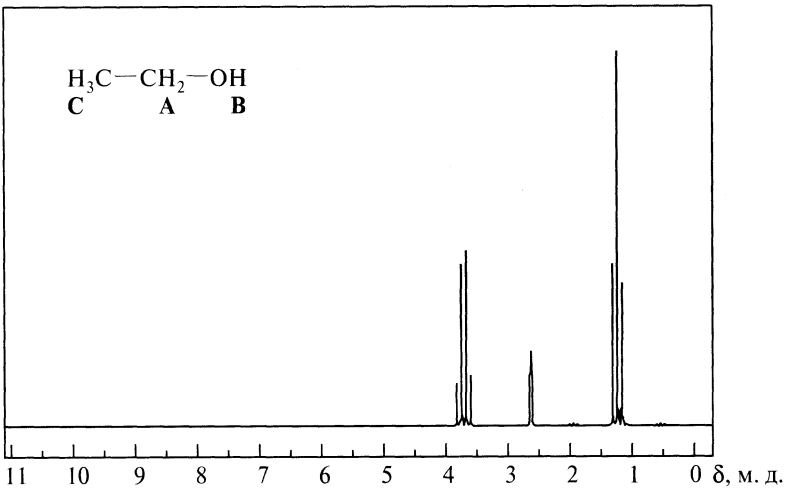


Рис. 21.3. ПМР-спектр этанола:
A – 3,68 м. д.; **B** – 2,61 м. д.; **C** – 1,22 м. д.

ЯМР-спектроскопия. В спектрах ПМР сигнал групп —OH наблюдается в широком интервале (2—4,5 м. д.), в зависимости от типа растворителя и концентрации вещества (рис. 21.3 и 21.4). В присутствии D_2O сигнал исчезает вследствие замещения водорода гидроксильной группы на дейтерий:

$$R—OH + D_2O \rightleftarrows ROD + HDO$$

Протоны связи $\overset{H}{\overset{|}{C}}—O$ проявляются при 3,5—3,8 м. д.

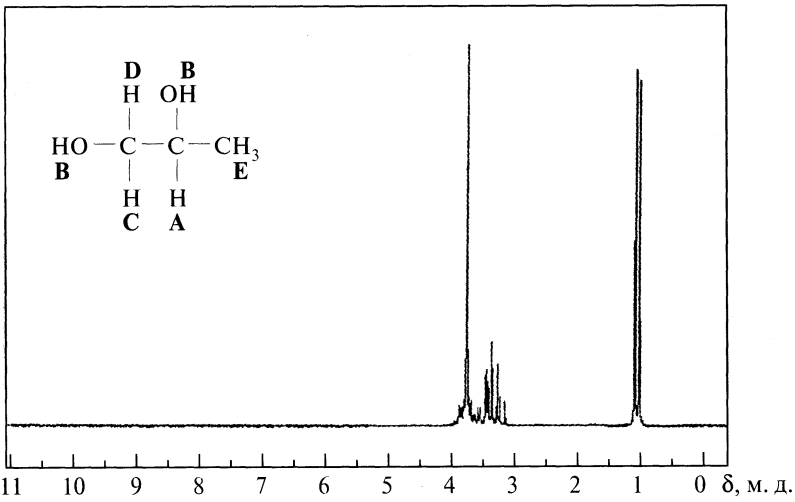


Рис. 21.4. ПМР-спектр пропандиола-1,2:
A – 3,92 м. д.; **B** – 3,86 м. д.; **C** – 3,57 м. д.; **D** – 3,39 м. д.; **E** – 1,14 м. д.

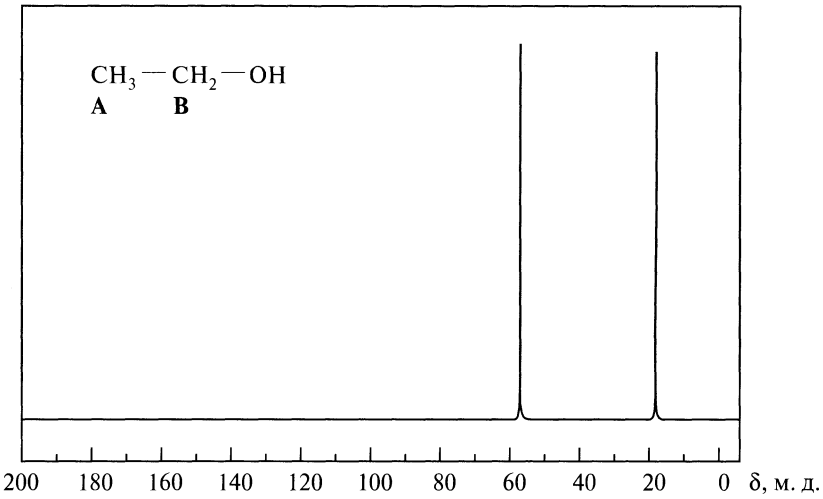
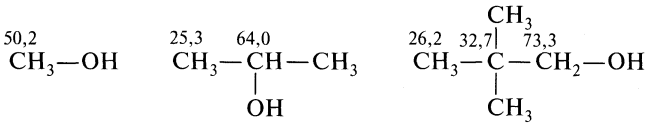


Рис. 21.5. ЯМР ^{13}C-спектр этанола
A — 18,13 м. д.; **B** — 57,79 м. д.

Химический сдвиг атома углерода, соединенного с гидроксильной группой, зависит от строения алкильного радикала и лежит в интервале 50—80 м. д.:



На рис. 21.5 представлен спектр ЯМР ^{13}C этанола, на рис. 21.6 — пропандиола-1,2.

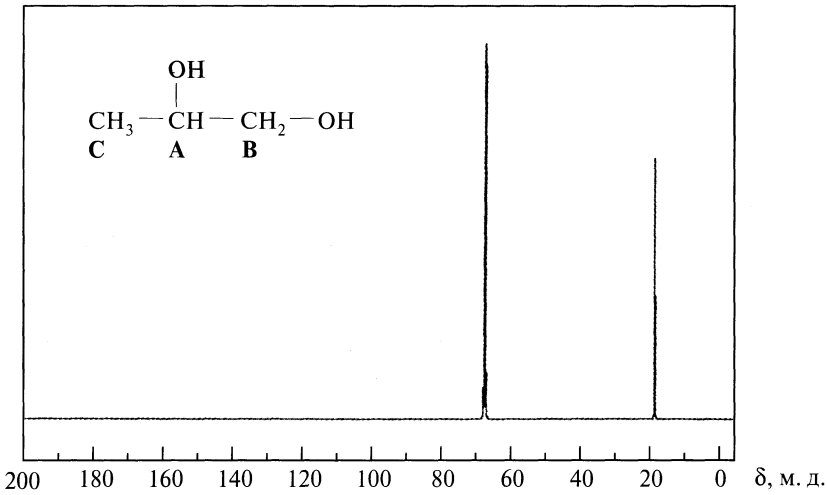


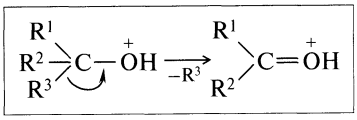
Рис. 21.6. ЯМР ^{13}C-спектр пропандиола-1,2:
A — 68,28 м. д.; **B** — 67,75 м. д.; **C** — 18,78 м. д.

Масс-спектрометрия. Введение в молекулу углеводорода гидроксильной группы приводит к снижению энергии ионизации соединения. Однако при этом уменьшается и интенсивность пика $M^{+\bullet}$. В спектрах третичных, а иногда и вторичных спиртов пик $M^{+\bullet}$ отсутствует вовсе. Нестабильность $M^{+\bullet}$ вызвана благоприятными процессами фрагментации, инициируемыми ионизированной гидроксильной группой.

Возможность образования водородной связи между молекулами спиртов иногда приводит к появлению в спектре пиков ионов MH^+. Интенсивность таких пиков не постоянна.

Непрямое определение $M^{+\bullet}$ возможно из фрагментов $[M—15]^{+\bullet}$, $[M—18]^{+\bullet}$ и $[M—33]^{+\bullet}$, $[M + 1]^{+\bullet}$, которые часто имеют значительную величину. В первичных и вторичных спиртах может также наблюдаться пик $[M—1]^{+\bullet}$.

Наиболее характерный процесс фрагментации молекулярных ионов спиртов связан с α-распадом. Обычно его значение возрастает с увеличением разветвленности на α-углеродном атоме. Чем крупнее заместитель, тем легче он отрывается:



$[CH_2OH]^+$ (*m/z* 31) для первичных спиртов (R^1,R^2 = H)
$[30 + R^1]^+$ (*m/z* 45, 59, 73) для вторичных спиртов (R^2 = H)
$[29 + R^1 + R^2]^+$ (*m/z* 59, 73, 87) для третичных спиртов

Разрыв связей, которые следуют за несущим гидроксильную группу атомом углерода, приводит к образованию оксониевых ионов и элиминированию воды и алкенов. Элиминирование воды преобладает для длинноцепочечных спиртов, что делает их спектры похожими на спектры алкенов.

Если алифатический атом водорода может участвовать в 6-членном переходном состоянии, то в 90% изученных случаев он участвует в элиминировании воды. Если группа $CH_2{=}CH_2$ связана с несущим кислород атомом углерода, то за отщеплением воды часто следует потеря молекулы этилена.

Во фрагментных ионах преобладают последовательности ионов алкенов C_nH_{2n-1} (*m/z* 41, 55, 69, ...), C_nH_{2n} (*m/z* 42, 56, 70, ...), сопровождающиеся более слабыми пиками $C_nH_{2n}O$ (*m/z* 31, 45, 59, ...). Основные пики в области более низких масс относятся к ионам алкильного и алкенового типов.

Последовательное элиминирование H_2O и алкена в длинноцепочечных первичных спиртах приводит к появлению пиков $[M—46]^{+\bullet}$, $[M—74]^{+\bullet}$, $[M—102]^{+\bullet}$, ...

Серии фрагментов $[M—15]^{+\bullet}$, $[M—18]^{+\bullet}$ и $[M—33]^{+\bullet}$ часто наблюдаются в спектрах разветвленных спиртов.

Гликоли и полиолы распадаются по тем же механизмам, что и монофункциональные спирты. Пики их молекулярных ионов имеют очень низкую интенсивность или вообще отсутствуют.

Наиболее благоприятны α-разрывы при атомах углерода, связанных с гидроксильными группами. Предпочтительна фрагментация по связям C—C между двумя атомами кислорода, при этом заряд остается на большем фрагменте. Элиминирование воды происходит из этих фрагментов, но редко из иона $M^{+\bullet}$.

В масс-спектре доминируют продукты α-распада и их дегидратированные производные: насыщенные и ненасыщенные алифатические ионы (m/z 43, 57, 71, ... и 41, 55, 69, ...) и интенсивные пики кислородсодержащих насыщенных остатков (m/z 45, 59, 73, ...).

21.5. Электронное и пространственное строение

Химическое поведение кислорода в органических соединениях в значительной степени определяется электронной конфигурацией его атома ($1s^2 2s^2 2p^4$), которая обусловливает образование устойчивой p_π—p_π-связи в парамагнитной молекуле кислорода O_2.

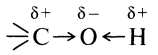
В соответствии с электронной конфигурацией атом кислорода может образовывать с атомом углерода две одинарные ковалентные связи или одну двойную связь. Помимо способности к образованию ковалентных связей, атом кислорода проявляет слабые основные свойства и образует оксониевые соединения, в которых атом кислорода окружен тремя атомами или группами:

катион гидроксония катион алкоксония

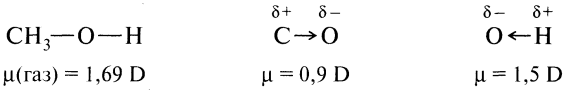
Кислород — второй из наиболее электроотрицательных элементов после фтора, поэтому в органических соединениях он проявляет сильный $-I$-эффект.

$-I$-Эффект кислорода ответственен за кислотные свойства гидроксилсодержащих соединений. Спирты менее кислые соединения, чем вода. Влияние алкильной группы ($+I$-эффект) определяет большую основность алкоголят-ионов RO^- по сравнению с ионом гидроксила OH^-.

Различия свойств спиртов связаны с особенностью их электронного строения. Спирты — полярные соединения. Они содержат в молекуле две полярные связи $>C—O$ и $O—H$:



Суммарный дипольный момент спиртов составляет 1,6—1,8 D:



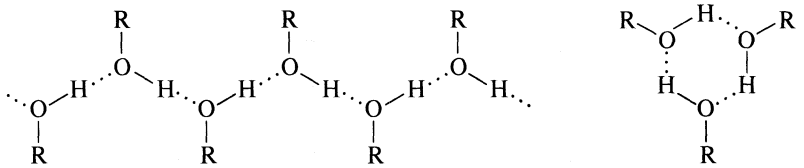
μ(газ) = 1,69 D μ = 0,9 D μ = 1,5 D

Эти данные свидетельствуют, что полярность C—O-связи несколько меньше, чем полярность O—H-связи.

Энергия ионизации. Неподеленные электронные пары кислорода придают спиртам предельного ряда слабые электронодонорные свойства. По сравнению с водой энергия ионизации спиртов меньше вследствие $+I$-эффекта алкильных групп:

Соединение	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH
ЭИ, эВ	12,6	10,8	10,6

Водородная связь. Полярность связи O—H и наличие на кислороде неподеленных электронных пар приводят к возникновению межмолекулярной водородной связи. При этом возможно образование как линейных цепочечных ассоциатов, так и циклических:

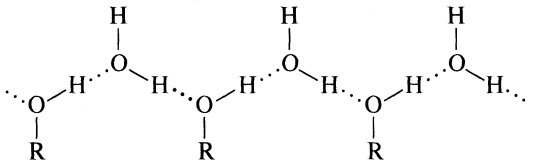


Образование как тех, так и других, а также прочность водородной связи определяются природой радикала R.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычных химических связей:

Связь	$\geqslant$C—H	$\geqslant$C—O—	—O—H	$>$O···H—
E, кДж/моль	415	350	463	25—26

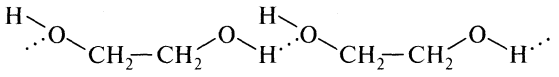
Несмотря на то что водородная связь непрочная, именно она обусловливает более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с алкилгалогенидами и другими подобными соединениями, а наличие водородных связей между молекулами спирта и воды обеспечивает хорошую смешиваемость низших спиртов с водой:



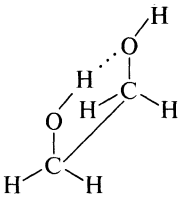
линейный ассоциат спирта с водой

По мере увеличения размера углеводородной цепи в спирте вклад гидроксильной группы в молекулярную массу уменьшается, в связи с чем понижается растворимость в воде.

В полиолах наличие нескольких гидроксильных групп приводит к увеличению числа межмолекулярных водородных связей, оказывающих доминирующее влияние на их физические свойства. Полиолы существуют преимущественно в виде ассоциатов полимерного типа (1). Отмечается также наличие внутримолекулярной водородной связи (2):

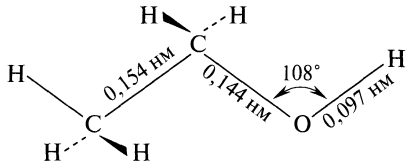


(1)



(2)

Рентгенографические и электронографические исследования спиртов показали, что у них сохраняются обычные длины связей С—С и С—Н и углы между связями:



Углеродные атомы в спиртах находятся в состоянии sp^3-гибридизации, однако до сих пор ведется дискуссия о гибридизации кислородного атома, т. е. о природе его неподеленных электронных пар. Имеются две противоположные точки зрения.

В соответствии с концепцией sp^3-гибридизации обе электронные пары находятся на одинаковых орбиталях; угол Н—О—R равен 109°28′. По другой точке зрения, в H_2O, R_2O и R—OH σ-связи С—О и О—Н не гибридизованы, валентные электроны имеют чистый *p*-характер (p_x- и p_y-), а валентные углы между связями в воде, простых эфирах и спиртах больше 90° из-за отталкивания электронных пар связей О—Н и О—R и, соответственно, атомов, а не вследствие гибридизации.

Все вышеизложенное относительно общей характеристики гидроксильной группы в спиртах в сравнении с другими группами, которые являются ее электронными аналогами, обобщено в табл. 21.3.

Таблица 21.3. **Характеристика —OH и других изоэлектронных групп —XH_n**

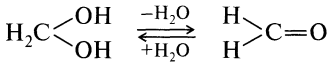
Параметр	$—CH_3$	$—NH_2$	—OH	—F
Дипольный момент для CH_3XH_n, D	0	1,31	1,7	1,85
Момент связи для X—H, D	0,3	1,3	1,5	—
Индуктивная константа σ_I для XH_n	–0,01	0,17	0,24	0,54
Радиус Ван-дер-Ваальса для XH_n, нм	0,227	0,220	0,216	0,147
Стерическая константа *n* для XH	0,52	0,75	0,32	0,27

Очевидно, электронное и пространственное строение диолов будет определяться двумя факторами:

- взаимным расположением гидроксильных групп;
- природой углеводородной цепи, с которой связаны гидроксильные группы.

Особый интерес представляют два класса ациклических диолов — 1,1- и 1,2-диолы. В других диолах химическая независимость гидроксильных групп по мере их удаления друг от друга возрастает.

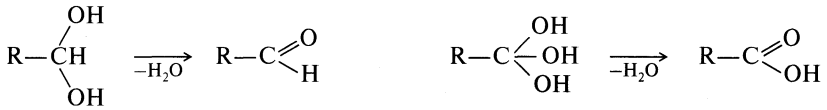
Простейшим представителем спиртов с двумя или большим числом гидроксильных групп является метиленгликоль:



Метиленгликоль сравнительно устойчив в водных растворах, однако попытки выделить его из раствора приводят только к продукту дегидратации —

формальдегиду. Такое свойство характерно для большинства геминальных диолов.

Правило Эрленмейера. Соединения с двумя или тремя гидроксильными группами у одного атома углерода нестабильны и легко отщепляют молекулу воды:

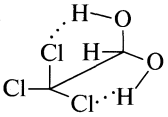


гидратная форма альдегида — альдегид — ортокарбоновая кислота — карбоновая кислота

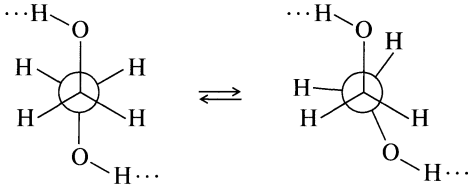
Лишь очень немногие *гем*-диолы способны к существованию в не растворенном виде. К их числу относятся соединения, содержащие сильные электроноакцепторные заместители, например хлоральгидрат и гидрат гексафторацетона:

гидрат трихлоруксусного альдегида (хлоральгидрат) — гидрат гексафторацетона

Дополнительный стабилизирующий эффект оказывают водородные связи в образующихся с их участием пятичленных циклах молекулы хлораля:



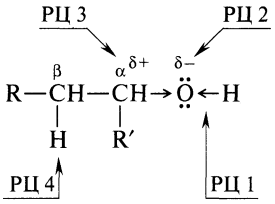
Наличие гидроксильных групп, находящихся у соседних атомов углерода в 1,2-диолах и полиолах, предопределяет геометрию и в значительной степени влияет на их реакционную способность. Электронографическим методом показано, что при 100 °С содержание *гош*-изомера в этиленгликоле составляет 80%:



анти- *гош-*

21.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Исходя из электронного и пространственного строения алифатических спиртов в их молекулах можно выделить следующие реакционные центры:



РЦ 1 — O—H-кислотный центр, обусловливающий способность спиртов к диссоциации, взаимодействию с основаниями и активными металлами с образованием алкоголятов. Наличие этого центра будет придавать способность спиртам к нуклеофильному катализу.

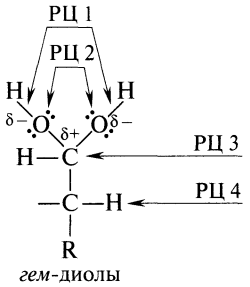
РЦ 2 — $\ddot{\underset{..}{O}}$H-нуклеофильный и *n*-основный центр. Свободная пара электронов атома кислорода будет определять нуклеофильные свойства спиртов, их способность к участию в реакциях с электрофильными реагентами и склонность к электрофильному катализу. Этот центр определяет также основность спиртов, их электронодонорные свойства.

РЦ 3 — $\overset{\delta+}{C}$-электрофильный центр, на котором $-I$-эффект соседней гидроксильной группы вызывает дефицит электронов. Заряд на атоме углерода будет определять способность спиртов вступать в реакции с нуклеофильными реагентами.

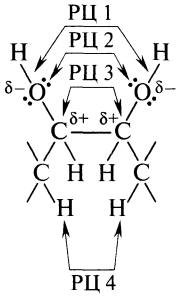
РЦ 4 — $\overset{\beta}{C}$-H-кислотный центр, в котором поляризация C—H-связи обусловлена электроноакцепторными свойствами атома кислорода и усиливается в переходном состоянии, когда связь $\geqslant$C—O ослабляется, следствием чего на атоме углерода появляется больший дефицит электронов.

Реакционная способность на всех направлениях химических превращений спиртов будет теснейшим образом связана с природой радикалов R и R′. Электроноакцепторные заместители будут усиливать кислотные свойства спиртов, их склонность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами и снижать основность спиртов. Электронодонорные, наоборот, будут ослаблять кислотные свойства и их склонность к реакциям с нуклеофильными реагентами, повышать основность.

Как и в одноатомных спиртах, в гликолях можно выделить несколько реакционных центров: РЦ 1, РЦ 2, РЦ 3 и РЦ 4:



гем-диолы



виц-диолы

Степень участия каждого центра в реакциях с различными по характеру реагентами необходимо связывать с двухстадийностью их протекания. Реакция по одному из реакционных центров неизбежно приведет к изменению электронного окружения другого и, следовательно, к изменению его реакционной способности. Чем ближе их взаимное расположение, тем значительнее это изменение. Очевидно, наибольшего влияния следует ожидать для 1,1- и 1,2-гликолей.

21.7. Химические свойства

Кислотно-основные свойства. Во многих важных реакциях спиртов участвует только связь кислород—водород, а связь углерод—кислород остается незатронутой. Примером такого рода реакций является реакция образования солей при действии кислот и алкоголятов при действии оснований.

Спирты, подобно воде, амфотерны и обычно не являются ни сильными основаниями, ни сильными кислотами (табл. 21.4):

$$CH_3—\ddot{\underset{..}{O}}H \rightleftharpoons CH_3—O^- + H^+$$

$$CH_3—\ddot{\underset{..}{O}}H + H^+ \rightleftharpoons CH_3—\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Таблица 21.4. **Кислотность и основность спиртов**

Спирт	pK_a	pK_{BH^+}	Спирт	pK_a	pK_{BH^+}
CH_3OH	15,09	−2,18	*трет*-C_4H_9OH	⩾19	−1,47
C_2H_5OH	15,93	−1,94	CF_3CH_2OH	12,39	−4,35
н-C_3H_7OH	16,1	−1,90	$(CF_3)_3COH$	5,4	—
изо-C_3H_7OH	17,1	−1,73	H_2O	15,7	−3,43

Кислотность спиртов. Спирты могут быть превращены в алкоголяты при действии на них соли более слабой кислоты:

$$C_2H_5—OH + Na^+NH_2^- \longrightarrow C_2H_5—ONa + NH_3$$

$$C_2H_5—OH + NaH \longrightarrow C_2H_5—ONa + H_2$$

Чаще всего алкоголяты получают при действии на спирты щелочных металлов:

$$C_2H_5—OH + Na \longrightarrow C_2H_5—ONa + {}^1/_2H_2$$

Образование алкоголят-ионов имеет важное значение как способ генерирования сильного нуклеофила, легко вступающего в S_N2-реакции. В то время как этанол лишь очень медленно реагирует с метилиодидом, образуя метилэтиловый эфир, этилат натрия в спиртовом растворе очень быстро реагирует с тем же метилиодидом:

$$CH_3I + C_2H_5OH \overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons} CH_3—O—C_2H_5 + HI$$

$$CH_3I + C_2H_5O^-Na^+ \overset{\text{быстро}}{\longrightarrow} CH_3—O—C_2H_5 + NaI$$

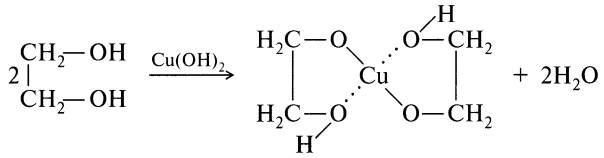
Влияние радикала R на кислотность спиртов подчиняется общим закономерностям: электронодонорные заместители дестабилизируют анион, образующийся при диссоциации спирта, и понижают кислотность; электроноакцепторные заместители стабилизируют образующийся при диссоциации спирта анион и тем самым увеличивают кислотность.

Кислотность спиртов в газовой фазе меняется иначе, чем в воде. Если в водной среде кислотность спиртов уменьшается от метанола к *трет*-бутанолу (см. табл. 21.4), то в газовой фазе влияние радикала R прямо противоположно.

Кислотность α-гликолей намного выше, чем у насыщенных спиртов (см. табл. 21.2). С щелочными металлами гликоли образуют полные и неполные *гликоляты*. При этом, если замещение водорода в первой гидроксильной группе протекает при комнатной температуре, то во второй — при 150 °С:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \xrightarrow[-{}^1/_2H_2]{Na,\ 20\ ^\circ C} \begin{array}{l} CH_2{-}ONa \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \xrightarrow[-{}^1/_2H_2]{Na,\ 150\ ^\circ C} \begin{array}{l} CH_2{-}ONa \\ | \\ CH_2{-}ONa \end{array}$$

С гидроксидом меди гликоли образуют комплексные гликоляты меди:



этиленгликоль гликолят меди(II)

Гликолят меди имеет глубокую синюю окраску. Эта реакция используется для качественного определения полиолов, имеющих в своем составе *виц*-диольный фрагмент.

Способность полиолов к образованию комплексов с катионами металлов во многих случаях является определяющей в синтезе, например в синтезе макроциклических полиэфиров (см. 23.9).

Основность спиртов. Высокая электроотрицательность атома кислорода, являющегося центром нуклеофильности и основности, позволяет рассматривать спирты как слабые *n*-основания Брёнстеда и жесткие основания по Пирсону. Поэтому спирты способны образовывать соли оксония только с сильными протонными кислотами и жесткими кислотами по Пирсону (фторид бора, хлорид цинка и т. п.):

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2SO_4(\text{конц}) \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + HSO_4^-$$

этилоксоний

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + BF_3 \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}\overset{-}{B}F_3$$

этилоксонийтрифторборат

С сильными кислотами Льюиса они образуют алкоголяты:

$$3C_2H_5OH + AlCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{} (C_2H_5O)_3Al$$

триэтилат алюминия

Способность спиртов к образованию оксониевых соединений, катионов, в структуре которых присутствует легко уходящая группа (H_2O), лежит в основе многих реакций, в частности, реакции нуклеофильного замещения и элиминирования.

По основности спирты располагаются в ряд, согласующийся со способностью алкильных заместителей стабилизировать алкилоксониевые ионы. В отличие от кислотности основность спиртов, как и эфиров в газовой и в жидкой фазе, растет одинаково по мере увеличения размеров алкильной группы:

$$CH_3— < CH_3CH_2— < (CH_3)_2CH— < (CH_3)_3C—$$

Основность гликолей, определенная по растворимости в них HCl, укладывается в общую закономерность, которую можно объяснить с помощью индуктивных и стерических факторов. Данные приведены в табл. 21.5.

Таблица 21.5. **Основность, определенная по растворимости HCl (в молях HCl на 1 моль основания при 10 °C)**

Основание	Растворимость HCl	Основание	Растворимость HCl
Этанол	0,985	Бутандиол-1,2	1,106
Этандиол-1,2	0,914	Бутандиол-1,3	1,395
Пропандиол-1,3	0,943	Бутандиол-1,4	1,503

Алкилирование. Реакция Вильямсона. Реакция образования простых эфиров алкилированием алкоголятов или фенолятов алкилгалогенидами называется *реакций Вильямсона.*

Реакционная способность R—X зависит от природы галогена и алкильного радикала и уменьшается в рядах:

$$\text{для X: } I > Br > Cl; \qquad \text{для R: } R_{трет-} > R_{втор-} > R_{перв-}$$

Природа уходящей группы и радикала определяет механизм реакции (S_N1 или S_N2).

Осложнения в этой реакции возникают вследствие того, что увеличение нуклеофильности спирта путем перевода его в алкоголят сопровождается и усилением его основности, что благоприятствует протеканию конкурентной реакции *элиминирования* (дегидрогалогенирования). Поэтому при планировании синтеза простых эфиров по реакции Вильямсона не безразлично, каким путем достигается конечный результат:

$$CH_3I + CH_3—\underset{\underset{O^-Na^+}{|}}{CH}—CH_3 \xrightarrow[-NaI]{S_N2} CH_3—\underset{\underset{O—CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

2-метоксипропан

$$CH_3O^-Na^+ + CH_3—\underset{\underset{I}{|}}{CH}—CH_3 \xrightarrow[-CH_3OH,\ -NaI]{E2} CH_2{=}CH—CH_3$$

пропилен

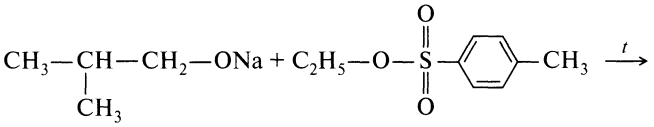
Использование в синтезе Вильямсона вторичных и третичных алкилгалогенидов также приводит к получению простых эфиров с более низким выходом, так как они легче дегидрогалогенируются по механизму $E2$.

Например, *трет*-бутилат калия — отличный реагент для проведения $E2$-отщепления; будучи сильным основанием, он в то же время имеет большой объем и вступает в реакции S_N2 с трудом.

В качестве алкилирующих агентов в реакции Вильямсона могут выступать также диалкилсульфаты и алкилсульфонаты:

$$CH_3{-}CH_2{-}ONa + (CH_3O)_2SO_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_3 + CH_3OSO_3Na$$

этилат натрия диметилсульфат метилэтиловый эфир



изобутилат натрия этил-*п*-толуолсульфонат

$$\longrightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}O{-}C_2H_5 + n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3Na$$

изобутилэтиловый эфир

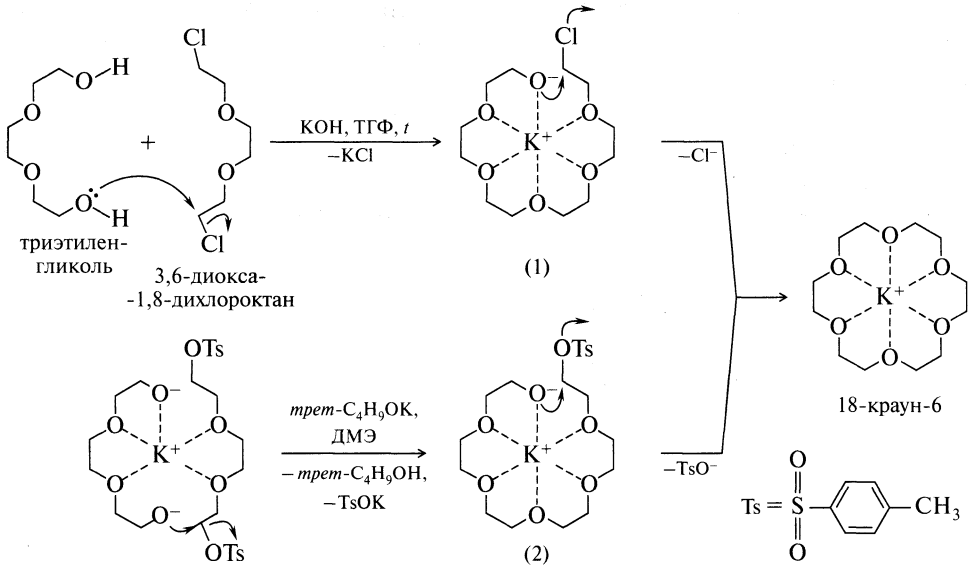
При взаимодействии гликолятов с алкилгалогенидами образуются полные или неполные простые эфиры:

$$\underset{\text{этиленгликоль}}{CH_2{-}OH|CH_2{-}OH} \xrightarrow[-\frac{1}{2}H_2]{Na} CH_2{-}ONa|CH_2{-}OH \xrightarrow[-NaCl]{C_2H_5Cl} \underset{\text{моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв)}}{CH_2{-}O{-}C_2H_5|CH_2{-}OH} \xrightarrow[-\frac{1}{2}H_2]{Na}$$

$$\longrightarrow CH_2{-}O{-}C_2H_5|CH_2{-}ONa \xrightarrow[-NaCl]{C_2H_5Cl} \underset{\text{диэтиловый эфир этиленгликоля}}{CH_2{-}O{-}C_2H_5|CH_2{-}O{-}C_2H_5}$$

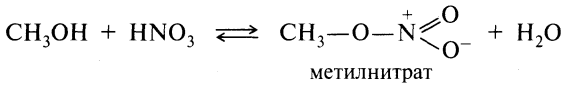
Этилцеллозольв нашел широкое применение в качестве растворителя в производстве нитролаков, бездымного пороха, ацетатного шелка и других производных целлюлозы.

Реакция Вильямсона с успехом была использована для получения из гликолей макроциклических полиэфиров. Так, например, при взаимодействии триэтиленгликоля с его дихлоропроизводным в присутствии 10%-го водного раствора KOH в среде тетрагидрофурана (ТГФ) выход 18-краун-6 составляет 16—24% (1), а при конденсации триэтиленгликоля с его дитозилатом (Ts) в присутствии *трет*-бутилата калия в среде диметоксиэтана (ДМЭ) выход 18-краун-6 повышается до 93% (2):



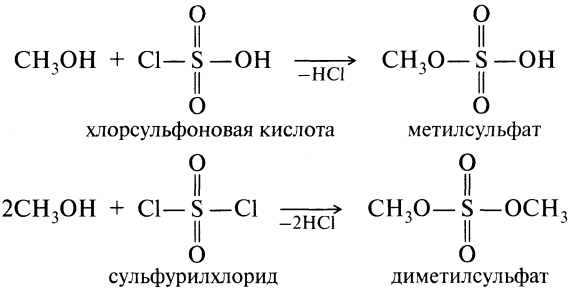
Высокий выход 18-краун-6 обусловлен матричным эффектом иона K^+.

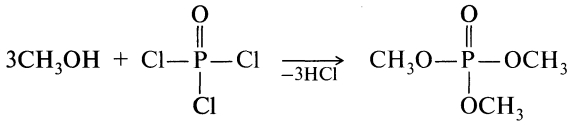
Этерификация. При взаимодействии спиртов с кислородсодержащими кислотами (например, азотной кислотой) образуются эфиры и выделяется молекула воды. Метилнитрат — это неорганический эфир, так как он образован из спирта и неорганической кислоты:



Взаимодействие с азотной, серной, фосфорной и карбоновыми кислотами приводит к образованию сложных эфиров. Замена гидроксильной группы в кислоте на галоген приводит к резкому увеличению ее реакционной способности в реакциях с нуклеофильными реагентами. Серная кислота, содержащая две гидроксильные группы, может дать два различных хлорангидрида — хлорсульфоновую кислоту и сульфурилхлорид. Сернистая — тионилхлорид. Фосфорная кислота содержит три гидроксильные группы. Из ее хлорангидридов широко применим только оксотрихлорид фосфора.

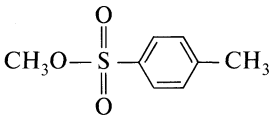
Эфиры кислот обычно получают взаимодействием спиртов с различными производными кислот, например с вышеперечисленными хлорангидридами:





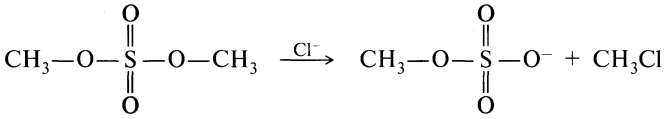
оксотрихлорид фосфора — триметилфосфат

Помимо эфиров неорганических кислот, следует отметить и эфиры органических сульфокислот, таких как тозилаты (*п*-толуолсульфонаты, эфиры *п*-толуолсульфокислоты):

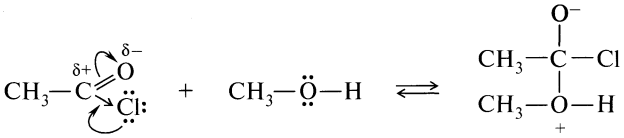


метиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты

Неорганические остатки таких эфиров являются хорошими уходящими группами, особенно в сравнении с гидроксильной группой. Это обусловлено главным образом резонансной стабилизацией образующегося аниона. Превращая спирт в эфир неорганической кислоты, происходит замена плохо уходящей OH-группы на группу, хорошо уходящую в реакциях нуклеофильного замещения. Например, метанол не реагирует с хлорид-ионом, однако диметилсульфат — эфир метилового спирта и серной кислоты — реагирует с хлорид-ионом:



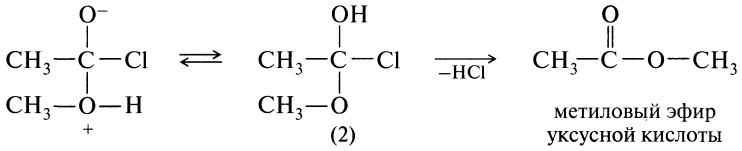
В хлорангидриде уксусной кислоты углеродный атом карбонильной группы имеет частичный положительный заряд вследствие смещения электронной плотности от углерода к галогену ($-I \gg +M$) и поляризации связи C=O. Отсюда молекула спирта легко взаимодействует своей свободной парой электронов с образованием продукта присоединения (1):



хлорангидрид уксусной кислоты — метанол — (1)

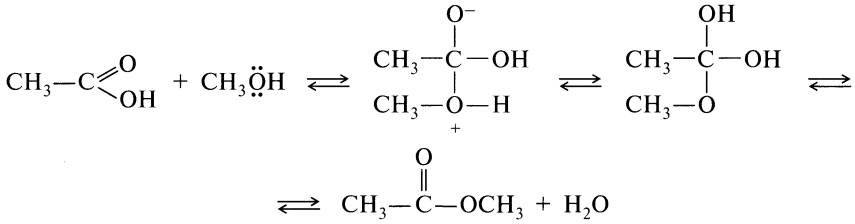
В продукте присоединения спирта к ацилгалогениду содержится как кислотная $CH_3-\overset{+}{\underset{|}{O}}-H$, так и основная $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O^-$ группы. Далее из комплекса (1) протон переходит от одного атома кислорода к другому, образуя новый комп-

лекс (2), который быстро теряет хлороводород по реакции отщепления, в результате чего образуется сложный эфир:

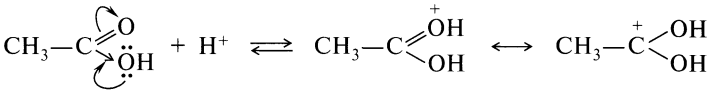


Суммарная реакция напоминает замещение S_N2; однако ее механизм совершенно иной — он представляет собой процесс *присоединения—отщепления*.

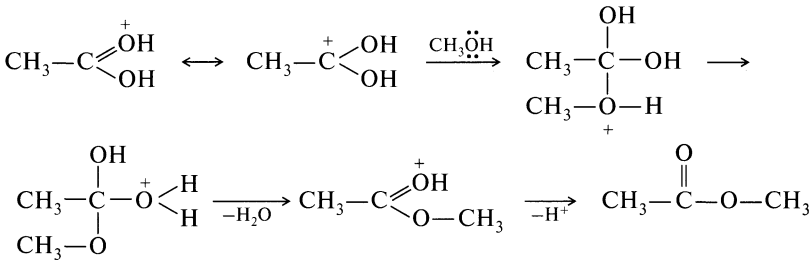
Аналогичная реакция происходит между уксусной кислотой и метанолом, однако в этом случае обратимость выражена в большей степени:



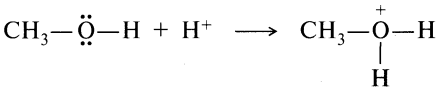
Из-за ослабленных электроноакцепторных свойств на атоме углерода в кислоте ($+M_{OH} \gg -I_{OH}$) скорость реакции в прямом и обратном направлениях мала. Электроноакцепторный характер атома углерода можно увеличить путем протонизации карбонильного атома кислорода:



что значительно увеличивает скорость реакции:



Сильные кислоты катализируют образование сложных эфиров, если они присутствуют в небольшой концентрации. Если они присутствуют в большом количестве, тогда реакционный центр молекулы спирта блокируется и реакционная способность падает:



Более подробное рассмотрение механизма реакции образования сложных эфиров карбоновых кислот см. 29.7.

С минеральными и органическими кислотами *гликоли* образуют полные или неполные сложные эфиры:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3} \underset{\text{мононитрат этиленгликоля}}{\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}NO_2 \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array}} \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3} \underset{\text{динитрат этиленгликоля}}{\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}NO_2 \\ | \\ CH_2{-}O{-}NO_2 \end{array}}$$

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \xrightarrow[-2HCl]{2CH_3{-}C{<}^{O}_{Cl}} \underset{\text{диацетат этиленгликоля}}{\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \end{array}}$$

При взаимодействии гликолей с ди- и поликарбоновыми кислотами образуются высокомолекулярные соединения — *полиэфиры*:

$$n CH_2OH{-}CH_2OH + n HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH \longrightarrow$$

терефталевая кислота

$$\longrightarrow HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O\left[CH_2{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O\right]_n CH_2{-}CH_2OH$$

полиэтилентерефталат (лавсан)

С диизоцианатами гликоли образуют *полиуретаны*:

$$n HO{-}(CH_2)_6{-}OH + n O{=}C{=}N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}O \longrightarrow$$

гександиол-1,6 4,4′-диизоцианатодифенилметан

$$\longrightarrow HO{-}(CH_2)_6\left[O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}O{-}(CH_2)_6\right]_n O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}O$$

полиуретан

При взаимодействии гликолей с фосгеном образуются *поликарбонаты* — прочные прозрачные пластмассы:

$$n HO{-}R{-}OH + n Cl{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl \xrightarrow{-2HCl} \left[O{-}R{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\right]_n$$

фосген поликарбонат

Замещение гидроксильной группы на галоген. Реакции замещения гидроксильной группы на галоген с образованием галогеноуглеводородов имеют большое практическое значение, так как спирты являются более доступными соединениями.

При взаимодействии спиртов с галогеноводородами образуются галогеналканы:

$$R-\ddot{\underset{..}{O}}-H + \overset{\delta+}{H}\rightarrow\overset{\delta-}{X} \rightleftarrows R-X + H_2O \qquad X = Cl;\ Br,\ I$$

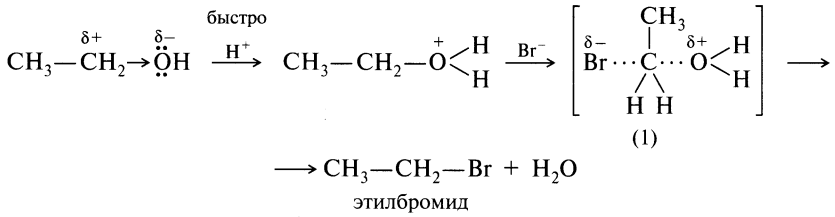
Параллельно могут протекать реакции отщепления. Обычно HF не дает желаемых результатов, так как имеет небольшую кислотность:

Соединение	HI	HBr	HCl	HF
pK_a	–10	–9,5	–7,4	+3,2

Осуществление реакции замещения по механизму S_N1 или S_N2 зависит от структуры спирта: первичные спирты взаимодействуют по механизму S_N2, вторичные и третичные — по механизму S_N1.

Замещение гидроксильной группы на галоген по обоим механизмам начинается с образования оксониевого иона.

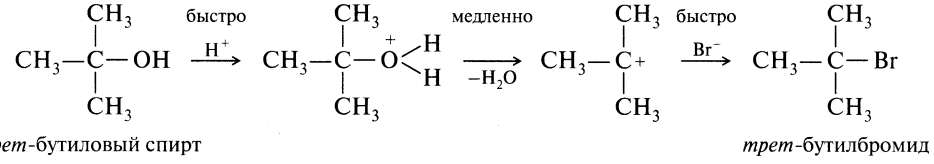
Механизм реакции S_N2 заключается в образовании переходного состояния (1), в котором одновременно происходит образование новой связи C—Hal и разрыв старой связи C—O:



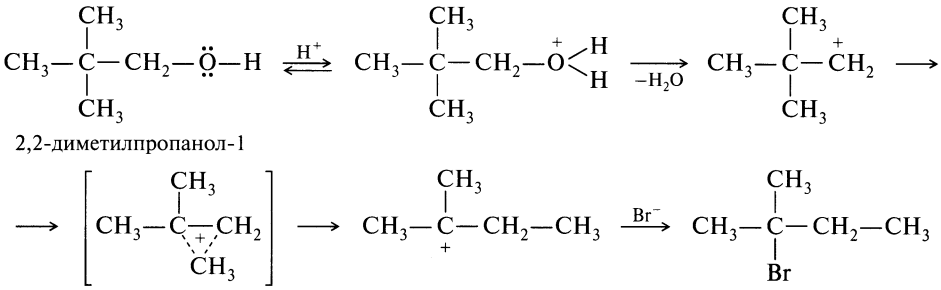
Этот механизм реализуется у пространственно незатрудненных спиртов — первичных.

Поскольку Br^- атакует атом углерода с тыльной стороны, для оптически активных спиртов реакция замещения гидроксильной группы приведет к обращению конфигурации в продукте реакции.

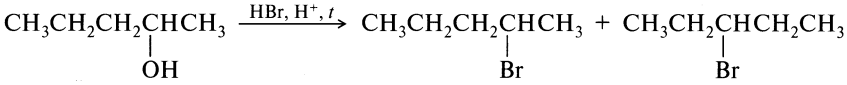
Механизм реакции S_N1 осуществляется при замещении OH-группы на атом галогена у спиртов, образующих ион оксония, способный к диссоциации с образованием устойчивого карбокатиона (бензильный, аллильный или третичный):



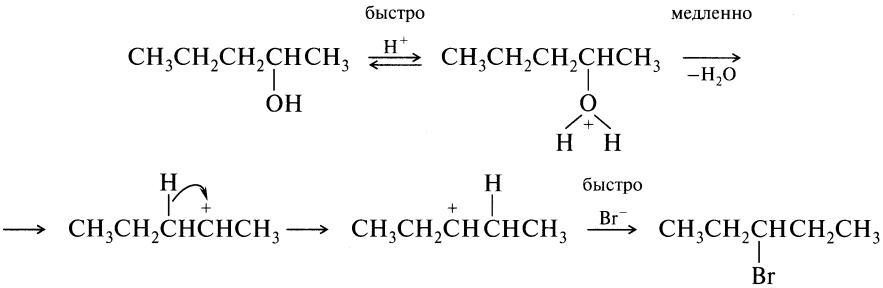
Реакции замещения OH-групп на галоген в сильноразветвленных первичных и вторичных спиртах могут протекать с частичным или полным образованием продукта с перегруппированным углеродным скелетом:



Вторичные спирты в реакциях с галогеноводородами образуют, как правило, два продукта замещения:



Образование 3-бромпентана, наряду с ожидаемым продуктом, является следствием 1,2-сдвига атома водорода в образовавшемся катионе:



Реакционная способность. По отношению к первичным спиртам реакционная способность хлороводорода меньше, чем бромоводорода; в случае HCl целесообразно использовать катализатор — хлорид цинка. Раствор хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте (*реактив Лукаса*) широко используется при идентификации низших первичных, вторичных и третичных спиртов. Третичные спирты реагируют очень быстро, образуя при комнатной температуре нерастворимый слой алкилхлорида, вторичные — в течение нескольких минут. Первичные спирты образуют хлориды только при нагревании:

$R_3C—OH \xrightarrow{ZnCl_2,\ HCl} R_3C—Cl$ (очень быстро)

$R_2CH—OH \xrightarrow{ZnCl_2,\ HCl} R_2CH—Cl$ (несколько минут)

$RCH_2—OH \xrightarrow{ZnCl_2,\ HCl} RCH_2—Cl$ (только при нагревании)

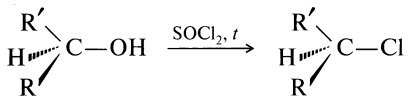
Для получения алкилхлоридов из спиртов удобно использовать тионилхлорид $SOCl_2$. В качестве промежуточного продукта при этом образуется не-

стойкий алкилхлорсульфит, который разлагается при слабом нагревании, образуя алкилхлорид и оксид серы(IV):

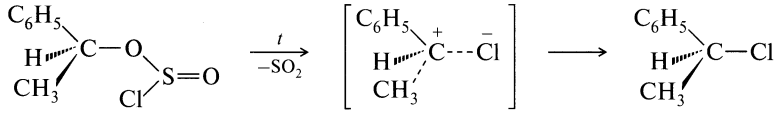
$$R{-}OH + SOCl_2 \xrightarrow[-HCl]{} R{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{S}{-}Cl \xrightarrow{t} R{-}Cl + SO_2$$

алкилхлорсульфит

Эта реакция интересна тем, что часто протекает с сохранением конфигурации у асимметрического атома углерода:



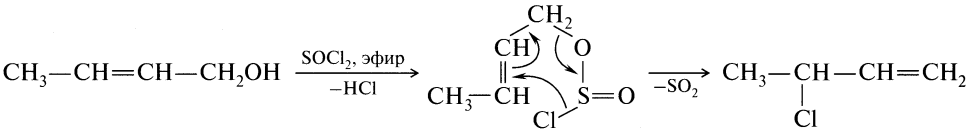
Сохранение конфигурации в данном случае объясняется следующим образом. Первоначально образующийся хлорсульфит имеет ту же относительную конфигурацию, что и исходный спирт. При нагревании хлорсульфит расщепляется на противоположно заряженные ионы, которые в окружении молекул растворителя (или в «клетке растворителя») образуют тесную ионную пару:



1-фенил-1-хлорсульфитэтан тесная ионная пара 1-фенил-1-хлорэтан (метилфенилхлорметан)

Такой тип реакций замещения встречается довольно редко, механизм этих реакций обозначается символом $S_N i$ (*замещение нуклеофильное внутримолекулярное*).

Особый интерес представляет реакция тионилхлорида с аллиловыми спиртами. Взаимодействие в эфирном растворе без добавления основания приводит к полной аллильной перегруппировке:



кротиловый спирт кротилхлорсульфит α-метилаллилхлорид

В этом случае в реакции также могут принимать участие ионные пары; однако геометрия кротилсульфита такова, что он может перейти в перегруппированный хлорид путем синхронного процесса перераспределения связей (механизм $S_N i'$ — *замещение нуклеофильное внутримолекулярное с перегруппировкой*).

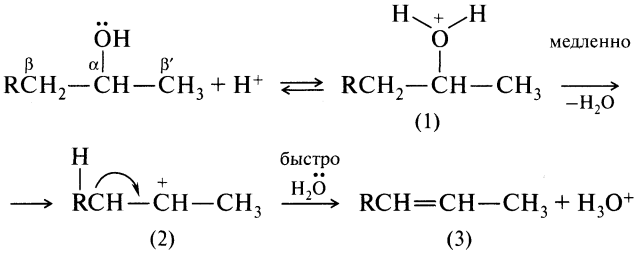
Реакция кротилового спирта с тионилхлоридом в присутствии оснований происходит исключительно по механизму $S_N 2$ и дает кротилхлорид:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-HCl,\ -SO_2]{SOCl_2,\ эфир,\ (н\text{-}C_4H_9)_3N} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Cl$$

кротиловый спирт кротилхлорид

Реакции дегидратации. При нагревании спиртов в присутствии минеральных кислот (концентрированная серная или фосфорная) или в суперкислой среде (смесь пентафторида сурьмы и фторсульфоновой кислоты) происходит их протонирование с последующей дегидратацией с образованием алкенов.

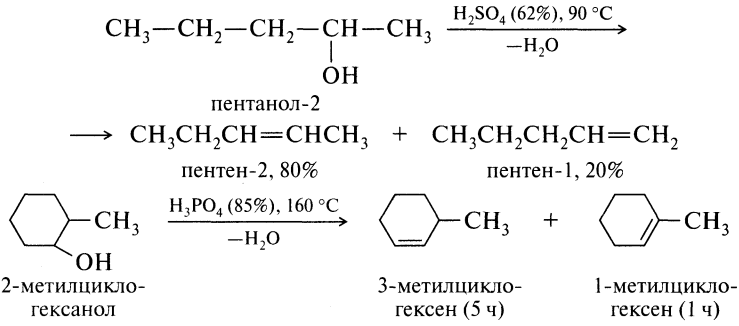
Механизм реакции заключается в образовании катиона гидроксония (1), который, отщепляя воду, образует нестабильный интемедиат — карбокатион (2), который теряет протон с образованием алкена (3). Наиболее медленная стадия всего процесса — превращение катиона гидроксония в карбокатион. Концентрированная H_2SO_4 или H_3PO_4 связывают выделяющуюся воду, что делает весь процесс необратимым:



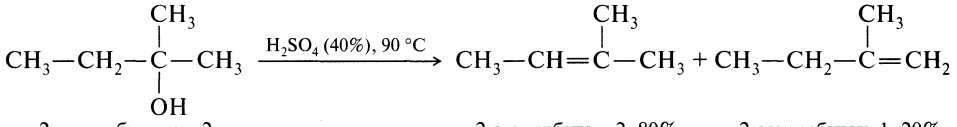
Приведенная последовательность превращений типична для реакций мономолекулярного элиминирования *E*1, продукты которого определяются *правилом Зайцева*: протон отщепляется предпочтительно от наименее гидрогенизированного β-атома углерода, т. е. преобладает наиболее разветвленный при двойной связи алкен.

Легкость элиминирования возрастает при переходе от первичных спиртов к третичным, что нашло отражение в условиях проведения реакций.

Вторичные спирты подвергаются дегидратации при нагревании с 85%-й фосфорной кислотой при 160—170 °С или с 60—70%-й серной кислотой при 90—100 °С:

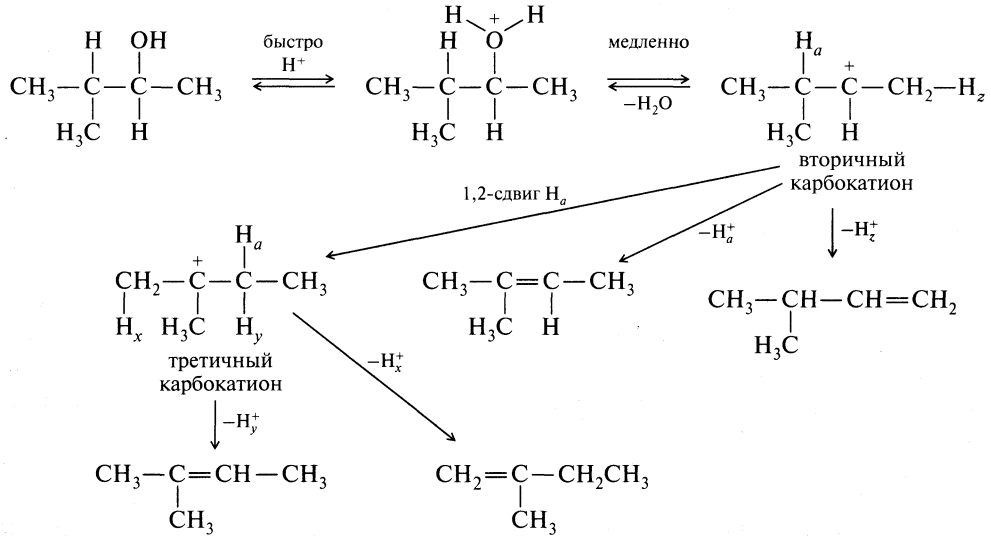


Дегидратацию *третичных спиртов* можно проводить уже в 20—50%-й серной кислоте при 85—100 °С:

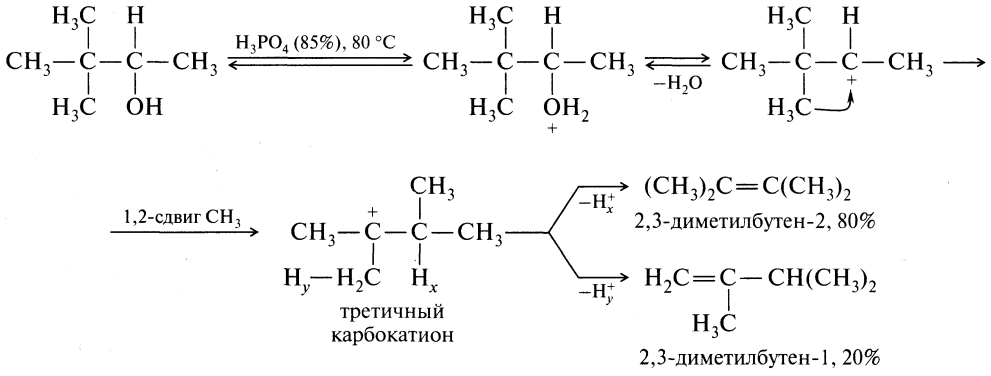


Третичные спирты дегидратируются так легко, что возможна избирательная дегидратация диола, содержащего третичную и первичную гидроксильные группы.

Для *E*1-элиминирования, так же как и для других процессов с образованием карбокатиона в качестве интермедиата, характерны перегруппировки, включающие анионотропную 1,2-миграцию гидрид-иона или алкильной группы. В качестве примера можно привести кислотно-катализируемую дегидратацию 3-метилбутанола-2 в 80%-й серной кислоте:



Примером скелетной изомеризации карбокатиона в *E*1-элиминировании может служить дегидратация 3,3-диметилбутанола-2:



Для *первичных спиртов*, вероятно, реализуется иной *E*2-механизм дегидратации в концентрированной серной кислоте, они дегидратируются в гораз-

до более жестких условиях. Так, пропанол-1 дает пропилен при нагревании с 96%-й серной кислотой при 170—190 °С, этанол в этих же условиях дает этилен:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4\,(96\%),\ 180\ ^\circ C} CH_3{-}CH{=}CH_2$$

Первичные спирты при взаимодействии с серной кислотой легко образуют полуэфиры серной кислоты. *E*2-Элиминированию в этом случае, по-видимому, подвергается полуэфир, а роль основания выполняет гидросульфат-ион или вода:

$$RCH_2CH_2OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons RCH_2CH_2O{-}S(=O)_2{-}OH + H_2O$$

$$RCH(H){-}CH_2{-}O{-}S(=O)_2{-}OH \xrightarrow{HSO_4^-,\ 170-190\ ^\circ C} RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 + HSO_4^-$$

В более мягких условиях при нагревании простейших первичных спиртов с 96%-й серной кислотой при 130—140 °С преимущественно получаются простые эфиры. При этом первичный спирт алкилируется либо под действием полуэфира серной кислоты (1), либо при взаимодействии с катионом гидроксония (2):

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\,(96\%),\ 135\ ^\circ C} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

$$\underset{(1)}{CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OSO_3H} \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{O}(H)CH_2CH_3 + HSO_4^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2SO_4$$

$$\underset{(2)}{CH_3CH_2\ddot{O}H + CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2} \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{O}(H)CH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons$$

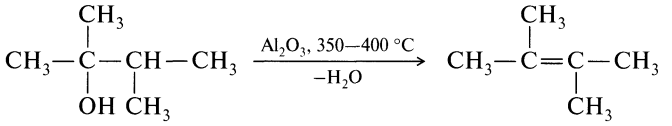
$$\rightleftharpoons CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_3\overset{+}{O}$$

Этим способом получают простейшие простые эфиры — диэтиловый, дипропиловый и дибутиловый эфиры и циклические простые эфиры, например тетрагидрофуран и диоксан. Вторичные и третичные спирты в этих условиях дегидратируются с образованием алкенов.

Этот способ неприемлем для получения несимметричных эфиров из двух спиртов, так как при этом образуется смесь трех возможных продуктов: ROR, R′OR, R′OR′.

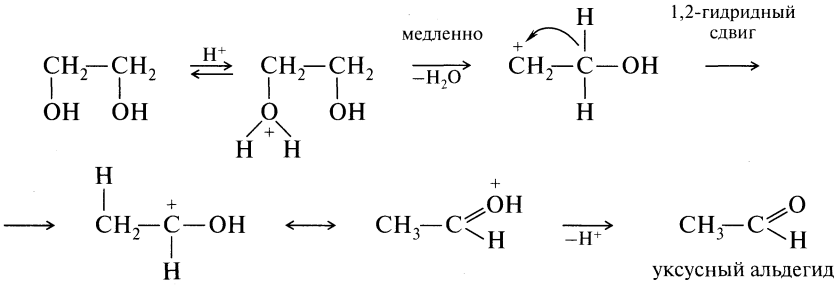
В промышленности для внутри- или межмолекулярной дегидратации вместо серной кислоты в качестве дегидратирующего средства используют безводный оксид алюминия. Гетерогенная каталитическая дегидратация пер-

вичных, вторичных и третичных спиртов над оксидом алюминия при 350—450 °С приводит к алкенам:



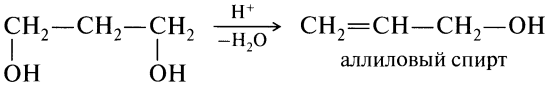
2,3-диметилбутанол-2 2,3-диметилбутен-2, 80%

Отщепление воды от *гликолей* может носить как внутримолекулярный, так и межмолекулярный характер. Направление реакции определяют условия ее проведения. Реакцию, как и в случае алифатических спиртов, катализируют кислоты:



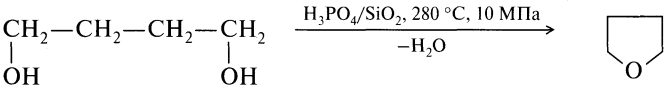
уксусный альдегид

В β-гликолях образовавшийся карбокатион стабилизируется отщеплением водорода от соседнего атома углерода с образованием двойной связи. В γ-гликолях его стабилизация происходит путем взаимодействия с нуклеофилом (ОН-группой); при этом образуется гетероциклическое соединение:



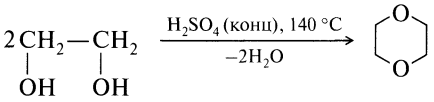
аллиловый спирт

пропандиол-1,3



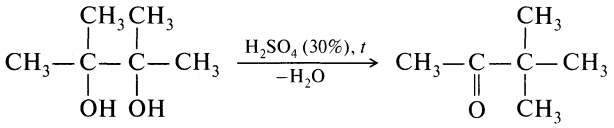
бутандиол-1,4 тетрагидрофуран, 99%

Межмолекулярная дегидратация этиленгликоля приводит к образованию 1,4-диоксана:

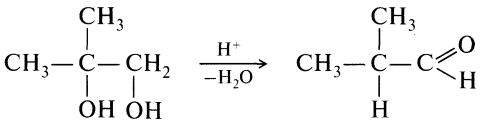


1,4-диоксан

Пинакон-пинаколиновая перегруппировка. Катализируемая кислотами дегидратация пинакона, приводящая к пинаколину — кетону с перегруппированным углеродным скелетом, называется *пинакон-пинаколиновой перегруппировкой*:

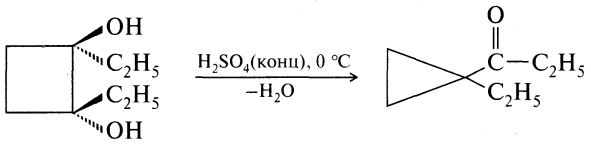


2,3-диметилбутандиол-2,3 (пинакон) — 3,3-диметилбутанон (пинаколин)



2-метилпропандиол-1,2 — 2-метилпропаналь (изомасляный альдегид)

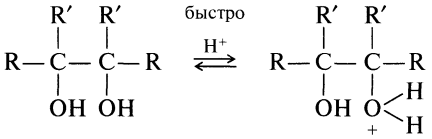
Пинаколиновая перегруппировка циклических диолов сопровождается сужением цикла:



транс-1,2-диэтилциклобутандиол-1,2 — этил(1-этилциклопропил)-кетон, 100%

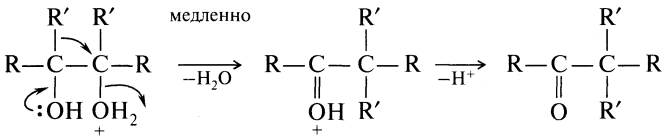
Механизм реакции и реакционная способность. Пинакон-пинаколиновая перегруппировка протекает по механизму, включающему следующую последовательность стадий.

Первая стадия. Образование катиона гидроксония:

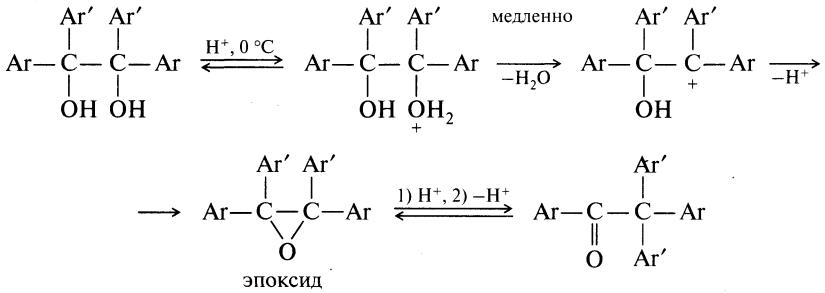


Во многих случаях механизм пинаколиновой перегруппировки, по-видимому, происходит без образования карбокатиона в качестве интермедиата.

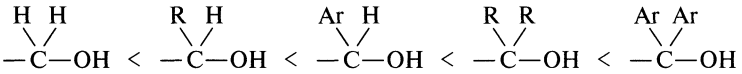
Вторая стадия. Процесс, включающий одновременное отщепление воды, миграцию заместителя и образование двойной C=O-связи:



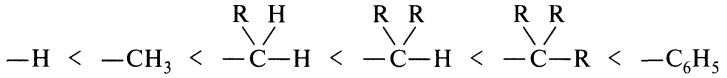
Для тетраарилзамещенных 1,2-диолов был установлен механизм, в котором в качестве промежуточного продукта образуется эпоксид:



Лимитирующей стадией пинакон-пинаколиновой перегруппировки является стадия образования карбокатиона, отсюда тенденция к отщеплению гидроксильной группы увеличивается в ряду:

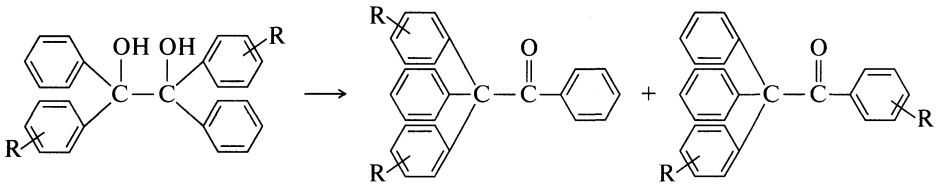


Склонность к нуклеофильному 1,2-сдвигу в ряду заместителей увеличивается в ряду:



Количественной мерой миграционной способности заместителя служит *скорость миграции*.

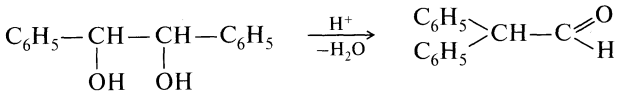
Изучение миграционной способности замещенных фенильных групп в пинаконе



показало, что тенденция замещенного фенильного радикала к миграции возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителя R и коррелируется с константами Брауна σ^+:

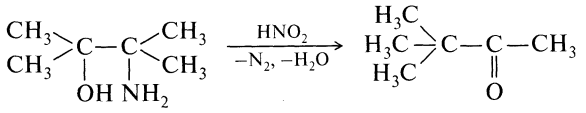
Заместитель	*п*-Cl	*п*-Br	*п*-H	*п*-$C(CH_3)_3$	*п*-CH_3	*п*-CH_3O
Относительная миграционная способность	0,7	0,7	1,0	9	16	500
Константа Брауна	0,11	0,15	0,0	–0,26	–0,31	–0,78

В органической химии известно несколько перегруппировок, аналогичных пинакон-пинаколиновой. При этом в зависимости от исходных и конечных продуктов реакции эти перегруппировки получили различные названия. Так, перегруппировка двувторичных гликолей ароматического ряда, в результате которой образуются альдегиды, была названа *гидробензоиновой перегруппировкой*:



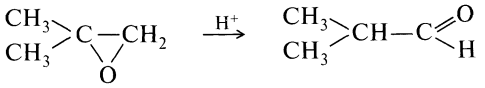
1,2-дифенилэтандиол-1,2 (гидробензоин) → дифенилэтаналь (дифенилуксусный альдегид), 100%

Перегруппировка, аналогичная пинаколиновой, наблюдается при действии азотистой кислоты на α-аминоспирты:



3-амино-2,3-диметилбутанол-2 → 3,3-диметилбутанон-2 (метил-*трет*-бутилкетон)

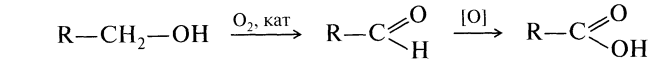
К этому же типу относятся перегруппировки эпоксидов в альдегиды или кетоны под влиянием кислот:



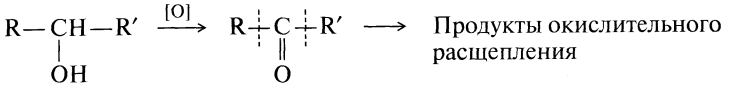
2-метил-1,2-эпоксипропан (1,1 -диметилоксиран) → 2-метилпропаналь (изомасляный альдегид)

Во всех рассмотренных нуклеофильных перегруппировках, в том числе в пинаколиновой, движущей силой перемещения атома или группы атомов является образование *электронодефицитного центра*.

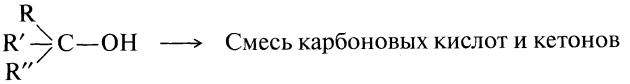
Окисление. Спирты окисляются кислородом воздуха в присутствии медных или других катализаторов при 300—500 °С, а такими окислителями, как хромовая смесь, перманганат калия — при комнатной температуре. Первичные спирты при окислении дают альдегиды (при дальнейшем окислении — кислоты с тем же числом углеродных атомов), вторичные спирты — кетоны. Последние могут быть окислены дальше до двух кислот с разрывом углеродного скелета. Третичные спирты окисляются очень трудно с разрывом углеродного скелета и образованием смеси кислот и кетонов:



первичный спирт → альдегид → кислота



вторичный спирт → кетон → Продукты окислительного расщепления



третичный спирт → Смесь карбоновых кислот и кетонов

Основная проблема в реакции окисления спиртов — селективность действия окислителя, поскольку конкурирующими реакциями являются реакции

разрыва углерод-углеродных связей. Требует больших предосторожностей и получение альдегидов из первичных спиртов, так как возможно дальнейшее окисление альдегидов до карбоновых кислот.

Окисление является гомолитическим процессом, в ходе которого образуются свободные радикалы. Предполагается, что при окислении перманганатом или хроматом калия в кислой среде преимущественным продуктом являются сложные эфиры соответствующих кислот, которые легко распадаются гомолитически и могут вызывать цепной процесс окисления.

Начальная стадия окисления изопропилового спирта до ацетона при действии хромовой кислоты заключается в обратимом образовании кислого изопропилхромата, который очень неустойчив и обычно не выделяется из реакционной смеси (хотя его и удается выделить при низкой температуре и быстром проведении реакции):

$$(CH_3)_2CH{-}OH + CrO_3 \rightleftarrows (CH_3)_2CH{-}O{-}CrO_3H$$

изопропанол изопропилхромат

На следующей, наиболее медленной стадии возможны два направления.

Направление первое. Атака основанием (водой) α-водородного атома эфира, конкурирующая с отщеплением остатка $HCrO_3^-$. Наблюдается очевидная аналогия между этой стадией и реакциями типа *E*2:

$$(CH_3)_2C(H)(O{-}CrO_3H) + :\ddot{O}H_2 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + H_3\overset{+}{O} + HCrO_3^-$$

*E*2-характер стадии образования ацетона был доказан исследованием кинетики окисления дейтерированных спиртов:

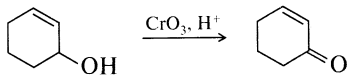
Соединение	$(CH_3)_2C(H)OH$	$(CH_3)_2C(D)OH$	$(CD_3)_2C(H)OH$
$v_{отн}$	1,0	0,16	1,0

т. е. при замене α-протона на дейтерий скорость реакции уменьшается примерно в 6 раз. При замещении на дейтерий водородных атомов метильных групп сколько-нибудь существенного понижения скорости реакции не наблюдается.

Направление второе. Образование кетона из эфира вторичного спирта и хромовой кислоты может происходить при определенных условиях и по другому механизму. При этом α-водород может быть удален «внутримолекулярно» при действии атома кислорода, связанного с хромом:

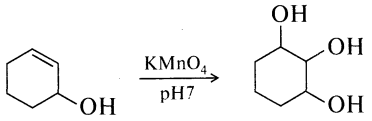
$$R_2C{-}O{-}Cr(=O)_2{-}OH \longrightarrow R_2C{\cdots}O{\cdots}Cr(=O)_2{-}OH \longrightarrow R_2C{=}O + H_2CrO_3$$

Значительным преимуществом хромовой кислоты как окислителя является то, что она в силу своей слабой электрофильности может избирательно окислять ненасыщенные спирты:



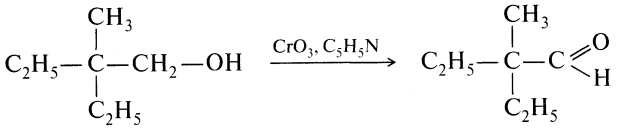
циклогексен-2-ол циклогексен-2-он

В противоположность этому нейтральный раствор перманганата калия окисляет ненасыщенные группы быстрее, чем спиртовые:



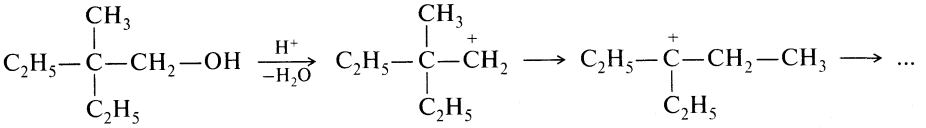
циклогексен-2-ол циклогексантриол-1,2,3

Селективность триоксида хрома можно значительно повысить, снижая его реакционную способность. Это может быть достигнуто путем использования в качестве окислителя продукта взаимодействия триоксида хрома с пиридином (комплекс состава 1 : 1). Нейтральный характер реагента позволяет проводить окисление систем, чувствительных к присутствию кислоты:



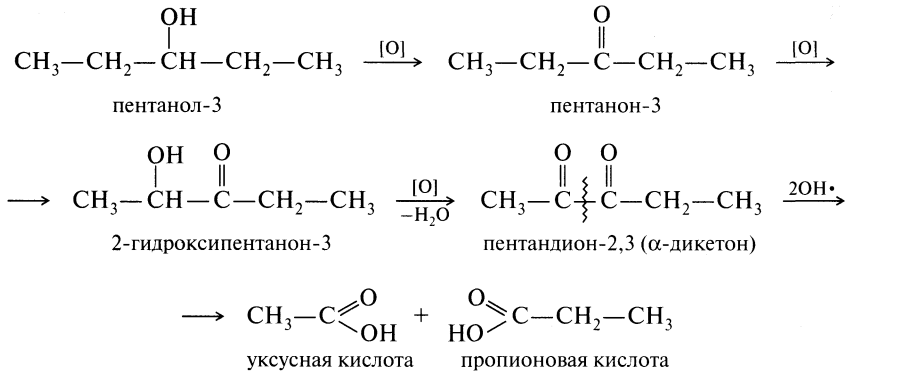
2-метил-2-этилбутанол-1 2-метил-2-этилбутаналь, 75%

В присутствии же сильной кислоты возможна перегруппировка углеродного скелета:

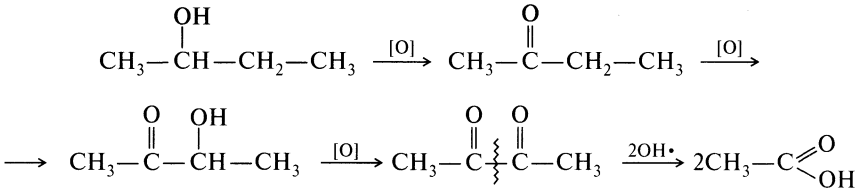


Правила Попова—Вагнера. Многолетними работами А. Н. Попова и Е. Е. Вагнера установлен ряд закономерностей процесса *окисления кетонов*, которые, в свою очередь, являются продуктами окисления вторичных спиртов.

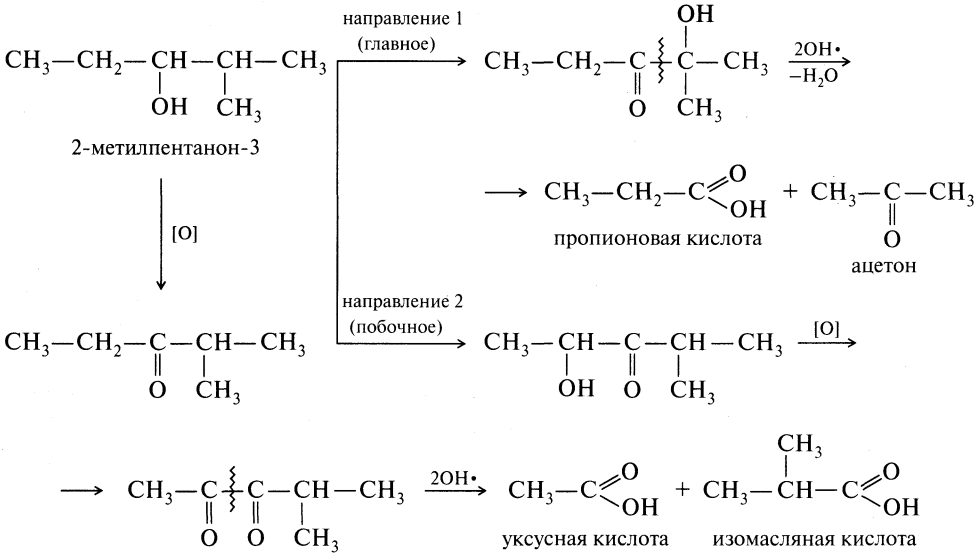
1. Действие окислителя (например, хромовой смеси) направляется на один из соседних с карбонилом углеродных атомов с образованием вначале гидроксикетона, а затем дикетона. Далее происходит разрыв углеродной цепи путем присоединения элементов пероксида водорода, например:



2. В случае смешанного кетона главное направление реакции — окисление соседнего с карбонилом наименее гидрогенизированного углеродного атома:

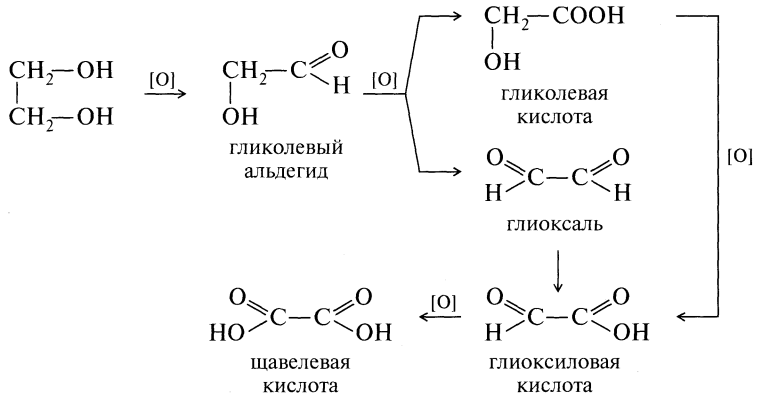


3. При окислении многих кетонов (следовательно, и вторичных спиртов) получается смесь продуктов, образование которых вытекает из двух возможных направлений реакции окисления:

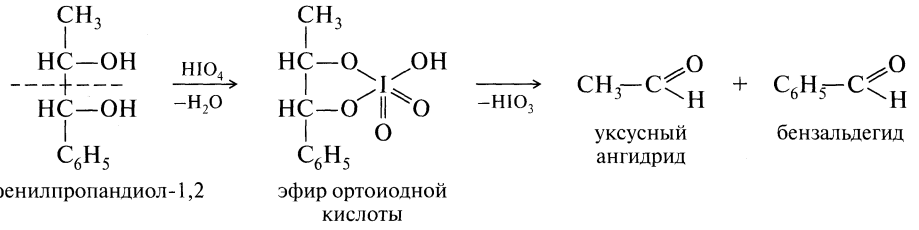


Таким образом, по продуктам окисления можно судить о строении исходного вторичного спирта.

Окисление гликолей. Окисление гликолей обычными окислителями проходит ступенчато:

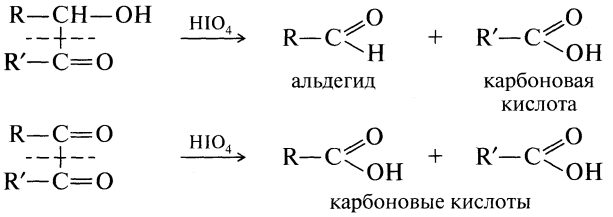


Своеобразно действуют на α-гликоли такие окислители, как иодная кислота, тетрацетат свинца или арилиодозокарбоксилаты. Эти реагенты не окисляют одноатомные спирты и полиолы других типов, т. е. такие, в которых OH-группы не находятся рядом. Реакция протекает с разрывом связи C—C, но продуктами реакции являются альдегиды и (или) кетоны. Реакция называется *гликольным расщеплением* (*реакция Малапрада*):



Циклические *цис*-диолы реагируют быстрее, чем *транс*-диолы.

Иодная кислота расщепляет также связи C—C, расположенные между гидроксигруппой и карбонилом или между двумя карбонильными группами:



Если в исходном полиоле содержатся три или более гидроксильные группы, связанные с соседними атомами углерода, то в продуктах окисления будет присутствовать муравьиная кислота. Окисление с помощью иодной кислоты часто используется для определения *числа* и *положения* гидроксильных групп в полигидроксисоединениях:

D-глюкоза

Таким образом, по составу продуктов окисления можно установить состав и строение полигидроксисоединения.

Дегидрирование. При температуре 100—180 °C и при использовании Cu, Ag, Ni, Co, Pt, Pd спирты дегидрируются. При этом первичные спирты дают альдегиды, вторичные — кетоны. Так, один из способов получения в промышленности ацетона заключается в реализации следующих превращений:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Cu,\ t} \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3}$$

Окисление спиртов по Оппенауэру. Один из методов окисления спиртов состоит в использовании ацетона (или циклогексанона) в качестве дегидрирующего агента (в присутствии обычно слабоосновного катализатора — изопропилата алюминия в бензольном или толуольном растворе). Суммарная реакция выражается следующим уравнением:

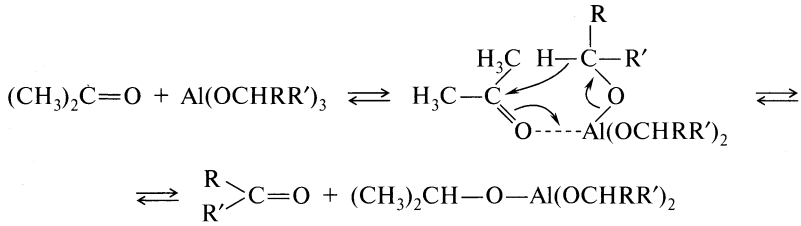
$$\underset{\text{вторичный спирт}}{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}OH} + \underset{\text{ацетон}}{(CH_3)_2C{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{кетон}}{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O} + \underset{\text{пропанол-2}}{(CH_3)_2CH{-}OH}$$

$$\text{(катализатор: } Al[OCH(CH_3)_2]_3\text{)}$$

Механизм реакции. Реакция включает в качестве первой стадии образование алюмината окисляемого спирта:

$$3\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH{-}OH + Al[OCH(CH_3)_2]_3 \rightleftharpoons Al(OCHRR')_3 + 3(CH_3)_2CH{-}OH$$

На второй стадии происходит взаимодействие карбонильного кислорода кетона с образовавшимся алкоголятом алюминия и перенос гидрид-иона в циклическом переходном состоянии от спирта к кетону с образованием изопропанола и нового кетона:



$$\rightleftharpoons \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O + (CH_3)_2CH{-}O{-}Al(OCHRR')_2$$

Реакция обратима; она является процессом, обратным восстановлению альдегидов и кетонов по Меервейну—Пандорфу—Оппенауэру—Верлею. Так как образующийся альдегид имеет, как правило, температуру кипения ниже, чем исходный спирт, то реакцию можно провести количественно, отгоняя образующийся альдегид.

Реакция Лебедева. Большую роль в промышленном производстве синтетического каучука сыграл метод Лебедева получения бутадиена-1,3 из этилового спирта. В качестве катализатора используются оксиды магния и цинка:

$$2CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-2H_2O]{MgO/ZnO} \underset{\text{бутадиен-1,3 (дивинил), 70\%}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

Механизм реакции. Катализатор определяет направление следующих реакций.

Первая стадия. Дегидрирование спирта, приводящее к образованию ацетальдегида:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2]{MgO/ZnO} CH_3{-}C{<}^{O}_{H}$$

Вторая стадия. Альдольная конденсация ацетальдегида и последующая дегидратация образовавшегося альдоля:

$$2CH_3{-}C{<}^{O}_{H} \xrightarrow{MgO/ZnO} \underset{\text{3-гидроксибутаналь (альдоль)}}{CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}H}{-}CH_2{-}C{<}^{O}_{H}} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{бутен-2-аль (кротоновый альдегид)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}C{<}^{O}_{H}}$$

Третья стадия. Восстановление кротонового альдегида до кротилового спирта:

$$\underset{\text{кротоновый альдегид}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}C{<}^{O}_{H}} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{кротиловый спирт}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH}$$

Четвертая стадия. Дегидратация кротилового спирта:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

Карбонилирование спиртов. При взаимодействии спиртов с оксидом углерода(II) в присутствии кобальтовых катализаторов под давлением происходит внедрение молекулы CO по связи R—OH с образованием карбоновых кислот:

$$R{-}OH \xrightarrow{CO,\ HCo(CO)_4,\ p} R{-}C{<}^{O}_{OH}$$

Катализатором является тетракарбонилгидрид кобальта $HCo(CO)_4$, который, являясь сильнейшей кислотой, генерирует из спирта карбокатион. По-

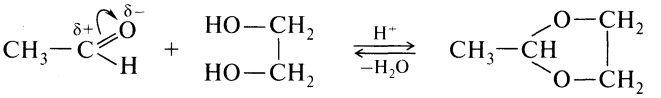
следний, взаимодействуя с оксидом углерода, образует кобальторганическое соединение, при гидролизе которого образуется карбоновая кислота:

$$R-\ddot{\underset{..}{O}}H + HCo(CO)_4 \rightleftharpoons \left[R-\overset{+}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right][Co(CO)_4]^- \rightleftharpoons \left[R^+ + :O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right][Co(CO)_4]^- \xrightarrow[-H_2O]{CO}$$

$$\longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_4 \xrightarrow{H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HCo(CO)_4$$

Реакция имеет промышленное значение.

Образование ацеталей. Альдегиды в кислой среде, взаимодействуя с α-гликолями, образуют циклические ацетали:



2-метил-1,3-диоксолан

Образование ацеталей является обратимой реакцией, поэтому ацетали легко гидролизуются в кислой среде. Реакция используется для защиты альдегидных групп.

Гомологизация спиртов. В общем случае гомологизацией называют реакцию, при которой химическое соединение превращается в соединение своего гомологического ряда путем введения новой метиленовой группы:

$$R-X \longrightarrow R-CH_2-X$$

Гомологизации можно подвергать спирты, а также сложные эфиры, кислоты, альдегиды и кетоны:

$$R-OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{кат} R-CH_2OH + H_2O$$

$$R-OH + CO + H_2 \xrightarrow{кат} R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O$$

Активные катализаторы гомологизации получают из соединений рутения и особенно кобальта. В качестве основного соединения кобальта, проявляющего каталитическую активность, является $Co_2(CO)_8$. Это соединение может образовываться из различных кобальтовых солей под давлением CO.

21.8. Отдельные представители. Применение

Метанол — бесцветная жидкость со слабым своеобразным запахом. В промышленности получают исключительно из CO и H_2 (синтез-газ):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO,\ ZnCr_2O_4,\ 250-300\ °C,\ 30\ МПа} CH_3OH$$

В настоящее время среди спиртов метанол играет очень важную роль. Еще более значимая роль в органическом синтезе ему принадлежит в будущем. Про-

мышленное производство метанола приблизилось к 20 млн т в год. Традиционные направления использования метанола приведены на схеме 21.2, перспективные — на схеме 21.3.

Схема 21.2. **Применение метанола**

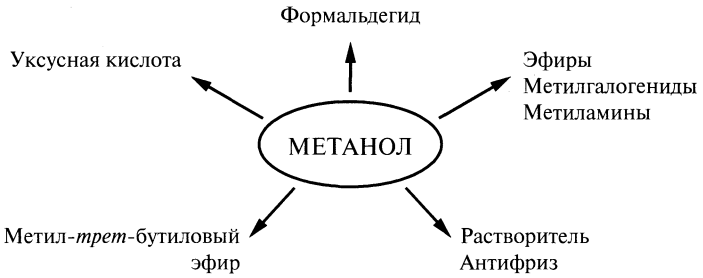
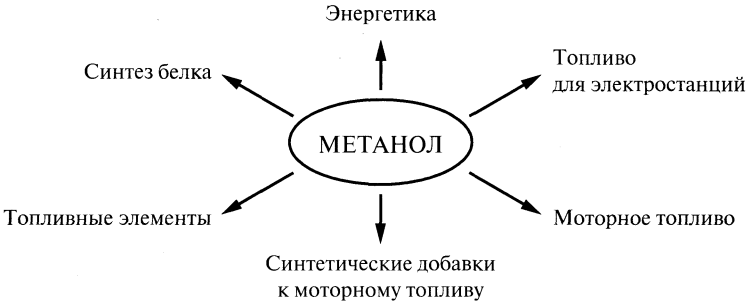


Схема 21.3. **Использование метанола в будущем**



В дополнение к традиционным областям потребления очень значительными могут стать в недалеком будущем потребности в новых областях — с уклоном на его энергетическое потребление.

Большой интерес к метанолу объясняется тем, что он может быть получен из любого углеродсодержащего сырья, которое можно превратить в смесь $CO + H_2$.

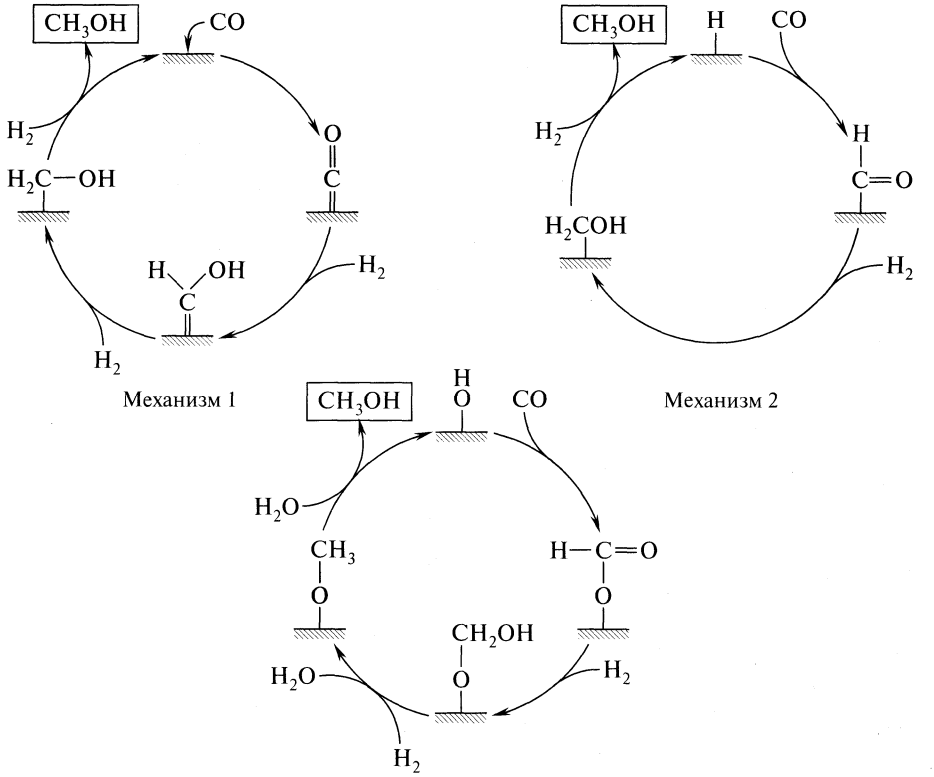
В настоящее время промышленный синтез метанола базируется на гетерогенном катализе. На схеме 21.4 представлены некоторые детали возможных механизмов синтеза метанола из $CO + H_2$.

Механизм 1 представляет широко принятый механизм, основанный на последовательном гидрировании хемсорбированного CO. Он напоминает механизм реакции Фишера—Тропша.

В механизме 2 отдается предпочтение внедрению CO в связь металл—гидрид с образованием формильного интермедиата.

Механизм 3 предполагает наличие на поверхности катализатора гидроксила, который с CO дает формиат, последующие гидрирование и дегидратацию которого проводят через метилат к метанолу.

Схема 21.4. **Предполагаемые механизмы синтеза метанола из CO и H_2**



Метанол — сильный яд. Длительное вдыхание его паров вызывает снижение зрения, нарушения в работе сердца, потерю сознания, а прием внутрь даже небольших количеств приводит к слепоте и смерти.

Этанол производят в громадных количествах путем гидратации этилена: при температуре порядка 300 °C на этилен действуют избытком пара, в качестве катализатора используют фосфорную кислоту:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4,\ 300\ ^\circ C,\ 8\ МПа} CH_3CH_2OH$$

Большие количества этанола получают из продуктов гидролиза древесины с последующим их сбраживанием (гидролизный спирт).

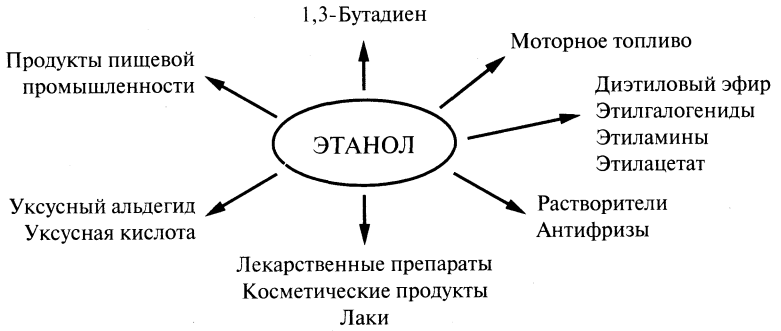
Выпускаемый промышленностью спирт-ректификат имеет температуру кипения 78,15 °C и является азеотронной смесью, содержащей 95,57% спирта и 4,43% воды. Безводный (абсолютный) этанол кипит при 78,39 °C и не может быть получен простой перегонкой. В лаборатории обезвоживание спирта производят при нагревании с легкогидролизующимися веществами, такими как CaO или $CuSO_4$ (безводный). При этом получается 99,5%-й этанол. Для

получения 99,95%-го спирта используют метод азеотропной отгонки с бензолом.

Этанол образует азеотропные смеси со многими органическими соединениями, в частности с этилацетатом, тетрахлорметаном, хлороформом, бутаноном-2.

Этанол широко применяется в различных отраслях промышленности (схема 21.5) как сырье для получения ацетальдегида, хлороформа, диэтилового эфира, синтетического каучука и других органических веществ, в фармации — для приготовления настоек и экстрактов, в медицине — как антисептическое средство.

Схема 21.5. **Применение этанола**



В связи с уменьшением мирового запаса нефти и ростом ее использования в качестве моторного топлива актуальным становится вопрос о применении этанола в качестве моторного топлива и о получении этанола из другого сырья, например из метанола и CO:

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{кат}} CH_3CH_2OH + H_2O$$

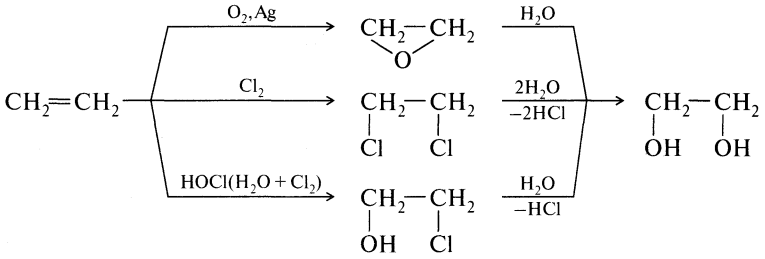
Изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты получают в промышленности путем гидратации соответствующих алкенов. Широко используются в качестве растворителей и как исходные соединения в органическом синтезе.

Хлоральгидрат является гидратной формой трихлоруксусного альдегида, т. пл. 57 °C, т. кип. 96,3 °C (разл). Используется в медицинской практике как седативное (от лат. *sedare* — успокаивать) и средней силы гипнотическое средство.

Этиленгликоль — вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус, т. кип. 198 °C. В любых соотношениях смешивается с водой, снижая температуру ее замерзания: 60%-й раствор этиленгликоля в воде замерзает при температуре –49 °C. На этом свойстве основано приготовление *антифриза.*

Азотнокислый эфир этиленгликоля — динитрат этиленгликоля — одно из сильнейших взрывчатых веществ.

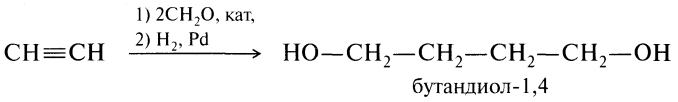
В промышленности этиленгликоль получают из этилена:



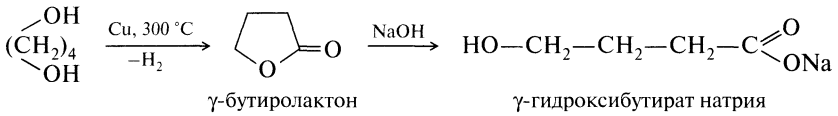
Этиленгликоль широко применяется для производства полиэфиров и полиуретанов. Полиэфиры используются для изготовления лаков, красок, в производстве пластмасс и синтетических волокон (лавсан); полиуретаны — для получения клеев, лаков, синтетического волокна, синтетического каучука и т. д.

Значительное количество этиленгликоля расходуется для получения *диэтиленгликоля* (растворитель для текстильной промышленности), 1,4-диоксана.

Бутандиол-1,4 — жидкость с т. пл. 20 °С, т. кип. 229 °С. В промышленности его получают по реакции Реппе:



Бутандиол-1,4 применяют для получения γ-гидроксибутирата натрия, используемого в медицинской практике для вводного и базисного наркозов:



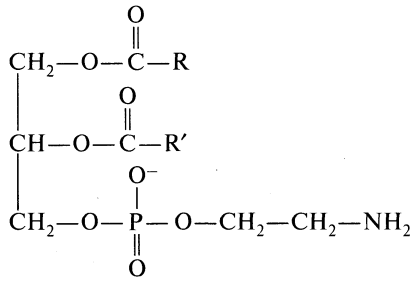
21.9. Глицерин

Глицерин (пропантриол-1,2,3) в составе липидов находится в большинстве растительных и животных жиров и масел в форме триацилглицерина — сложного эфира молекулы глицерина и трех молекул карбоновой кислоты. Если триацилглицерин при комнатной температуре представляет собой твердое вещество, его называют *жиром*, и *маслом*, если он — жидкость.

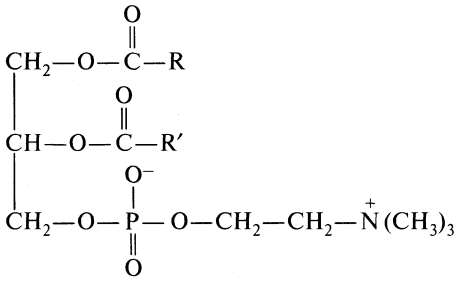
Карбоновые кислоты, которые входят в состав жиров и масел, насчитывают от 3 до 18 атомов углерода в цепи. Начиная с C_6-кислот, число этих атомов бывает, как правило, четным.

Триацилглицерины выполняют в организме несколько биохимических функций: источника энергии и «строительного материала» клеток. Если организм получает больше пищи, чем требуется для жизнедеятельности, то избыток превращается в жир и хранится в организме до тех пор, пока не потребуется для его жизнеобеспечения. Соединения, близкие к жирам, играют важную роль в формировании и поддержании структуры клеточной мембраны. В этих триацилглицеринах один гидроксил этерифицирован замещенной фосфорной

кислотой. Два важнейших фосфатида — *кефалин* (клетка мозга) и *лецитин* (клетки яйца, печени) содержат остатки аминоэтанола $HOCH_2CH_2NH_2$ и его триметиламмониевой соли $HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ (холин):

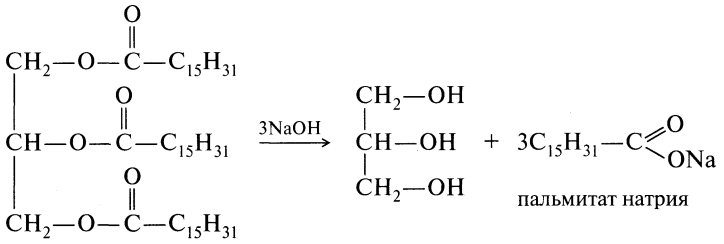


кефалин



лецитин

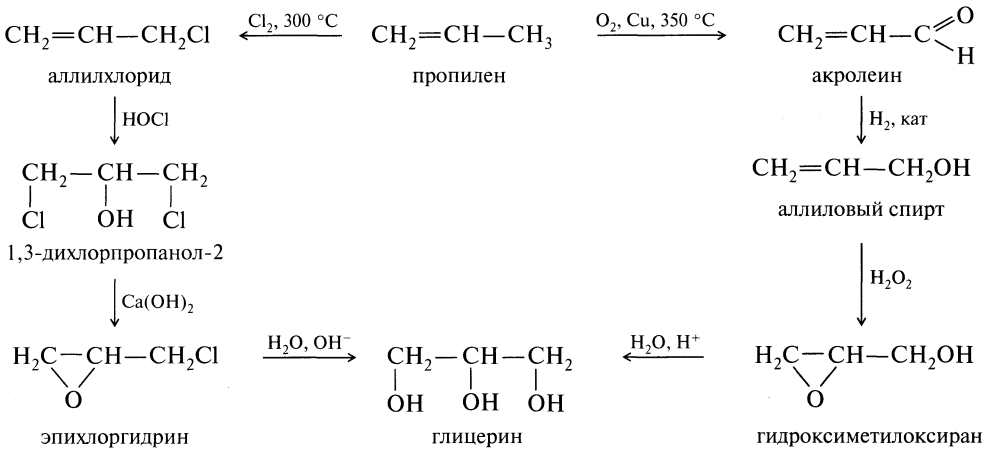
Способы получения. Глицерин впервые был выделен при омылении жиров (К. Шееле, 1779). Гидролиз жиров на примере трипальмитата глицерина можно представить так:



трипальмитат глицерина глицерин пальмитат натрия

При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот — мыла, поэтому гидролиз сложных эфиров при действии щелочей называется *омылением*.

В настоящее время глицерин получают синтетическими способами из пропилена, используя два метода синтеза:



аллилхлорид пропилен акролеин

1,3-дихлорпропанол-2 аллиловый спирт

эпихлоргидрин глицерин гидроксиметилоксиран

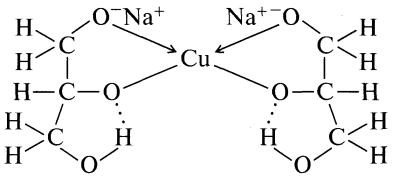
Физические свойства. Глицерин — бесцветная высоковязкая жидкость сладковатого вкуса, т. пл. 20 °С, т. кип. 290 °С, плотность 1,26 г/см^3. Гигроскопичен, поглощает до 40% (по массе) воды. Смешивается с водой и этанолом в любых соотношениях. Нерастворим в диэтиловом эфире, хлороформе.

Химические свойства. Глицерин вступает во все реакции, характерные для спиртов. Вместе с тем присутствие трех рядом стоящих гидроксильных групп и их взаимное влияние определяют его реакционную способность. Как и в этиленгликоле, в глицерине последовательное участие каждой гидроксильной группы в реакциях с различными реагентами приводит к последовательному перераспределению электронной плотности в молекуле, что, по-существу, приводит к заметному изменению его реакционной способности на каждой стадии.

Кислотно-основные свойства. Глицерин — самая сильная кислота и, соответственно, самое слабое основание по сравнению с одно- и двухатомными спиртами.

Из трех гидроксильных групп, присутствующих в молекуле глицерина, самой кислой является, очевидно, вторичная, так как она в наибольшей степени подвержена электроноакцепторному влиянию соседних гидроксильных групп. Показатель pK_a глицерина равен 13,5. Водородные атомы гидроксильных групп в глицерине замещаются на металл при действии не только щелочных металлов, но и гидроксидов железа, меди, кальция, бария и др. Полученные при этом соединения называются *глицератами.*

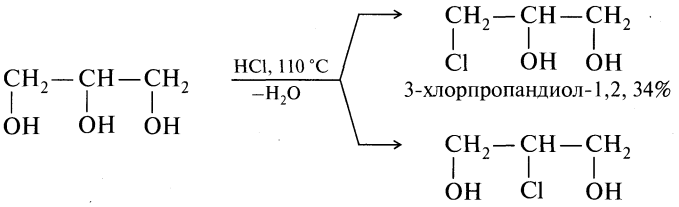
Глицераты цветных и тяжелых металлов (M^{2+}, M^{3+} и M^{4+}) образуются в щелочной среде в виде хелатных комплексов:



глицерат меди

Глицерат меди, имеющий ярко-синюю окраску, используется в аналитических целях для обнаружения глицерина.

Образование галогенгидринов. При взаимодействии глицерина с галогеноводородами — HCl и HBr образуются моно- и дигалогенгидрины. Так, при эквимолярном соотношении глицерина и HCl образуется смесь двух изомеров, причем продукт замещения вторичного гидроксила преобладает:

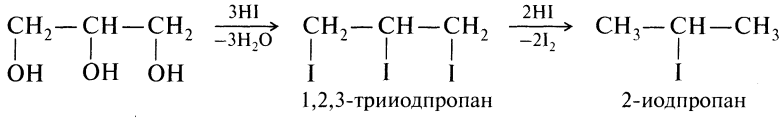


3-хлорпропандиол-1,2, 34%

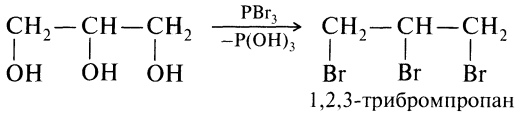
2-хлорпропандиол-1,3, 66%

Дальнейшее проведение этой реакции приводит к получению 1,3-дихлорпропанола-2 и 2,3-дихлорпропанола-1.

Иодоводород замещает все гидроксильные группы глицерина, однако образующийся при этом трииодпропан восстанавливается иодоводородной кислотой в изопропилиодид:

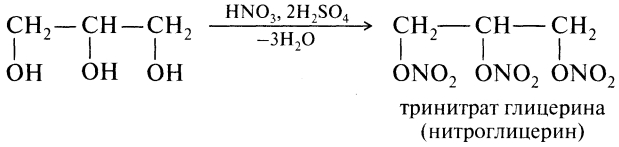


Галогениды фосфора замещают все три гидроксила:

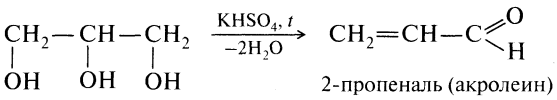


Этерификация. При взаимодействии глицерина с органическими и неорганическими кислотами в зависимости от условий образуются полные и неполные сложные эфиры. Высокие температуры и избыток кислоты благоприятствуют образованию полного эфира. Практическое значение имеют реакции глицерина с дикарбоновыми кислотами, например с фталевой кислотой, приводящей к образованию *полиэфиров*.

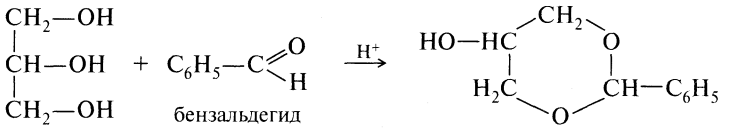
При обработке глицерина серно-азотной смесью образуется тринитрат глицерина (нитроглицерин):



Дегидратация. При нагревании с гидросульфатом калия глицерин дегидратируется с образованием акролеина:



Образование ацеталей. При реакции с бензальдегидом образуется не пяти-, а шестичленный циклический ацеталь, т. е. реакция образования ацеталя проходит с участием первичных гидроксильных групп глицерина:



Окисление. Как и этиленгликоль, глицерин при окислении образует большое разнообразие продуктов:

Применение. Глицерин и его производные находят широкое применение в различных областях. В химической промышленности он в больших количествах расходуется для получения взрывчатых веществ и полиэфиров; в пищевой промышленности — для изготовления кондитерских изделий, ликеров, прохладительных напитков; в текстильной и полиграфической — печатных красок (добавки против быстрого высыхания); в фармацевтической — для производства лекарственных препаратов.

Нитроглицерин — бесцветная маслянистая жидкость, $d_4^{20} = 1{,}6$ г/см^3. Имеет сладковатый жгучий вкус. Мало растворим в воде. Растворяется в спирте, эфире. Кристаллизуется в двух формах с т. пл. 2,9 и 13,2 °С.

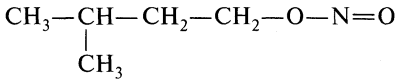
Нитроглицерин — одно из самых мощных взрывчатых веществ, теплота взрыва 6,276 кДж/г (в 1,5 раза больше, чем у тринитротолуола — тротила). Нитроглицерин способен взрываться при очень слабом ударе и является одним из самых опасных в обращении взрывчатых веществ. При разложении 1 кг нитроглицерина образуется 713 л газообразных продуктов:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ ONO_2 \end{array}\!\!-\!\!\begin{array}{c} CH \\ | \\ ONO_2 \end{array}\!\!-\!\!\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ ONO_2 \end{array} \longrightarrow 3CO_2 + {}^5/_2H_2O + {}^1/_2O_2 + {}^3/_2N_2$$

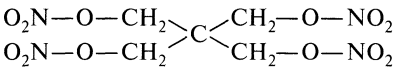
А. Нобель в 1866 г. открыл, что при пропитке нитроглицерином кизельгура (диатомовая земля) получается продукт, который сохраняет взрывчатые свойства, но менее чувствителен к удару. Продукт получил название *динамит*.

В 1875 г. А. Нобель сделал не менее важное открытие: способность нитрата целлюлозы набухать в нитроглицерине, образуя устойчивую желатинообразную массу, обладающую мощными взрывчатыми свойствами. При различном соотношении нитроглицерина и нитрата целлюлозы образуются продукты, сгорающие с различными скоростями. Обычный бездымный порох содержит ~30% нитроглицерина, ~65% нитрата целлюлозы и ~5% различных добавок, улучшающих свойства пороха.

Нитроглицерин известен как прекрасный быстродействующий *спазмолитик* (коронарорасширяющее средство). Аналогичным эффектом обладают и другие эфиры азотной и азотистой кислот:



изоамилнитрит



нитрат тетрагидроксиметилметана (эринит)

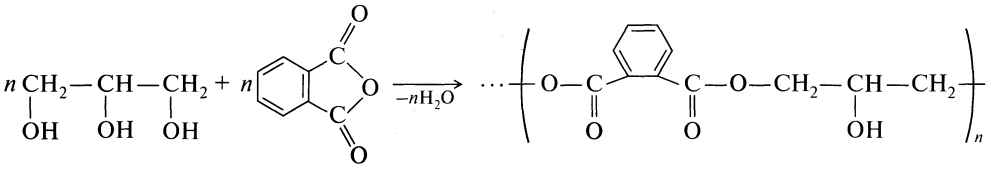
Установлено, что нитроэфиры являются протолекарствами, которые легко превращаются в организме в нитрат-анионы, восстанавливаемые затем гемоглобином крови и железосодержащими ферментами в монооксид азота NO:

$$\text{Нитроглицерин} \longrightarrow NO_3^-$$

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow N{=}O + 3Fe^{3+} + 2H_2O$$

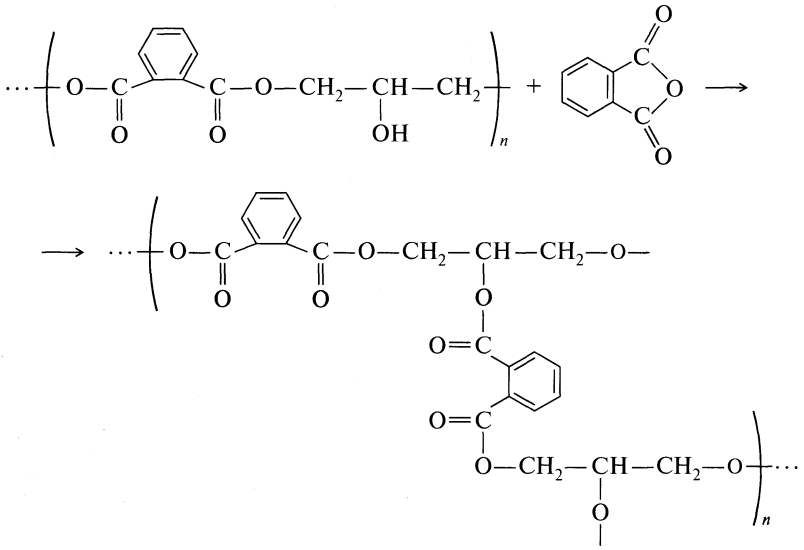
Монооксид азота оказывает лечебное действие, расслабляя гладкие мышцы сосудов, снижая кровяное давление и снимая ишемические боли сердца.

Значительное количество глицерина расходуется для производства полиэфирных смол, простейшая из которых — *глифталевая.* Ее получают конденсацией глицерина с фталевым ангидридом. Сначала при взаимодействии эквимолярных количеств фталевого ангидрида и глицерина вступают в реакцию более реакционноспособные первичные гидроксильные группы глицерина и образуется *линейный полиглицерофталат*:



глицерин фталевый ангидрид линейный полиглицерофталат

При дальнейшем нагревании в присутствии избыточного количества фталевого ангидрида образуется полиэфир *пространственного* строения:



разветвленный полиглицерофталат

Образующийся полимер с поперечными связями называется *алкидной смолой* (смола — полимер, который можно формовать).

Глифталевые полимеры широко применяются для производства лаков различного назначения, в электротехнике — для производства электроизоляционных приборов.

Полиуретаны образуются при взаимодействии полифункциональных изоцианатов с глицерином. Они находят широкое применение, в частности для получения разнообразных *пенопластов*.

Образование пенопластов основано на реакции дикарбоксилирования карбаминовых кислот, которые образуются при взаимодействии изоцианатов с водой:

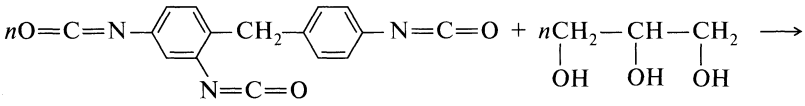
$$R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH \xrightarrow[-CO_2]{} R{-}NH_2$$

изоцианат — R-замещенная карбаминовая кислота — амин

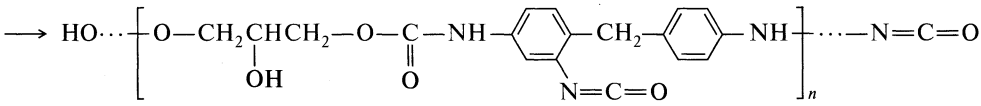
Образовавшийся на этой стадии амин легко взаимодействует с другой молекулой изоцианата с образованием карбамидных —NH—CO—NH-группировок:

$$R{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{R{-}NH_2} R{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}R$$

изоцианат — дизамещенный карбамид



2,4,4′-дифенилметантриизоцианат — глицерин



концевая группа — полиуретан — концевая группа

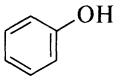
Если образовавшийся на этой стадии полимер, имеющий концевые и непрореагировавшие изоцианатные группы, обработать водой, то выделяющийся при разложении карбаматных группировок CO_2 будет вспенивать материал в процессе его полимеризации. Полученный пенопласт может быть или твердым, или эластичным. Его физическое состояние зависит от природы многоатомного спирта и изоцианата.

ГЛАВА 22
ОДНО- И МНОГОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

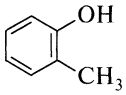
22.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Фенолы — производные ароматических углеводородов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, связанных с углеродным атомом ароматического кольца.

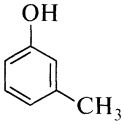
Названия фенолов образуют от названий соответствующих аренов, а наличие гидроксильной группы обозначают суффиксом ***-ол***. Нумерацию начинают от углеродного атома при гидроксильной группе. Многие фенолы сохраняют тривиальные названия (выделены полужирным шрифтом):



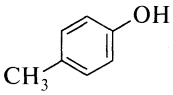
фенол
(гидроксибензол)



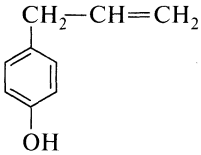
***о*-крезол**



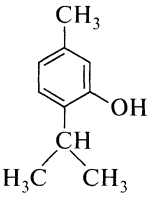
***м*-крезол**
(*о*-, *м*-, *п*-метилгидроксибензолы)



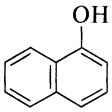
***п*-крезол**



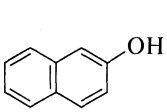
хавикол
(*п*-аллилфенол)



тимол
(2-изопропил-5-метилфенол)



α-нафтол
(1-нафтол)

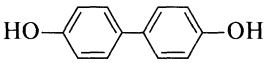


β-нафтол
(2-нафтол)

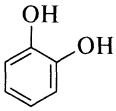
Иногда в сложных соединениях наличие гидроксильной группы обозначают префиксом ***гидрокси-***. Соли фенолов называются *фенолятами* или *феноксидами*; последний термин по правилам IUPAC более предпочтителен.

Названия многоатомных фенолов образуют по общим правилам. Простейшие соединения обычно имеют тривиальные (пирокатехин, резорцин, гидрохинон и др.), а не систематические названия. Например:

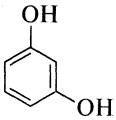
- двухатомные фенолы:



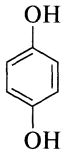
дифенил-4,4′-диол



пирокатехин
(1,2-дигидроксибензол)

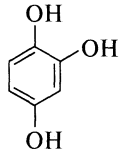


резорцин
(1,3-дигидроксибензол)

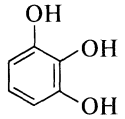


гидрохинон
(1,4-дигидроксибензол)

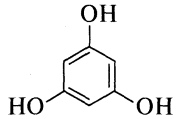
- трехатомные фенолы:



гидроксигидрохинон
(1,2,4-тригидроксибензол)

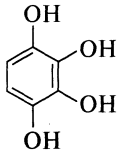


пирогаллол
(1,2,3-тригидроксибензол)

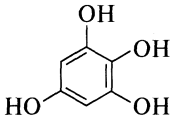


флороглюцин
(1,3,5-тригидроксибензол)

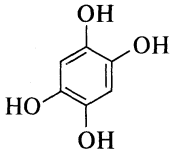
- полигидроксибензолы:



1,2,3,4-тетрагидроксибензол



1,2,3,5-тетрагидроксибензол



1,2,4,5-тетрагидроксибензол

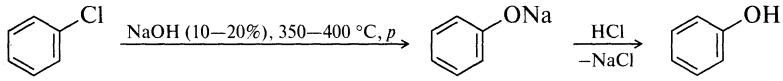
Известны и другие полигидроксибензолы, вплоть до гексагидроксибензола.

22.2. Способы получения

Впервые неочищенный фенол был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г. Ф. Рунге и назван «карболовой кислотой». В том же источнике были найдены значительные количества *орто*-, *мета*-, *пара*-крезолов. В настоящее время из каменноугольной смолы выделяют сравнительно немного фенолов. Основная часть получается синтетически.

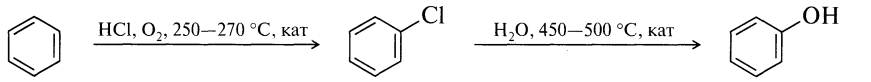
Выделение из продуктов коксования каменного угля. При пиролизе каменного угля образуются три группы веществ: твердые — кокс, газообразные — коксовый газ, жидкие — каменноугольная смола. Каменноугольную смолу, содержащую в своем составе несколько сот органических соединений различных классов, разделяют на несколько фракций. Одной из фракций является так называемое *карболовое масло* (т. кип. 170—220 °С). Эта фракция содержит до 40% фенола и его гомологов, которые отделяют от остальных продуктов экстракцией водным раствором гидроксида натрия. Растворимые феноляты натрия высаживают из водного раствора диоксидом углерода и разделяют на отдельные компоненты фракционированием. Смесь крезолов с близкими температурами кипения не разделяется и под названием *трикрезол* применяется в качестве дезинфицирующего средства.

Замещение галогена в арилгалогенидах. Это важный промышленный метод получения фенола. В непрерывном процессе, разработанном фирмой «Дау», хлорбензол гидролизуют 10—20%-м раствором гидроксида натрия при 350—400 °С под давлением. Реакция получила название *Дау-процесс*:



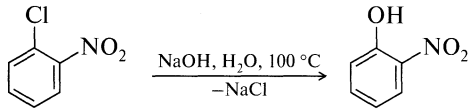
хлорбензол фенолят натрия фенол, 93%

В сходном методе Ф. Рашига фенол получают путем пропускания бензола, воздуха и хлороводорода через катализатор, состоящий из алюминия, меди и гидроксида железа при высокой температуре. При этом протекает двухстадийная реакция, включающая образование хлорбензола и его гидролиз:



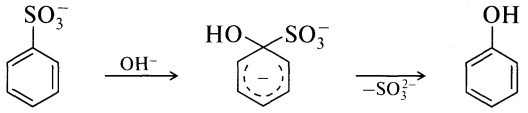
фенол, 85—95%

Арилгалогениды с электроноакцепторными группами в *орто*- или *пара*-положении (главным образом NO_2) относительно легко реагируют с гидроксид- или алкоксид-ионами с образованием фенолов или их эфиров:



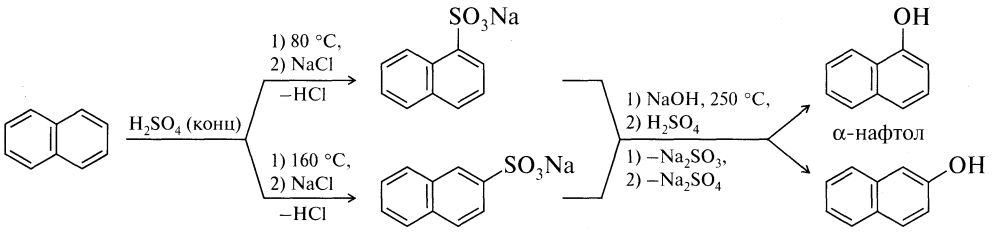
о-нитрохлорбензол *о*-нитрофенол, 95%

Щелочное плавление солей ароматических сульфоновых кислот. Сплавление арилсульфоновой кислоты со щелочью при температуре около 300 °C с хорошим выходом дает соответствующий фенол. Эта реакция представляет собой простой случай нуклеофильного ароматического замещения:



фенол, 85%

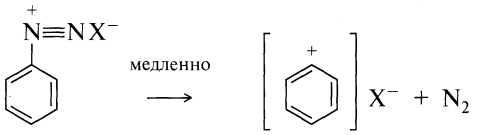
Примером практического использования этой реакции может служить синтез α- и β-нафтола из нафталина. Образующуюся при сульфировании нафталина концентрированной серной кислотой нафталинсульфокислоту переводят в соль, которую сплавляют со щелочью. При подкислении минеральной кислотой выделяется α- или β-нафтол с выходом 90%:



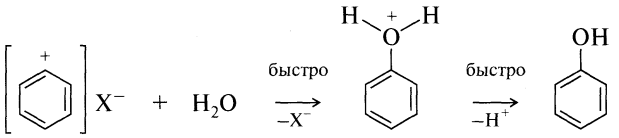
Замещение диазогруппы. Гидролиз солей арилдиазония в водном растворе серной кислоты рассматривается как редкий пример S_N1-реакции с участием арил-катиона.

Механизм реакции. Гидролиз арилдиазониевых солей S_N1 (Ar) протекает в две стадии.

Первая стадия. Образование фенил-катиона:

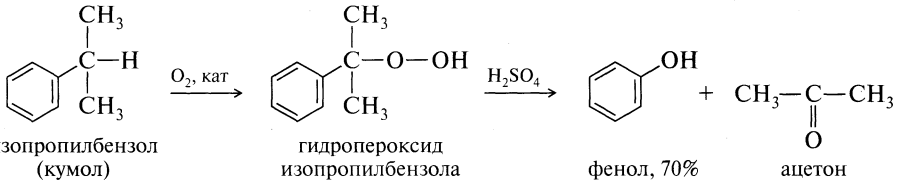


Вторая стадия. Взаимодействие фенил-катиона с нуклеофилом:



Выходы фенолов при разложении солей диазония обычно невысоки (50—60%). Этим способом фенолы получают в тех случаях, когда необходимо синтезировать строго определенный изомер фенола или когда его невозможно получить другим способом.

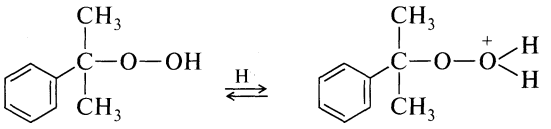
Разложение гидропероксидов. В 1942 г. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов и Р. Ю. Удрис обнаружили, что при расщеплении гидропероксида кумола в присутствии серной кислоты образуются фенол и ацетон:



Исходное соединение — кумол получают алкилированием бензола пропиленом с использованием цеолитного катализатора. Окисление кумола проводят кислородом воздуха в присутствии солей кобальта. Узловой стадией в этом способе получения фенола является расщепление гидропероксида. Процесс проводится с использованием кислотных катализаторов (гетерополикислоты, сульфокатиониты и т. п.).

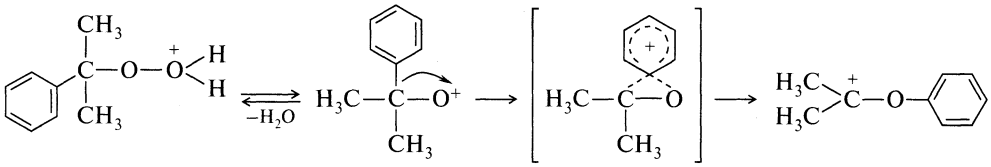
Механизм реакции и реакционная способность. Реакция расщепления гидропероксида кумола протекает по ионному механизму и включает следующие стадии.

Первая стадия. Образование пероксониевого катиона (1):



пероксониевый катион кумилгидропероксида (1)

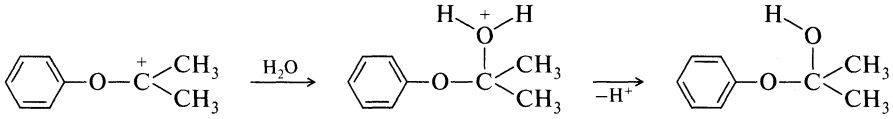
Вторая стадия. Отщепление от пероксониевого катиона воды и образование алкоксениевого катиона (2) с последующей его перегруппировкой с образованием карбокатиона (3):



(1) 2-фенил-2-пропил-оксениевый катион (2) двухэлектронное трехцентровое переходное состояние (3) 2-фенокси-2-пропил-катион (4)

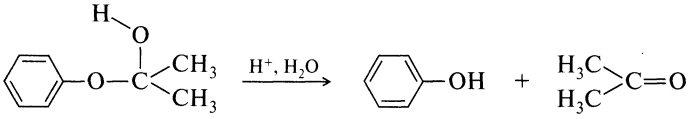
Образование электронодефицитного атома кислорода на этой стадии процесса инициирует миграцию фенильного (но не метильного) радикала.

Третья стадия. Присоединение воды к катиону (4) с образованием полукеталя (5):



(4) 2-гидрокси-2-феноксипропан (5)

Четвертая стадия. Кислотное расщепление полукеталя (5) с образованием конечных продуктов реакции:



Существуют два экспериментальных факта, подтверждающих механизм реакции.

1. Образование свободного катиона оксения (2) не происходит, если реакцию проводить в $H_2{}^{18}O$ и прервать до завершения, то ^{18}O в регенерированном гидропероксиде не обнаруживается, следовательно, превращение катиона (1) в (4) происходит синхронно с отщеплением воды.

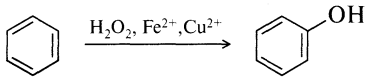
2. Промежуточный катион (4) был выделен в суперкислых растворах при низких температурах, и его структура была доказана методом ЯМР-спектроскопии.

Реакция Сергеева—Кружалова—Удриса используется в промышленности для получения фенола и его гомологов (*кумольный способ*). Продукты образуются практически с количественным выходом. В аналогичную реакцию вступают углеводороды типа $C_6H_5—CH(CH_3)R$, где $R = C_2H_5$, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9.

Для замещенных в ядре гидропероксидов кумола найдена большая реакционная константа ($\rho = -4{,}57$), причем корреляция осуществляется электрофильными константами Брауна σ^+. Поскольку фенильный радикал электро-

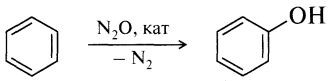
ноизолирован от реакционного центра, этот результат можно объяснить только образованием в стадии, определяющей скорость реакции (вторая стадия), двухэлектронного трехцентрового переходного состояния (3). Таким образом, наличие электронодонорных заместителей в мигрирующей группе увеличивает скорость реакции и усиливает способность такой группы к миграции по сравнению с ее незамещенным аналогом.

Реакции прямого гидроксилирования. Свободнорадикальное гидроксилирование ароматических соединений представляет большой интерес в связи с биологическими процессами гидроксилирования; множество реагентов было использовано для имитации действия многофункциональных оксидаз. В этих методах обычно используют пероксид водорода с катализатором на основе переходного металла, например ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) — *реагент Фентона*. Однако выход конечного продукта не превышает 60%:



фенол

Для получения фенола в настоящее время исследуются реакции каталитического окисления бензола оксидом азота:



В качестве катализаторов используются оксиды V, Mo, W.

22.3. Физические свойства

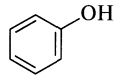
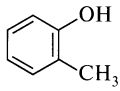
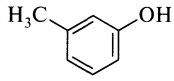
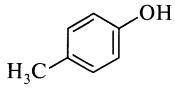
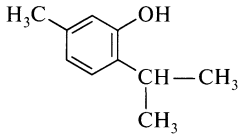
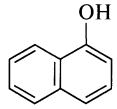
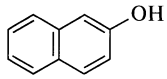
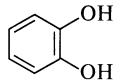
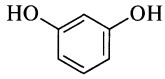
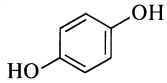
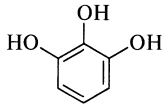
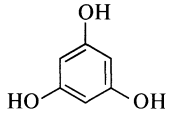
Фенол и его низшие гомологи являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами с очень своеобразным, сильным и устойчивым запахом («карболовый» запах). При хранении на воздухе быстро окисляются.

Фенолы являются полярными соединениями, их дипольные моменты составляют 1,5—1,6 D.

Двух- и трехатомные фенолы — твердые вещества с высокими температурами плавления, без запаха. Фенол и его гомологи умеренно растворимы в воде. Многоатомные фенолы — несколько лучше. Фенолы хорошо растворимы в эфире, бензоле и других органических растворителях. В табл. 22.1 приведены физические свойства некоторых фенолов.

В табл. 22.2 приведены для сравнения физические свойства двух соединений — родоначальников двух классов гидроксилсодержащих соединений: циклических спиртов и фенолов. При этом следует обратить внимание на такие показатели, как кислотность (pK_a) и значения дипольных моментов, которые определяются влиянием электронных эффектов в этих соединениях.

Таблица 22.1. **Физические свойства фенолов**

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	pK_a^*
Одноатомные				
Фенол		41	182	10,0
о-Крезол		31	191	10,29
м-Крезол		12	202	10,09
п-Крезол		35	202	10,26
2-Изопропил-5-метилфенол (тимол)		50	233	10,49
Нафтол-1 (α-нафтол)		96	278	9,39
Нафтол-2 (β-нафтол)		122	285	9,63
Многоатомные				
Пирокатехин		105	245	9,4
Резорцин		110	281	9,2
Гидрохинон		174	285	9,9
Пирогаллол		133	309	7,0
Флороглюцин		223	Возг	

* Для многоатомных фенолов pK_{a1}.

Таблица 22.2. **Физические свойства фенола и циклогексанола**

Свойства	Фенол	Циклогексанол
Т. пл., °С	41	25
Т. кип., °С	182	161
Растворимость, H_2O г/100 г	9,3	4,3
pK_a	10,0	>16
Дипольный момент, D	1,32(ц)	1,82(д)
Показатель преломления (n_D^{20})	1,5509	1,4641

В среде: ц — циклогексан; д — диоксан.

22.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. π-Электронная система фенола легче возбуждается, чем система бензола, что выражается в сдвиге максимумов поглощения в сторону более длинных волн, т. е. меньших энергий (батохромный сдвиг) (табл. 22.3). Еще больший батохромный сдвиг и увеличение интенсивности полос поглощения в спектре фенола отличается в щелочной среде. Это свидетельствует о большем вкладе в сопряжение анионного атома кислорода феноксид-иона.

Таблица 22.3. **Характерное поглощение в электронных спектрах бензола и фенола в растворах гексана**

Соединение	λ_{max}, нм	lg ε_{max}
Бензол	~200 254 (центр тонкой структуры)	3,87 2,31
Фенол	210 270 (центр тонкой структуры)	3,79 3,16
Фенолят-анион	235 287	3,97 3,41

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах характерно поглощение ОН-группы в интервале 3600—3200 $см^{-1}$ и полосы ароматического кольца 1600—1500 $см^{-1}$ (рис. 22.1).

ЯМР-спектроскопия. В спектре ПМР сигнал протона гидроксильной группы фенола (рис. 22.2) наблюдается при 5,35 м. д. (раствор в $CDCl_3$). Протоны бензольного кольца фенолов неэквивалентны, химические сдвиги лежат в области 6,6—8,0 м. д.

ЯМР ^{13}C-спектроскопия фенолов позволяет четко идентифицировать все атомы углерода бензольного кольца и характер заместителя. Наибольшее смещение наблюдается у атома углерода, непосредственно связанного с кислородом гидроксила (рис. 22.3).

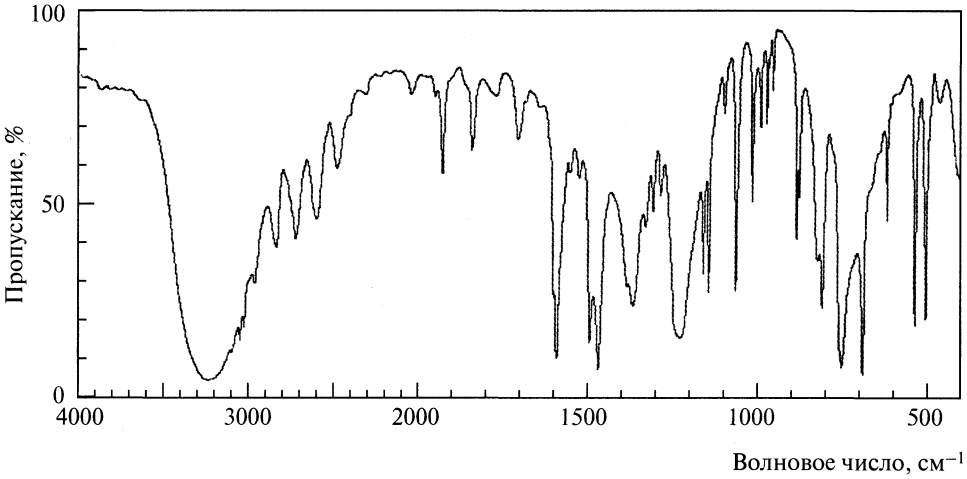


Рис. 22.1. ИК-спектр фенола

Масс-спектрометрия. В молекулярных ионах, содержащих гетероатомную группу OH, положительный заряд в значительной мере делокализован по ароматической системе связей, вследствие чего интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектре таких соединений достигает 100%. Склонность к образованию $[M+H]^+$ отсутствует. Пик $[M-1]^+$ слабый.

Образующиеся молекулярные катион-радикалы алкилфенолов характеризуются также интенсивными пиками и очень полезны для установления принадлежности образца к изомерным соединениям.

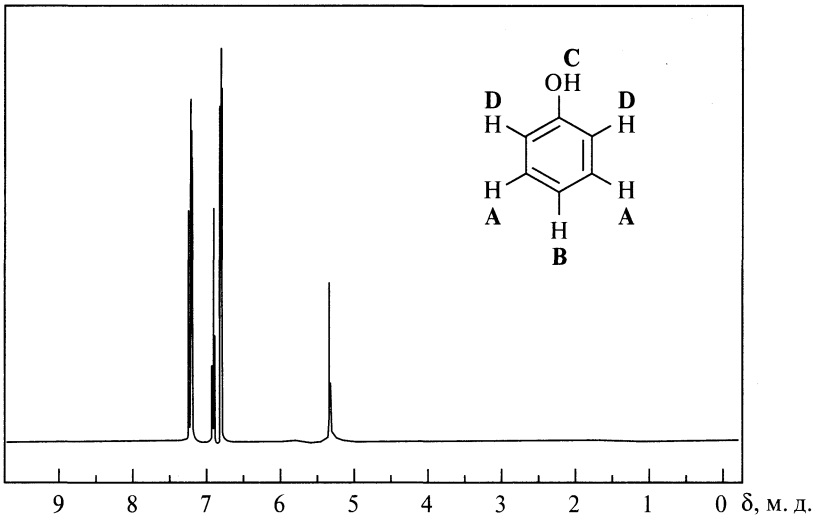


Рис. 22.2. ПМР-спектр фенола:
A — 7,24 м. д.; **B** — 6,93 м. д.; **C** — 6,84 м. д.; **D** — 5,35 м. д.

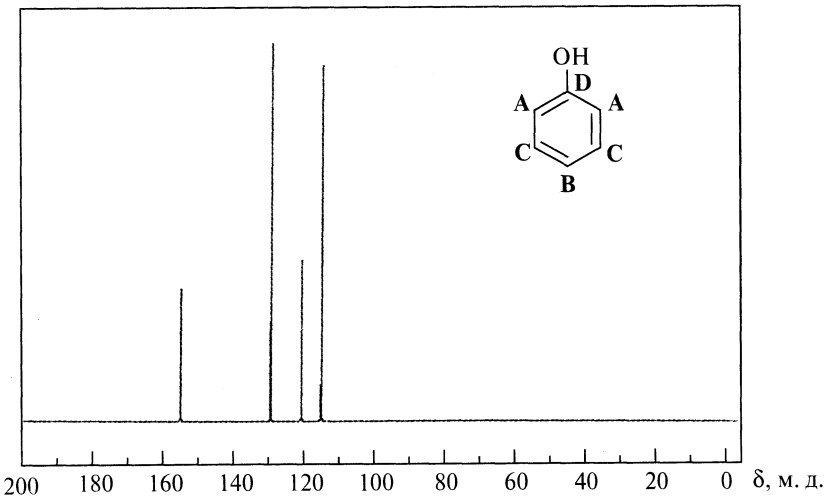
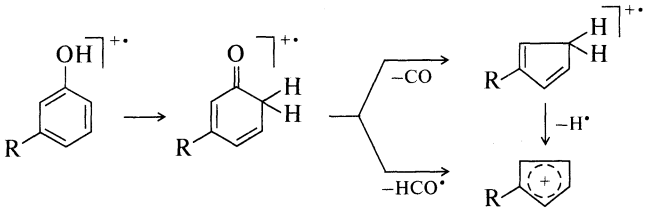


Рис. 22.3. ЯМР ^{13}C-спектр фенола:
A — 115,48 м. д.; **B** — 121,09 м. д.; **C** — 129,79 м. д.; **D** — 155,02 м. д.

Специфический «фенольный» распад заключается в элиминировании из $M^{+\bullet}$ частиц CO и $HCO^{\bullet}$. Вероятно, в газовой фазе часть молекулярных ионов благодаря кето-енольной таутомерии имеет форму кетона:



В производных с более длинной алкильной цепью в процессах фрагментации преобладают бензильный распад и элиминирование алкена (перегруппировка Мак-Лафферти). Затем фрагменты теряют CO (Δm 28).

Для *о*- и *п*-алкилфенолов с достаточной для протекания перегруппировки Мак-Лафферти длиной заместителя предпочтительным оказывается бензильный разрыв, а для *мета*-изомеров — перегруппировочный процесс. Для *орто*-замещенных фенолов можно также отметить процесс, обусловленный *орто*-эффектом. Он связан с элиминированием молекулы воды. Интенсивность пика $[M—H_2O]^{+\bullet}$ невелика, но позволяет отличить *орто*-алкилфенол от его *мета*- и *пара*-изомеров.

Если в ароматическом ядре присутствует одновременно несколько гидроксильных групп, то фрагментация протекает по направлениям, обеспечивающим образование наиболее стабильных сопряженных ионов, в которых положительный заряд делокализован по возможно большему числу кратных связей.

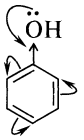
Фрагменты ароматических углеводородов C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51—53, 63—65, 75—77, ...). Обычно присутствует незначительный пик m/z 55 (C_3H_3O). Преобладают пики в области высоких масс.

В спектрах резорцина и гидрохинона фрагменты $(M-28)^+$ и $(M-29)^+$ имеют несколько большую интенсивность, а фрагменты $(M-18)^+$ (потеря воды) — меньшую интенсивность, чем соответствующие фрагменты в масс-спектре пирокатехина. Ион $(M-28)^+$ (потеря CO) имеет высокую интенсивность.

22.5. Электронное и пространственное строение

Атом кислорода OH-группы фенолов имеет, очевидно, такое же электронное состояние (гибридное σ-электронное состояние), как в спиртах и в воде. Однако в фенолах существенно сложнее электронное состояние химической связи C—OH. Атом кислорода не только оказывает сильное индуктивное влияние на ароматическое кольцо ($-I$-эффект), но и за счет свободной пары электронов вступает в p,π-сопряжение с электронами ароматического кольца ($+M$-эффект). Причем потеря электронной плотности на атоме кислорода намного больше, чем ее пополнение за счет $-I$-эффекта, т. е. $+M$-эффект $\gg -I$-эффекта.

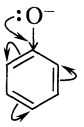
Количественным отражением соотношения между отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным эффектом служит σ-константа Гаммета. Наибольшее влияние $+M$-эффект оказывает на *о*- и *п*-положения бензольного кольца, что определяет *о*- и *п*-ориентацию в реакциях электрофильного замещения:



$-I$ $+M$

$\sigma_{м-} = +0{,}127$
$\sigma_{п-} = -0{,}37$

Еще в большей степени электронодонорный эффект проявляется в феноксид-анионе, когда и индуктивный, и мезомерный эффекты направлены на бензольное кольцо:



$+I$ $+M$

$\sigma_{м-} = -0{,}708$
$\sigma_{п-} = -1{,}000$

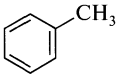
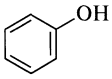
За счет $+M$-эффекта гидроксильной группы в фенолах существенно изменены характеристики связи C—O: увеличивается ее прочность и по сравнению со спиртами уменьшается длина:

Соединение	C_6H_5—OH	CH_3—OH
Энергия связи, кДж/моль	431	383
Длина связи, нм	0,136	0,142

Заметно меняются и характеристики связи О—Н:

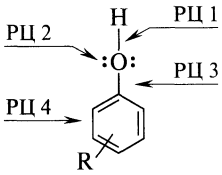
Соединение	$C_6H_5O—H$	$CH_3O—H$
Энергия связи, кДж/моль	356	427
Длина связи, нм	0,097	0,096

Энергия ионизации фенола ниже, чем у бензола и толуола, что также свидетельствует о значительных электронодонорных свойствах гидроксильной группы:

Соединение			
	бензол	толуол	фенол
ЭИ, эВ	9,24	8,72	8,50

22.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Как и в алифатических спиртах, реакционными центрами в молекулах фенола выступают связи О—Н, Ar—O, атом кислорода со свободной парой электронов и ароматическое кольцо:



Вследствие активного взаимодействия свободной пары электронов кислорода ОН-группы с π-электронами бензольного кольца по сравнению со спиртами у фенолов следует ожидать:

- значительного усиления кислотных свойств (РЦ 1);
- ослабления основных и нуклеофильных свойств (РЦ 2);
- эффекта «двоесвязанности», который проявляется под влиянием $+M$-эффекта (см. параметры связи $C_{ар}$—О) и должен привести к потере способности фенолов к реакциям, протекающим с разрывом этой связи (РЦ 3);
- протекания реакций электрофильного замещения в бензольном кольце с преимущественным направлением атаки электрофильного реагента на *о*- и *п*-положения (РЦ 4). Наиболее легко эти реакции должны протекать с феноксид-ионом.

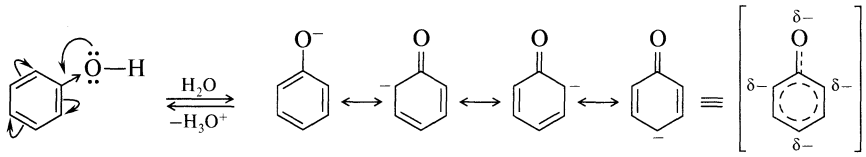
Как и в случае спиртов, реакционная способность фенолов по всем реакционным центрам будет теснейшим образом связана с природой радикала R:

- ослабление диссоциации по связям О—Н (РЦ 1) под влиянием электронодонорных заместителей R с одновременным усилением электронодонорных свойств РЦ 2, что также отразится на РЦ 4: увеличение реакционной способности в реакциях с электрофильными реагентами;

• противоположное влияние на все реакционные центры молекулы электроакцепторных заместителей R. При этом особое внимание следует уделять тем заместителям, которые склонны вступать в прямое полярное сопряжение с OH-группой.

22.7. Химические свойства

Кислотно-основные свойства. Кислотность фенолов выше спиртов на восемь порядков, что связано со стабилизацией образующегося феноксид-иона в результате мезомерной делокализации заряда:



Повышенная кислотность фенолов проявляется в их способности в водных растворах щелочей образовывать феноляты:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{фенолят натрия}}{C_6H_5ONa} + H_2O$$

Фенол менее кислый, чем угольная кислота (pK_{a1} угольной кислоты 6,4), поэтому он не взаимодействует с гидрокарбонатом натрия. Напротив, действием диоксида углерода на феноксиды получают свободный фенол:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

На этой реакции основано выделение фенола из его водно-щелочных растворов и разделение смесей, содержащих фенолы и карбоновые кислоты, pK_a которых порядка 4,8.

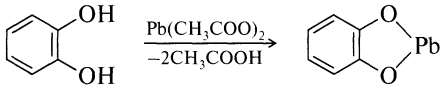
Заместители в бензольном кольце значительно влияют на кислотность фенолов. По своим кислотным свойствам 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) приближается к сильным минеральным кислотам (табл. 22.4).

Таблица 22.4. **Кислотные свойства фенолов**

Заместитель	σ	pK_a (25 °C, H_2O)	Заместитель	σ	pK_a (25 °C, H_2O)
4-CH_3	–0,170	10,1	2-NO_2	0,8	7,2
4-OCH_3	–0,268	10,2	3-NO_2	0,71	8,4
4-NH_2	–0,66	10,5	4-NO_2	0,78	7,1
3-Cl	+0,21	8,9	2,4-$(NO_2)_2$	—	4,0
4-Cl	+0,227	9,2	2,4,6-$(NO_2)_3$	—	0,8

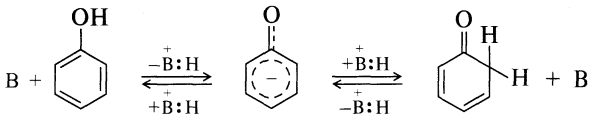
Фенолы имеют очень характерную цветную реакцию: в водных растворах с $FeCl_3$ они дают красно-фиолетовое окрашивание, которое исчезает после прибавления сильной кислоты или этанола.

Полиатомные фенолы обнаруживают более сильные кислотные свойства, чем фенол. Благодаря этому они способны образовывать соли не только с щелочными металлами. Пирокатехин, например, образует нерастворимую свинцовую соль при действии на него ацетата свинца:



Вследствие p,π-сопряжения гидроксильной группы с ароматическим кольцом фенолы являются очень слабыми основаниями Бренстеда. Так, pK_{BH^+} фенола составляет –6, т. е. фенол на 2—4 порядка менее основен, чем низшие алифатические спирты. Поэтому фенолы не образуют солей даже с сильными минеральными кислотами.

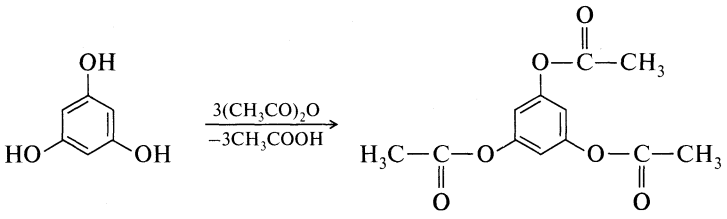
Кето-енольная таутомерия. Взаимодействие свободной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы фенола с π-электронами ароматического кольца может в принципе приводить к прототропии, включающей участие двух форм — кетонной и енольной:



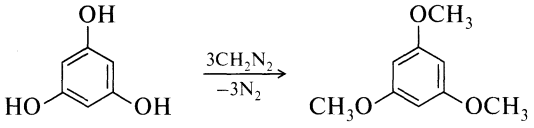
енольная форма кетонная форма

Поскольку сумма энергий связей для кетоформы примерно на 71 кДж/моль больше аналогичного значения для енольной, то она менее устойчива. Основным фактором, обеспечивающим стабильность енольной формы фенолов, является высокая энергия делокализации бензольного кольца. Однако по мере возрастания числа гидроксигрупп легкость изомеризации в кетонную форму должна возрастать, что и наблюдается в действительности. Так, флороглюцин способен взаимодействовать как фенол и как кетон:

- реакции енольной формы:

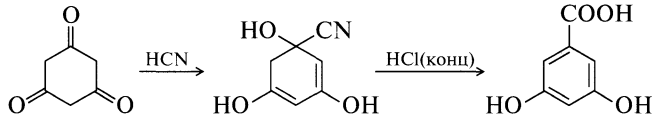


триацетат флороглюцина

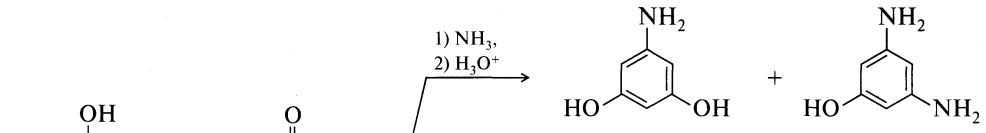


триметиловый эфир флороглюцина

- реакции кетонной формы:

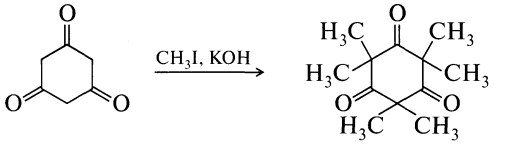


1,3,5-триоксоциклогексан (кетонная форма флороглюцина) — 3,5-дигидроксибензойная кислота



енольная форма — кетонная форма — 3,5-дигидроксианилин + 3,5-диаминофенол — триоксим флороглюцина

При метилировании метилиодидом в присутствии KOH флороглюцин образует гексаметилциклогексатрион:

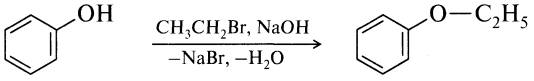


кетонная форма флороглюцина — 2,2,4,4,6,6-гексаметилциклогексатрион-1,3,5

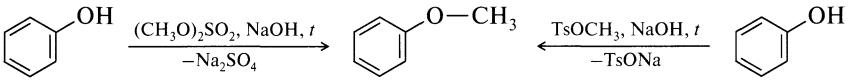
***O*-Алкилирование.** Фенолы, являясь слабыми основаниями, с электрофильными реагентами проявляют слабые нуклеофильные свойства. Нуклеофильная реакционная способность фенолов может быть повышена, если реакцию проводить в щелочной среде, в которой фенолы выступают в форме феноксид-ионов.

В качестве алкилирующих средств в реакциях *O*-алкилирования фенола и его производных могут выступать:

- галогеналканы R—X; X = Cl, Br, I;
- диалкилсульфаты $(RO)_2SO_2$;
- алкилсульфонаты $Ar—SO_2OR$;
- диазоалканы RN_2, а также и другие реагенты, способные атаковывать слабонуклеофильный атом кислорода гидроксильной группы:



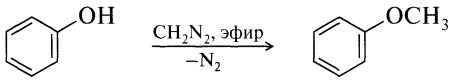
фенетол, 85%



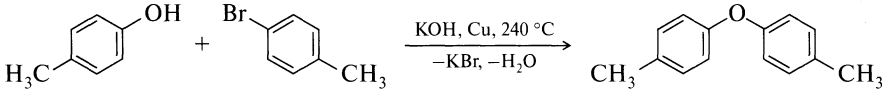
анизол, 80%

Реакции фенола с галогеналканами, диметилсульфатом или метилтозилатом представляют варианты синтеза Вильямсона — получение простых эфиров алкилированием гидроксилсодержащих соединений алкилгалогенидами.

Высокая кислотность фенолов благоприятно влияет на протекание реакции алкилирования фенолов диазоалканами, и, в частности, диазометаном. При этом реакция проходит в мягких условиях с высоким выходом и служит количественным методом определения кислых гидроксильных групп в органических соединениях:



O-Арилирование фенолов из-за малой подвижности атома галогена в ароматическом ядре протекает в жестких условиях в присутствии катализатора — порошкообразной меди или ее соединений:

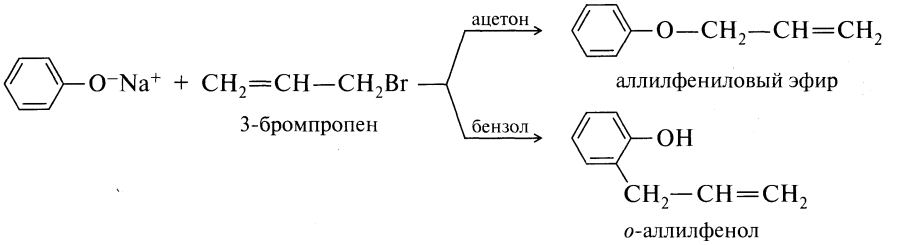


n-крезол *n*-бромтолуол 4,4′-диметилдифениловый эфир

Этот способ получения диариловых эфиров называется *конденсацией Ульмана* (1905).

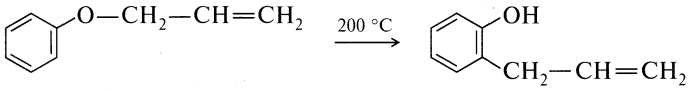
Перегруппировка Кляйзена. При обсуждении распределения электронной плотности в енолах обращалось внимание на то, что они могут проявлять как *C*-, так и *O*-нуклеофильную реакционную способность. Фенолы являются типичными енолами, равновесие в которых смещено в сторону енола. Отсюда следует ожидать, что они также будут проявлять двойственность в реакциях с электрофилами. При алкилировании фенола галогеналканами или алкилсульфатами происходит только *O*-алкилирование. Однако в случае аллилгалогенидов соответствующим подбором растворителя реакцию можно направить как по пути *C*-алкилирования, так и по пути *O*-алкилирования.

Так, при реакции аллилгалогенида с фенолятом натрия в среде ацетона образуется аллилфениловый эфир, тогда как в неполярных растворителях основным продуктом является *o*-аллилфенол:



Продукт *C*-алкилирования фенола термодинамически более устойчив, чем продукт *O*-алкилирования, о чем свидетельствует тот факт, что аллилфениловый эфир при температурах выше 200 °C перегруппировывается в *орто*-

аллилфенол. Такие перегруппировки имеют общий характер и называются *перегруппировками Кляйзена*:

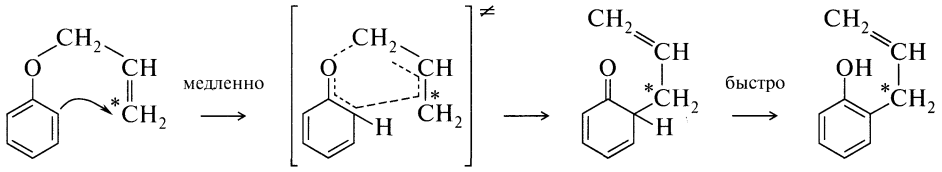


Следует отметить, что *С*-алкилирование фенолята натрия, происходящее в неполярных растворителях, не является результатом *О*-алкилирования, сопровождаемого перегруппировкой, так как температура реакции гораздо ниже той, при которой наблюдаемый выход *о*-аллилфенола мог бы быть следствием перегруппировки.

Если в исходном соединении оба *орто*-положения заняты, то аллильная группа мигрирует в *пара*-положение. Если замещены оба *орто*- и *пара*-положения, то реакция не идет.

При миграции в *орто*-положение аллильная группа всегда претерпевает аллильный сдвиг, т. е. заместитель в соположении к кислороду оказывается в γ-положении к кольцу, и наоборот. При миграции в *пара*-положении аллильного сдвига не происходит и аллильная группа сохраняет ту же структуру, что и в исходном эфире.

Механизм реакции. Все вышеприведенные данные соответствуют согласованному перициклическому механизму:



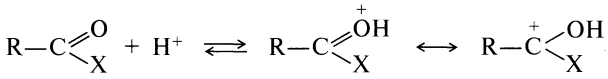
аллилфениловый эфир *о*-аллилфенол

В пользу представленного механизма перегруппировки Кляйзена говорят следующие данные (кроме вышеуказанных):

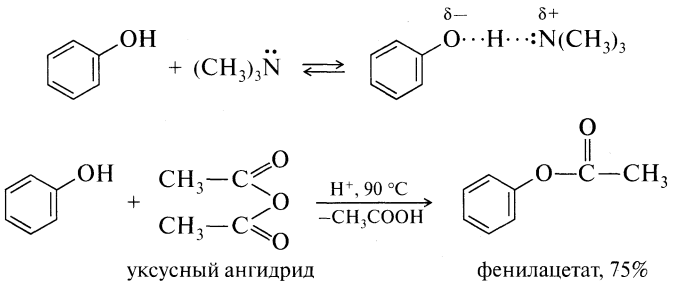
- отсутствие необходимости в катализаторе;
- первый порядок реакции;
- отсутствие продуктов перекрестной миграции при нагревании смесей;
- опыты с введением метки ^{14}C.

***О*-Ацилирование.** Гидроксильная группа фенолов способна вступать в реакции ацилирования только под воздействием сильных ацилирующих реагентов — ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот с образованием сложных фениловых эфиров. Слабая нуклеофильная реакционная способность фенолов требует использования катализатора — кислоты или основания. В первом случае катализатор активирует ацилирующий реагент, во втором — фенол:

- кислотный катализ:

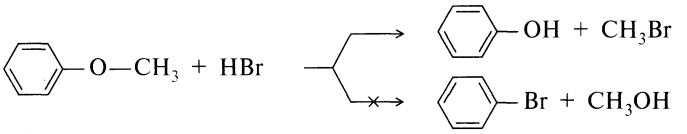


- катализ основанием:



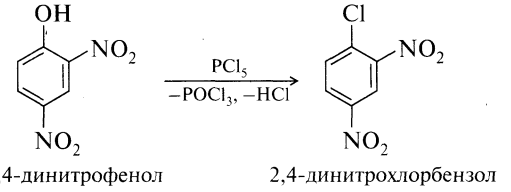
Наилучшей средой для ацилирования фенолов ангидридами или галоген-ангидридами является пиридин. Эта реакция лежит в основе количественного определения гидроксильных групп в природных соединениях.

Реакции с участием связи $C_{ар}$—OH. Замещение гидроксильных групп в арильном кольце связано с большими трудностями. Среди возможных гетеролитических механизмов S_N1-процесс затрудняется из-за повышенной электроотрицательности sp^2-гибридизованного атома углерода, что является препятствием к образованию карбониевого иона. Согласованный S_N2-процесс требует сильно невыгодной регибридизации арильного sp^2-атома углерода. Поэтому даже концентрированные галогеноводородные кислоты не превращают фенолы в арилгалогениды, а расщепление под их действием алкилфениловых эфиров приводит к фенолу и алкилгалогениду:



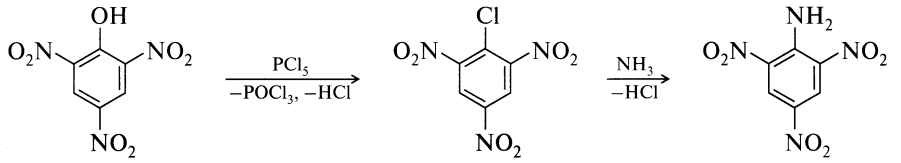
Таким образом, как и в случае галогенопроизводных ароматических углеводородов, в фенолах наблюдается общая закономерность влияния бензольного кольца на связь с экзоциклическим атомом, имеющим неподеленную электронную пару.

Удобных путей превращения фенолов в арилгалогениды вообще не существует, за исключением тех случаев, когда имеет место активация электроноакцепторными группами. Так, 2,4-динитрофенол превращается в 2,4-динитрохлорбензол при действии пентахлорида фосфора:



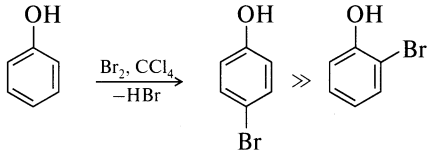
Пикриновая кислота вообще очень легко обменивает свой гидроксил на галоген под действием PCl_5 с образованием пикрилхлорида, который про-

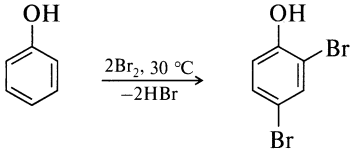
являет высочайшую активность, сравнимую с активностью галогенангидридов:



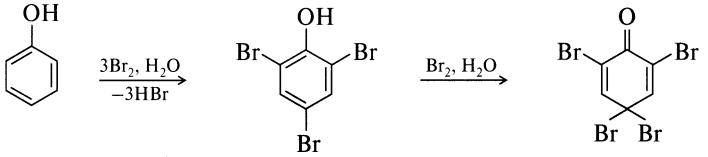
2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) — 2,4,6-тринитрохлорбензол (пикрилхлорид) — 2,4,6-тринитроанилин (пикрамид)

Галогенирование. Обычно фенолы и их простые эфиры настолько реакционноспособны, что для проведения реакции галогенирования катализатор не требуется (типа $FeCl_3$ и т. п.). Подбирая условия, можно ввести один, два или три атома галогена:



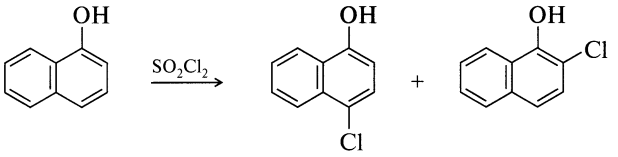


2,4-дибромфенол, 80%

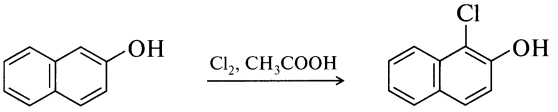


2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенон, 100% (труднорастворимый продукт)

Галогенирование нафтолов, как и фенолов, осуществляется легко и подчиняется общим правилам ориентации в ряду нафталинов:

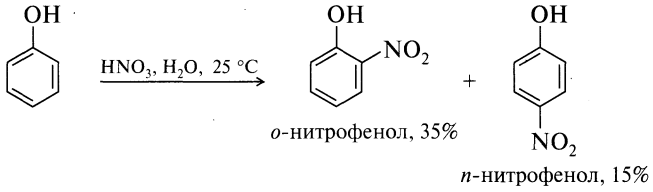


нафтол-1 — 4-хлорнафтол-1 — 2-хлорнафтол-1

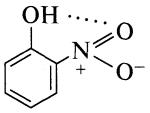


нафтол-2 — 1-хлорнафтол-2

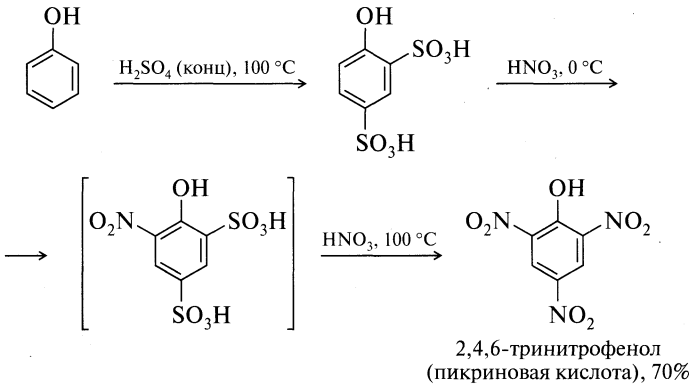
Нитрование. Фенол при обработке разбавленной 20—25%-й азотной кислотой при комнатной температуре превращается в смесь *орто*- и *пара*-нитрофенолов:



Орто-нитрофенол легко отделяется от *пара*-нитрофенола перегонкой с водяным паром. Летучесть *орто*-нитрофенолов обусловлена образованием прочной внутримолекулярной водородной связи:



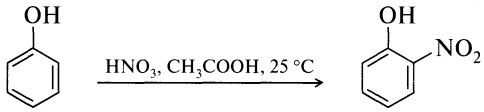
Даже в таких мягких условиях нитрование сопровождается окислением фенола и этот процесс становится доминирующим, если для нитрования использовать концентрированную азотную кислоту. Поэтому для получения 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) используют видоизмененный способ нитрования. Фенол первоначально сульфируют до 4-гидрокси-1,3-бензолдисульфокислоты, а затем нитруют азотной кислотой:



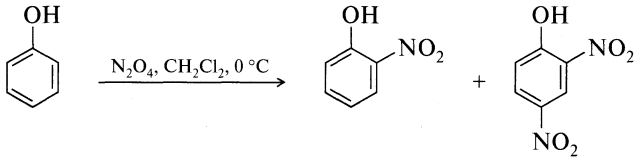
Вторая стадия, по существу, представляет собой электрофильное *ипсо*-замещение сульфогруппы на нитрогруппу. Пикриновая кислота широко применяется в качестве сильного акцептора для получения стабильных комплексов с переносом заряда (донорно-акцепторных комплексов) с конденсированными ароматическими углеводородами, пентаметилбензолом и многими другими ароматическими углеводородами.

Для нитрования фенолов в качестве нитрующего агента, кроме азотной кислоты, можно использовать ацетилнитрат и N_2O_4. Эти реагенты способ-

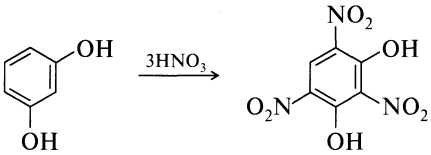
ствуют преимущественному нитрованию в *орто*-положение к гидроксильной группе:



о-нитрофенол, 70%



Многоатомные фенолы проявляют в большей степени реакционную способность в реакциях с электрофильными реагентами. Даже в мягких условиях удается получить из них моно-, ди- и даже тризамещенные продукты:



резорцин 1,3-дигидрокси-2,4,6-тринитробензол (стифниновая кислота)

Нитрозирование. В реакции нитрозирования действующим реагентом выступает азотистая кислота, являющаяся источником электрофильной частицы нитрозил-катиона $\overset{+}{N}{=}O$, который находится под влиянием сильного основания OH^-:

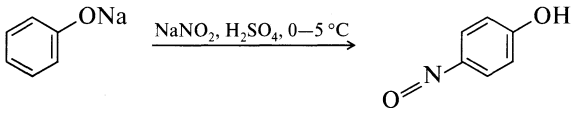
$$O{=}\overset{+}{N}\cdots OH^-$$

Нитрозил-катион в относительно свободном состоянии находится лишь при значительной концентрации протона:

$$HO{-}NO + H^+ \rightleftarrows H_2O + \overset{+}{N}{=}O$$

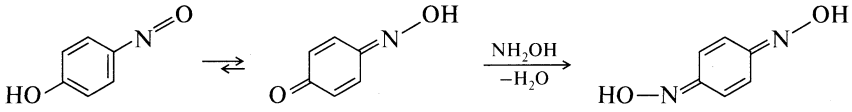
Поэтому с нитрозил-катионом способны участвовать в реакции электрофильного замещения только такие арены, которые сдержат в своем составе сильные электронодонорные заместители: O^--, OH-, NH_2-группы и др. Нитрозирование протекает обычно в *пара*-положении к OH-группе.

Реакцию проводят с фенолятами:



п-нитрозофенол, 85%

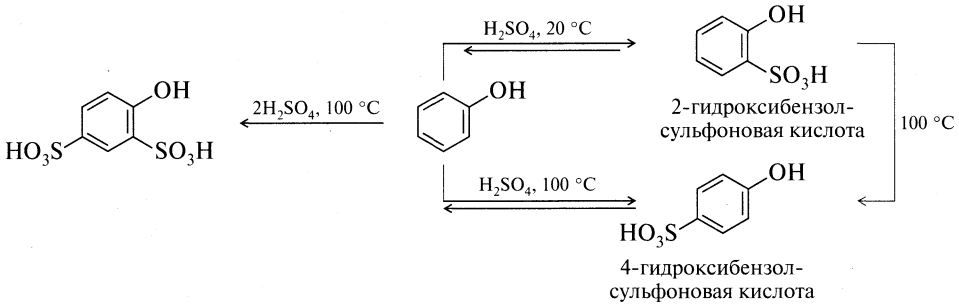
п-Нитрозофенол в растворе существует в таутомерном равновесии с оксимом *п*-бензохинона, причем равновесие на 80% смещено в сторону оксимной формы:



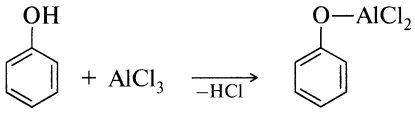
п-нитрозофенол оксим *п*-бензохинона диоксим *п*-бензохинона

Образование диоксима *п*-бензохинона при действии на *п*-нитрозофенол гидроксиламина служит веским доказательством существования таутомерного равновесия в растворе *п*-нитрозофенола.

Сульфирование. Строение и выход продуктов сульфирования зависят от температуры реакции, времени реакции и концентрации сульфирующего агента. Сульфирование фенола концентрированной серной кислотой гладко проходит при комнатной температуре с образованием преимущественно *орто*-изомера. При температуре 100 °С образуется *пара*-изомер. Обратимость реакции сульфирования (в отличие от других реакций электрофильного замещения) позволяет путем температуры реакции контролировать соотношение *орто*- (кинетически контролируемый продукт) и *пара*- (термодинамически контролируемый продукт) изомеров в реакционной смеси. При взаимодействии с двумя молекулами серной кислоты образуется фенолдисульфокислота — исходное соединение для синтеза пикриновой кислоты:

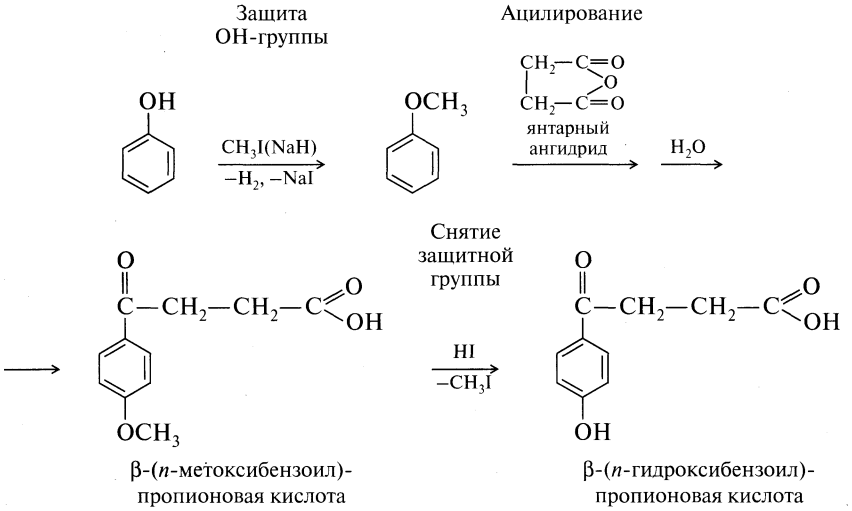


***С*-ацилирование по Фриделю—Крафтсу.** Фенолы взаимодействуют с хлоридом алюминия и другими кислотами Льюиса с образованием солей:

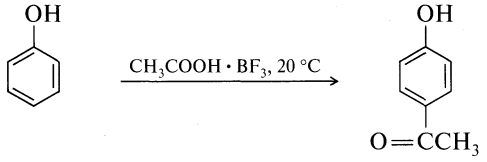


Поэтому в качестве катализатора реакции ацилирования его не применяют.

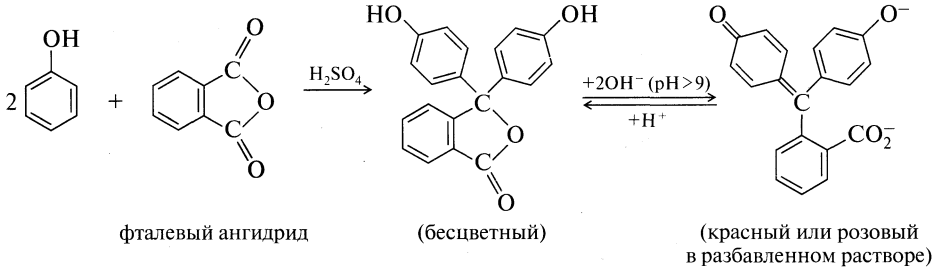
Обычно гидроксильную группу перед ацилированием защищают:



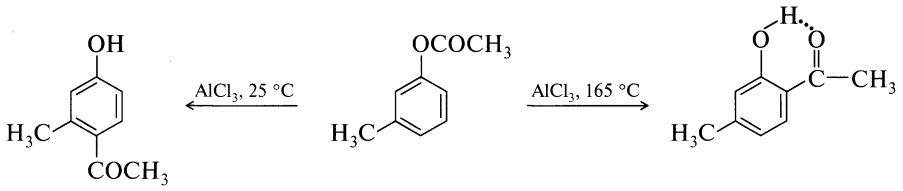
Ацилирование фенолов в классических условиях реакции Фриделя—Крафтса комплексом ацилгалогенида и хлорида алюминия также приводит к неудовлетворительным результатам, так как ацилированию подвергается гидроксильная группа фенола. Более эффективна такая модификация этого метода, когда в качестве ацилирующего агента используется комплекс карбоновой кислоты и трифторида бора. Ацильная группа при этом вводится практически исключительно в *пара*-положение бензольного кольца. Так, например, фенол при взаимодействии с комплексом уксусной кислоты и BF_3 образует *пара*-гидроксиацетофенон с 95%-м выходом:



Одной из интересных реакций ацилирования по Фриделю—Крафтсу является взаимодействие фенола с фталевым ангидридом в присутствии серной кислоты или хлорида цинка (А. Байер, 1874). Конечным продуктом реакции является фенолфталеин:



Перегруппировка Фриса. На практике часто используют косвенный метод ацилирования — перегруппировку Фриса. Перегруппировка Фриса заключается в миграции ацильной группы под влиянием катализатора ($AlCl_3$ или другие кислоты Льюиса). Ацильная группа мигрирует в *орто*- и *пара*-положения к фенольному гидроксилу, приводя к смеси продуктов. Проведение реакции при температуре выше 100 °С способствует *орто*-замещению, при более низких температурах в основном образуются *пара*-изомеры:

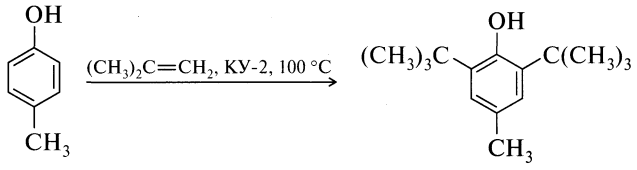


4-гидрокси-2-метилацетофенон, 80—85% *м*-толилацетат 2-гидрокси-4-метилацетофенон, 95%

Причиной этому является, очевидно, большая термическая устойчивость *о*-изомера, стабилизация которого осуществляется внутримолекулярной водородной связью.

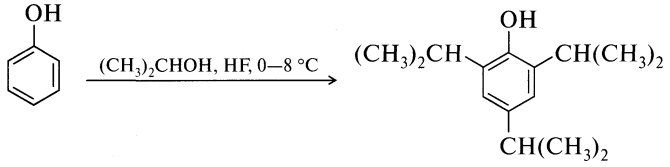
Фенолы с электроноакцепторными заместителями вступают в эту реакцию с трудом.

***С*-Алкилирование**. Фенолы алкилируют алкенами и спиртами в условиях кислотного катализа. В качестве катализаторов используют серную, фтороводородную, фосфорную кислоты или катиониты КУ-2, даукс и другие катионообменные смолы. Таким образом, из крезола и изобутилена в промышленности получают пространственно затрудненный фенол — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), который широко применяется для стабилизации полимеров:

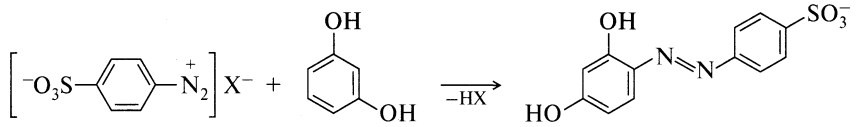


о-крезол ионол

Аналогично из фенола и изопропилового спирта получается 2,4,6-триизопропилфенол:

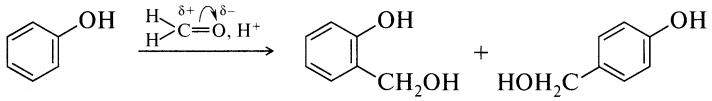


Азосочетание. Фенолы легко взаимодействуют с солями арилдиазония с образованием арилазофенолов. Конечными продуктами являются красители. Например:



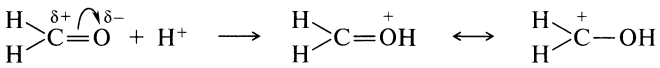
Резорциновый желтый используют для крашения шелка, а также в аналитической практике в качестве индикатора.

Взаимодействие с альдегидами и кетонами. Фенолы являются столь активными в электрофильных реакциях замещения, что вступают во взаимодействие с весьма слабыми электрофилами — альдегидами и кетонами. Реакция осуществляется в присутствии кислот или оснований. Наиболее легко реагирует формальдегид. Если реакцию проводить в мягких условиях, удается выделить гидроксиметилфенолы:

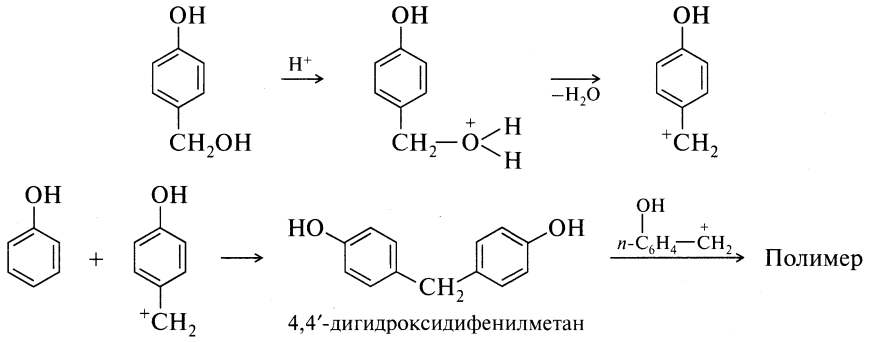


о- и *п*-гидроксиметилфенолы

Электрофильный реагент в этой реакции образуется при взаимодействии формальдегида с протоном минеральной кислоты:



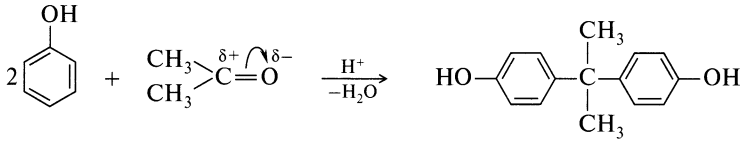
Гидроксиметилфенолы в присутствии кислот сами выступают в роли электрофильных реагентов:



т. е. идет поликонденсация с образованием высокомолекулярных продуктов — *фенолоформальдегидной смолы*. В зависимости от соотношения фенола и формальдегида образуются либо линейные структуры (термоплавкий и растворимый полимер), либо сетчатые (трехмерные структуры). В последнем случае образуется ни в чем нерастворимый, химически инертный полимер, обладающий высокой твердостью, прочностью и термической стабильностью вплоть

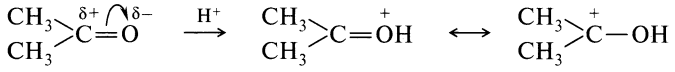
до температуры 250—280 °С. Фенолоформальдегидные смолы — одни из наиболее дешевых и широко распространенных полимеров. Их недостаток состоит в том, что в процессе эксплуатации материалов и изделий, полученных на их основе (например, ДСП, ДВП), выделяется фенол и формальдегид.

В реакции с кетонами фенол образует производные дифенилметана:



фенол ацетон 2,2-*бис*(4′-гидроксифенил)пропан (бисфенол А)

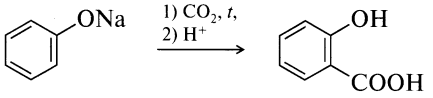
При взаимодействии ацетона с протоном кислоты, как и в случае с формальдегидом, образуется электрофильный реагент:



который далее взаимодействует с фенолом.

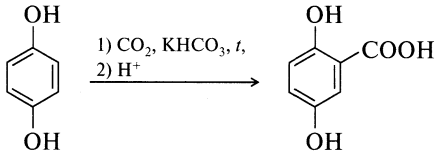
Полученный при конденсации фенола с ацетоном бисфенол А служит источником для получения очень ценных ВМС — эпоксидных смол.

Карбоксилирование. Реакция Кольбе—Шмитта. О значительной реакционной способности фенолов в реакциях электрофильного замещения свидетельствует их способность вступать в реакцию с таким слабым электрофилом, как CO_2. Эта реакция напоминает реакцию карбонизации реактива Гриньяра:



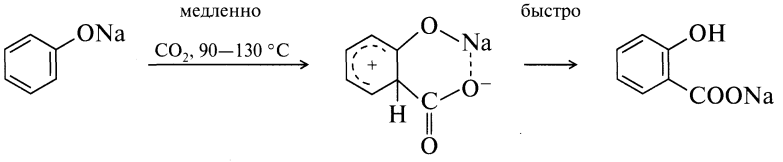
салициловая кислота

В реакции Кольбе—Шмитта в качестве ароматических субстратов используют и другие арены, содержащие в ядре сильные электронодонорные заместители:



гидрохинон 2,5-дигидроксибензойная кислота, 80%

Механизм реакции и реакционная способность. Реакция протекает через стадию образования σ-комплекса:

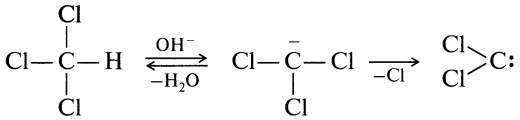


σ-комплекс салицилат натрия, 90%

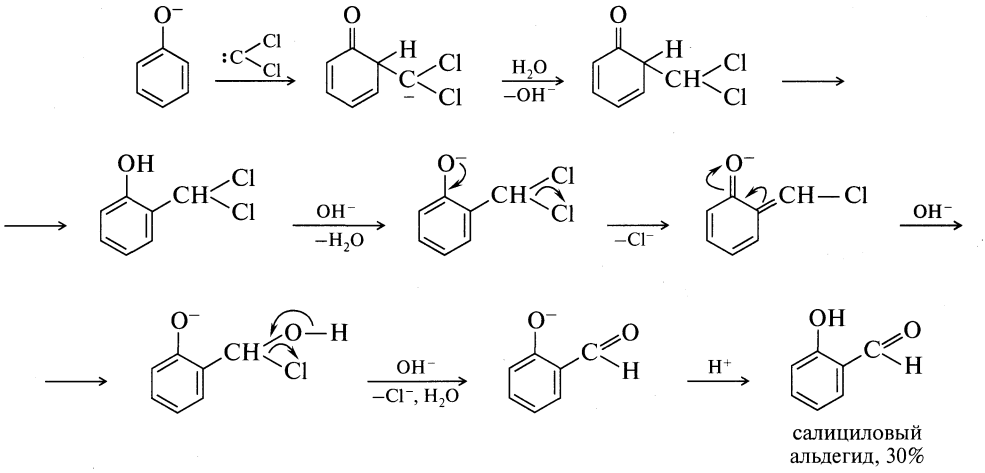
Реакция применяется как основной способ промышленного синтеза салициловой, *п*-аминосалициловой, β-гидроксинафтойной и других кислот.

Электронодонорные заместители способствуют реакции, тогда как электроноакцепторные затрудняют процесс.

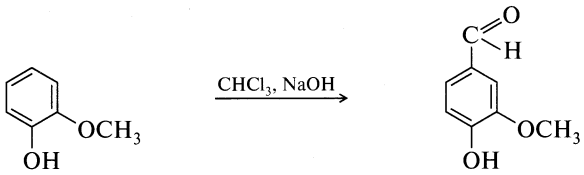
Формилирование. Реакция Реймера—Тимана. При взаимодействии хлороформа с гидроксидом натрия в результате α-элиминирования образуется дихлоркарбен:



В реакции Реймера—Тимана под воздействием электрофильного карбена на фенолят натрия образуется дигалогенид, при гидролизе которого получается альдегид:

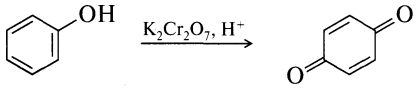


Формилирование по Реймеру—Тиману двухатомных фенолов и их простых эфиров является важным способом получения ароматических гидроксиальдегидов, например ванилина:



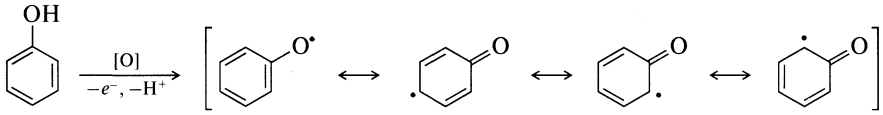
Окисление. Фенолы способны окисляться сравнительно легко. Уже при стоянии на воздухе фенол приобретает розовую окраску, которая со временем углубляется. Окисление фенола сильными окислителями (триоксидом хрома,

хромовой смесью и др.) приводит к образованию, наряду с другими продуктами, *п*-бензохинона:

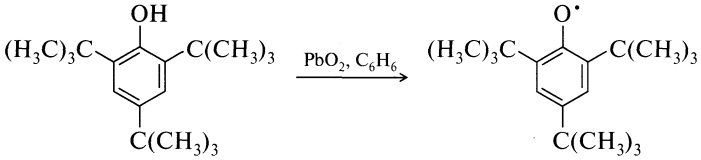


п-бензохинон

Очевидно, при окислении, которое сопровождается потерей молекулой фенола электрона, образуется катион-радикал, который ионизируется на свободный феноксильный радикал и протон. Образующийся феноксильный радикал стабилизируется путем делокализации электрона по бензольному кольцу:

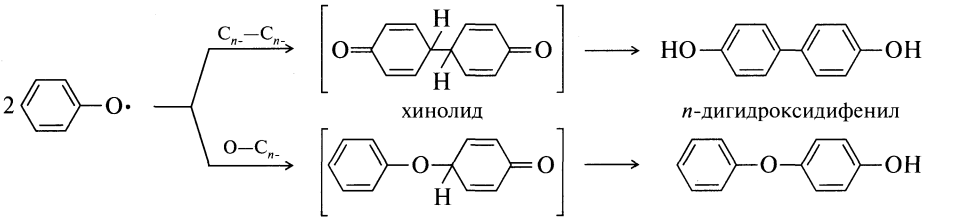


Дальнейшая судьба образовавшегося радикала зависит от характера заместителей и среды. В случае 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола радикал сравнительно устойчив и может быть получен в кристаллическом виде:



темно-синий
кристаллический продукт

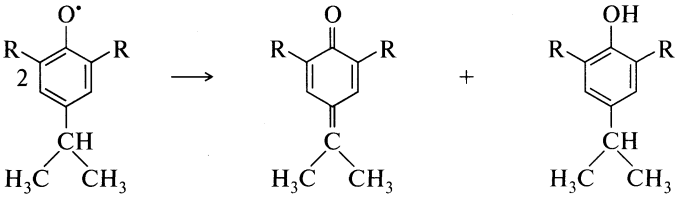
Устойчивость такого типа радикалов, очевидно, можно объяснить тем, что объемные радикалы у реакционного центра препятствуют его реакциям. В случае других заместителей или в их отсутствии фенокси-радикалы могут давать продукты димеризации:



хинолид *п*-дигидроксидифенил

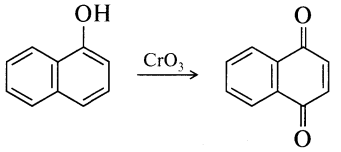
хиноловый эфир *п*-гидроксидифениловый эфир

или диспропорционирования:



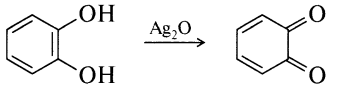
хинонметид (желтый) (бесцветный)

Нафтолы окисляются легче фенолов. α-Нафтол при действии триоксида хрома превращается в 1,4-нафтохинон:

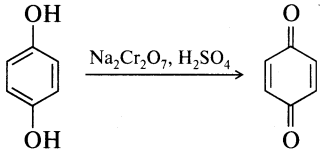


α-нафтол 1,4-нафтохинон

Многоатомные фенолы с гидроксильными группами в *орто*- и *пара*-положении одна относительно другой обычно легко окисляются в хиноны:



пирокатехин *о*-бензохинон

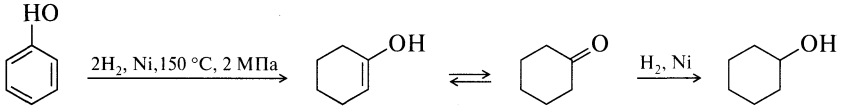


гидрохинон *п*-бензохинон

Мета-дигидроксибензолы окисляются, но не дают *мета*-хинонов, так как для последних нельзя написать ненапряженной плоской структуры.

Восстановительные свойства, характерные для двухатомных фенолов, еще сильнее выражены для трехатомных. Пирогаллол и флороглюцин легко окисляются кислородом воздуха. Щелочной раствор пирогаллола широко используется в газовом анализе при определении кислорода. При его окислении образуются низкомолекулярные продукты окисления, в их числе ацетат- и карбонат-ионы.

Реакции гидрирования. При каталитическом гидрировании фенола получается циклогексанол. В качестве промежуточного продукта образуется циклогексанон:



циклогексанон циклогексанол

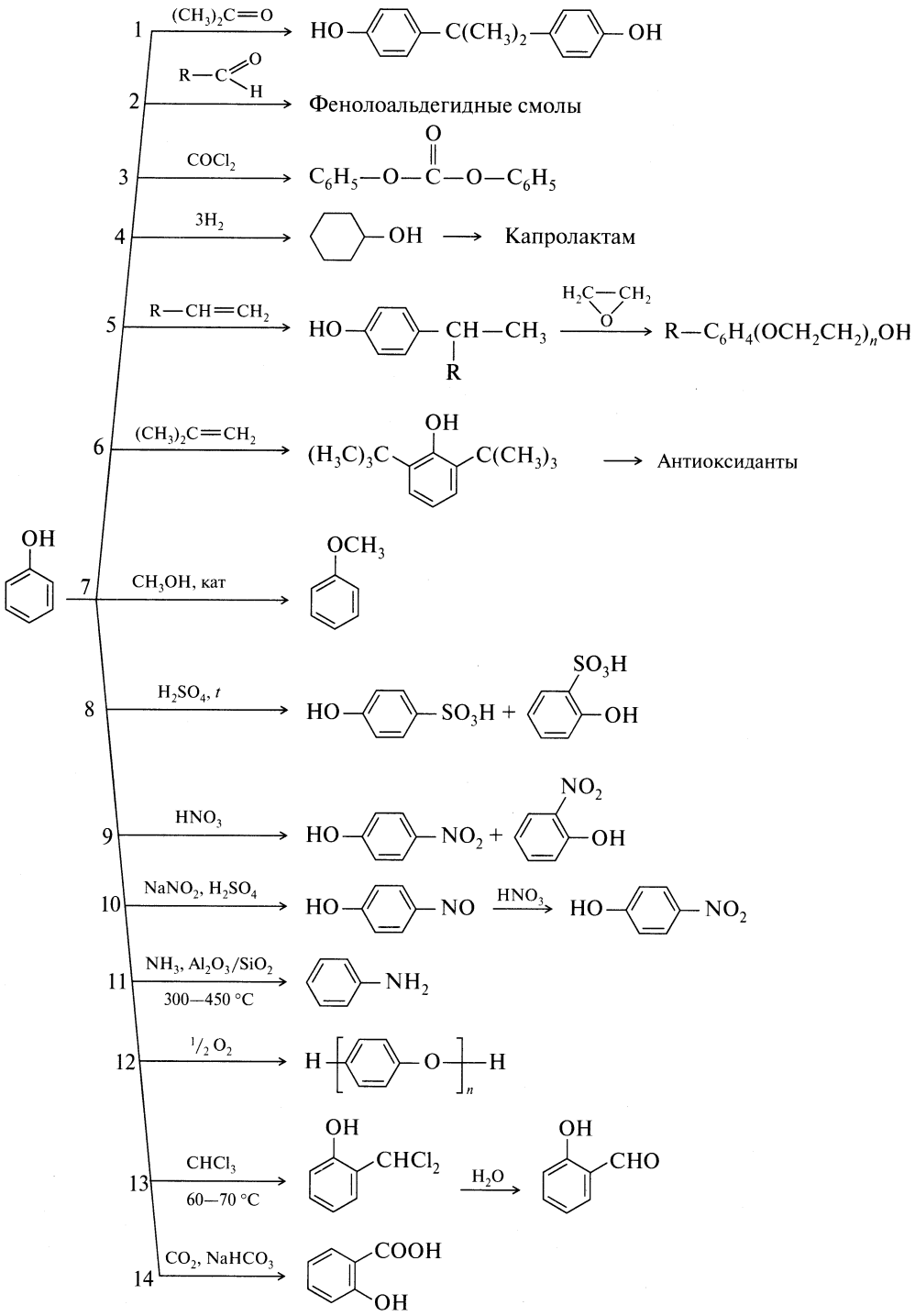
Циклогексанол в больших количествах используется для производства капролактама.

22.8. Отдельные представители. Применение

Фенол производится в больших количествах. Схема 22.1 иллюстрирует использование фенола в промышленности и те продукты, которые получаются в его превращениях.

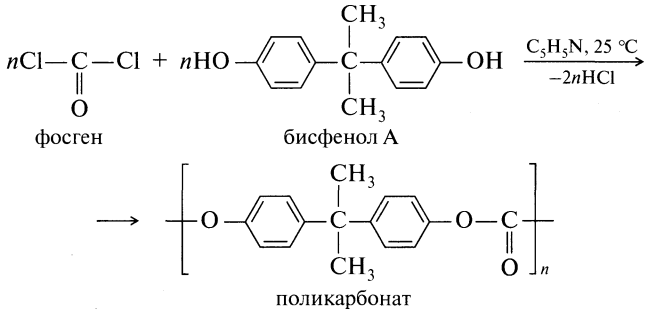
1. Фенол в последние годы стал основным источником для получения бисфенола А — 2,2-*бис*(4-гидроксифенил)пропана. В промышленности бис-

Схема 22.1. **Использование фенола в промышленности**

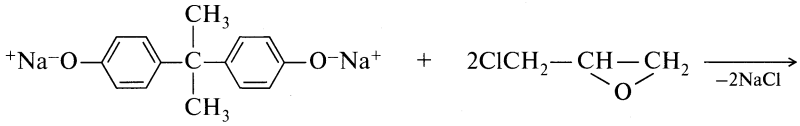


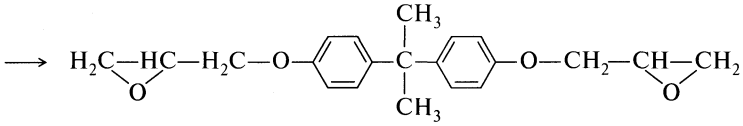
фенол А получают конденсацией 2—15-кратного избытка фенола с ацетоном при 40—80 °С в присутствии минеральных кислот или кислот Льюиса.

При взаимодействии фосгена с бисфенолом А образуется поликарбонат под названием лексана и мерлона с удивительными свойствами: полимер прозрачен, как стекло, по своей прочности практически не уступает стали и из него изготавливают «небьющиеся стекла» для окон самолетов и шлемов космонавтов:



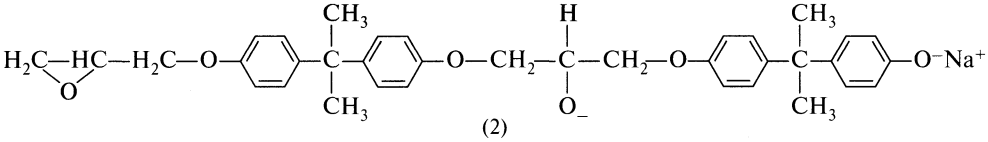
При действии на бисфенол А в щелочной среде эпихлоргидрина образуется аддукт (1):





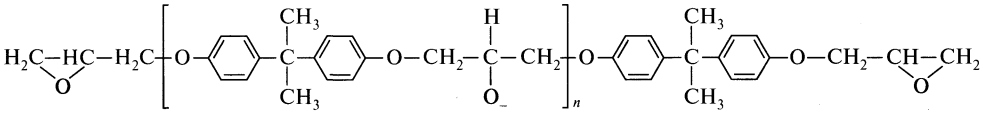
(1)

Образовавшийся аддукт (1) вступает во взаимодействие с бисфенолом А с образованием аддукта (2):

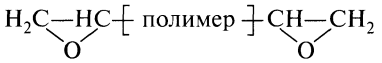


(2)

Аддукт (2), в свою очередь, реагирует с эпихлоридгидрином по атому кислорода феноксид-иона, а полученный аддукт со следующим анионом бисфенола А и т. д. В результате получается так называемый диэпоксид — линейный полимер с эпоксидными группировками по концам макромолекулы:

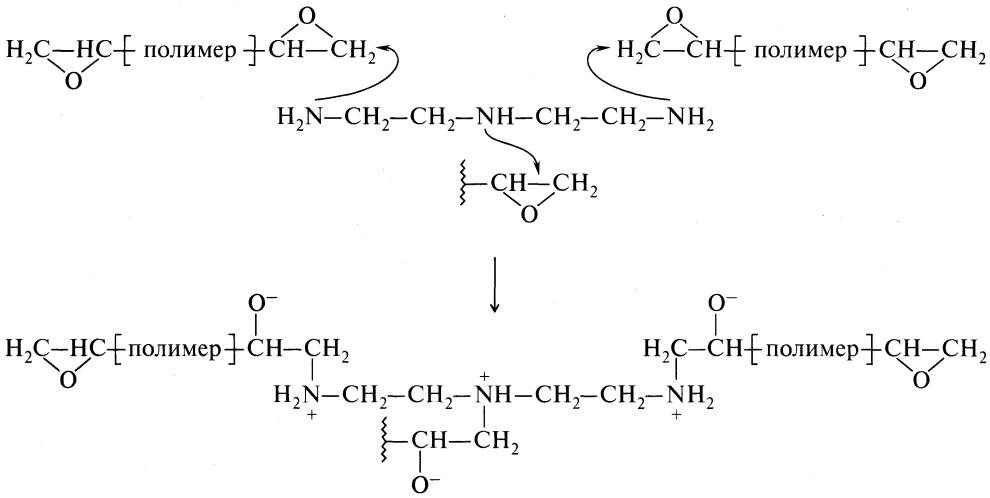


который сокращенно можно записать:



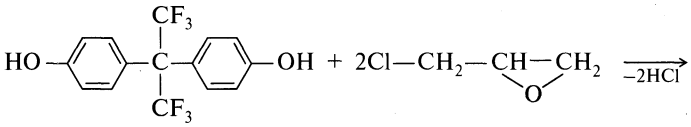
диэпоксид

Диэпоксид, как правило, представляет собой вязкую жидкость; для ее отвердения (перевод в сетчатую структуру) используются бифункциональные соединения, в частности диамины. В результате получается полимер с поперечными связями:

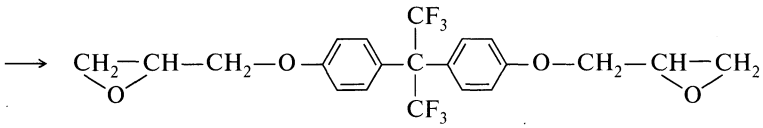


После смешивания диэпоксида и амина обычно требуется около 2 ч для завершения полимеризации. Свойства полимера зависят от соотношения диэпоксида и амина, а также от их молекулярной массы.

Конденсацией фенола с гексафторацетоном получают гексафтордифенилолпропан (бисфенол Б), используемый в синтезе поликарбонатов и полиарилатов. Атомы фтора придают полимерам улучшенные эксплуатационные свойства. С эпихлоргидрином гексафтордифенилолпропан образует диэфир:



гексафтордифенилолпропан эпихлоргидрин

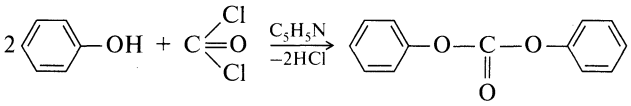


Полученный диэфир и гексафтордифенилолпропан используют в качестве агентов вулканизации фторкаучуков, обеспечивающих получение резин с высокой твердостью и хорошей адгезией к металлам.

2. Производство фенолоальдегидных смол — второе по значимости направление использования фенола. Кроме фенола и бисфенолов для их получения используют крезолы, ксиленолы, 4-*трет*-бутилфенол, резорцин и др. В качестве альдегидных компонентов чаще всего применяют формальдегид, реже — фурфурол, ацетальдегид.

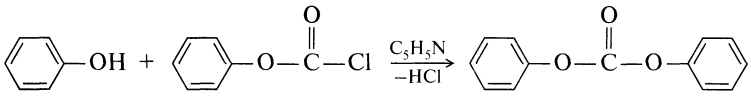
3. Важное направление использования фенолов — производство диарилкарбонатов, которые могут быть получены различными способами:

- взаимодействием фенола с фосгеном:



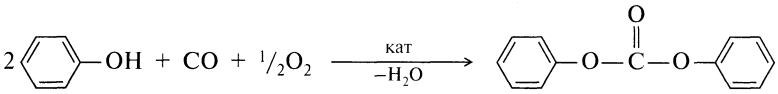
фенол фосген дифенилкарбонат, 40%

- взаимодействием фенола с арилхлоркарбонатами:



фенилхлоркарбонат дифенилкарбонат, 95%

- прямым карбонилированием фенола:



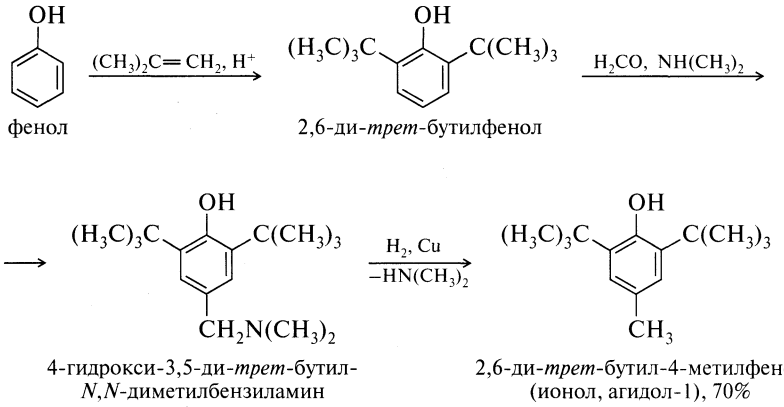
дифенилкарбонат, 41 %

4. Несмотря на большое количество предложений по новым методам получения капролактама, получение его фенольным методом (через циклогексанол с последующим дегидрированием в циклогексанон) сохраняет промышленное значение.

5. Алкилфенолы, получаемые в основном алкилированием фенола, — это поверхностно-активные вещества (ПАВ), присадки к топливам и маслам, пластмассам, каучуку, резине. В качестве алкилирующих агентов используют непредельные соединения, как правило их смеси (например, алкеновая фракция 90—140 °С, получаемая крекингом *н*-алканов). Выход алкилфенолов достигает 82%, диалкилфенолов — 12%.

Взаимодействием алкилфенолов с этиленоксидом в присутствии щелочей или CH_3ONa получают оксиэтилированные алкилфенолы, которые нашли широкое применение в качестве неионогенных ПАВ. В России наибольшее применение находят эмульгаторы ОП-4, ОП-7 и ОП-10 — оксиэтилированные фенолы $R{=}C_8{-}C_{10}$, а n = 3—4, 7 и 10 соответственно. Оксиэтилированные фенолы применяют также в качестве антистатиков, деэмульгаторов нефтяных эмульсий, диспергаторов кальциевых мыл, реагентов для увеличения нефтеотдачи «трудных» пластов, ингибиторов коррозии, компонентов технических моющих и очищающих средств.

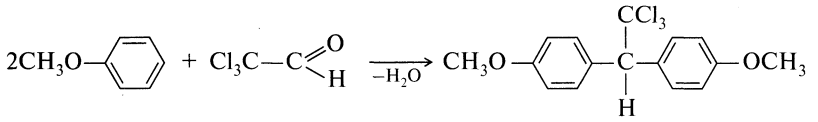
6. В качестве эффективного антиоксиданта для синтетических каучуков, резины, пищевых жиров (до 0,02%), витаминов, полиалкенов, поливинилхлорида и других пластмасс, ракетного топлива широко применяется 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, выпускающийся под торговыми названиями ионол, агидол-1 и др. Ионол получают алкилированием *п*-крезола изобутиленом. Разработан также способ получения ионола из фенола:



фенол — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол — 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутил-*N*,*N*-диметилбензиламин — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол, агидол-1), 70%

2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол под названием дибунол применяют в медицинской практике для лечения рака, поверхностных ожогов, обморожениях I и II степени.

7. Анизол получают *О*-метилированием фенола. Выход достигает 65%. Анизол — ценное сырье для получения метоксихлора, высокоэффективного инсектицида против колорадского жука:

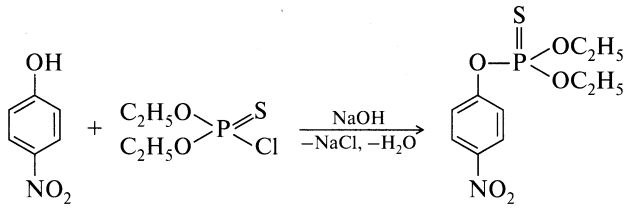


анизол — хлораль — 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*(*п*-метоксифенил)этан (метоксихлор)

Анизол применяется также в фармацевтической промышленности, при синтезе красителей, термостойких анизолоформальдегидных смол линейной структуры с температурой размягчения выше 270 °С, для производства душистых веществ — 4-ацетиланизола (запах боярышника).

8. Фенолсульфокислоты — промежуточные продукты в производстве красителей, резиновых клеев, лекарственных средств.

9. Нитрование фенола разбавленной азотной кислотой приводит к образованию смеси *о*- и *п*-нитрофенолов. Их применяют как индикаторы, промежуточные продукты в синтезе аминофенолов (в промышленности красителей и фотоматериалов). *п*-Нитрофенол используется для получения тиофоса (паратион, фолидол, парафос) — очень эффективного средства для уничтожения различных видов насекомых и клещей:



п-нитрофенол *О,О*-диэтил-хлортиофосфат *О,О*-диэтил-*О*-(*п*-нитрофенил)-тиофосфат (тиофос), 90%

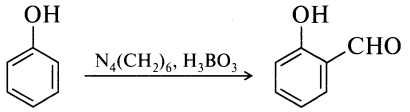
10. *п*-Нитрофенол может быть получен окислением *п*-нитрозофенола.

11. Анилин получают из фенола действием NH_3 в паровой фазе в присутствии катализаторов Al_2O_3 или Al_2O_3—SiO_2.

12. Фенол и его производные (2- или 6-замещенные) используют для получения полифениленоксидов — термопластичных бесцветных полимеров преимущественно линейного строения. В промышленности выпускают поли-2,6-диметил-*п*-фениленоксид (арилокс), который сочетает высокую прочность поликарбонатов и хорошие диэлектрические свойства фторопластов.

13. Промышленный способ получения салицилового альдегида основан на использовании реакции Реймера—Тимана — формилировании фенола при нагревании с хлороформом и щелочью.

Возможно получение салицилового альдегида из фенола и по реакции Даффа — действием уротропина и H_3BO_3:



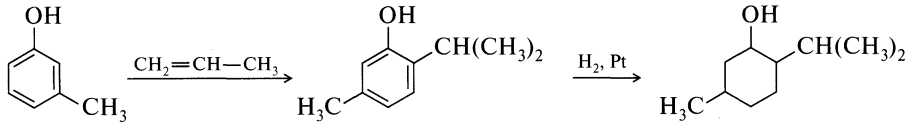
фенол салициловый альдегид

14. Карбоксилированием фенолята натрия по реакции Кольбе—Шмитта: действием CO_2 при 185 °С и давлении 0,6 МПа — производится салициловая кислота. При использовании фенолята калия в этой реакции в качестве активного продукта при 220 °С получается *п*-гидроксибензойная кислота (выход 80%).

Крезолы и **ксиленолы** выделяют, наряду с фенолом, из фенольной фракции каменноугольной смолы с примесями фенола и других его гомологов. Коксохимическая промышленность не удовлетворяет полностью потребности в этих фенолах. Синтетические *о*-крезол и 2,6-ксиленолы получают совместным метилированием фенола метанолом в присутствии Al_2O_3.

Конденсацией *о*-крезола с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов получают *бис*[гидрокси(метил)фенил]метан, каталитическим расщеплением которого при 270—350 °С в присутствии катализаторов Ni—Mo, Co—Mo, Ni—W, Co—W или их оксидов на Al_2O_3 или алюмосиликатах можно получать 2,4-ксиленол, который используется для получения антиоксидантов и гербицидов.

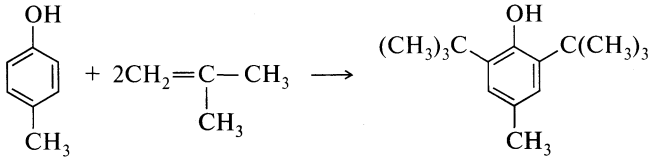
Алкилирование *м*-крезола пропиленом приводит к образованию тимола. Гидрированием тимола в присутствии Pt получают ментол:



м-крезол 2-изопропил-5-метилфенол (тимол) 2-изопропил-5-метилциклогексанол (ментол)

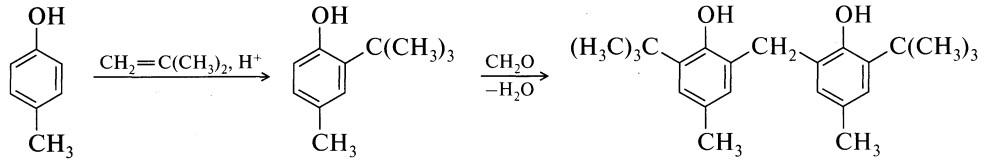
Ментол — душистое вещество с запахом мяты. Применяют в пищевой, кондитерской, ликероводочной и табачной промышленностях. Ментол — компонент лекарственных средств (валидол, борментол).

п-Крезол применяют для производства антиоксидантов. Алкилированием изобутиленом получают 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол):



п-крезол изобутилен 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол, агидол-1)

п-Крезол применяют также для получения агидола-2 — антиоксиданта — *бис*(2-гидрокси-5-метил-3-*трет*-бутилфенил)метана:

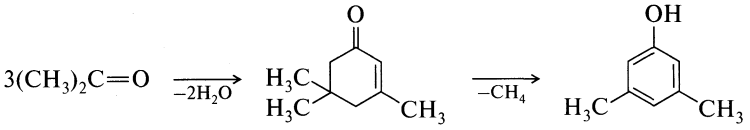


п-крезол 4-метил-2-*трет*-бутилфенол *бис*(2-гидрокси-5-метил-3-*трет*-бутилфенил)метан (агидол-2)

Агидол-2 применяют в качестве неокрашивающего стабилизатора для синтетического каучука, резин, ударопрочного полистирола, добавки к топливам и маслам, косметическим средствам и пищевым продуктам.

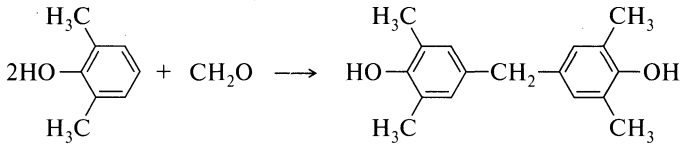
Ксиленолы применяют в производстве электроизоляционных материалов, огнестойкого турбинного масла, лаков, пластмасс, присадок к нефтепродуктам, пестицидов.

3,5-Ксиленол производят из изофорона, получаемого в свою очередь тримеризацией ацетона в присутствии этилата натрия, сопровождающейся внутримолекулярной кротоновой конденсацией:



ацетон изофорон 3,5-ксиленол

Конденсацией 2,6-ксиленола с формальдегидом в водно-щелочной среде получают с выходом 98,5% 4,4′-дигидрокси-3,3′,5,5′-тетраметилдифенилметан, применяющийся в качестве полупродукта для синтеза поликарбонатных, полиэфирных или триазиновых смол:

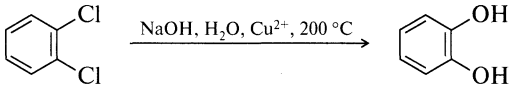


2,6-ксиленол 4,4′-дигидрокси-3,3′,5,5′-тетраметилдифенилметан

2,6-Ксиленол используют для производства полифениленэфирных смол, модифицированных стирольными полимерами, которые отличаются высокой теплостойкостью, негорючестью, улучшенными электроизоляционными свойствами, стабильностью. Эти смолы применяют в космической технике и автомобилестроении.

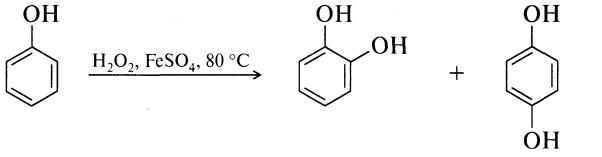
Пирокатехин образует бесцветные кристаллы с т. пл. 105 °С. При хранении темнеет. С $FeCl_3$ дает зеленое окрашивание. Встречается во многих растениях. Наибольшее применение нашел в качестве проявителя в фотографии.

Пирокатехин получают гидролизом *о*-дихлорбензола при повышенном давлении и температуре 200 °С:



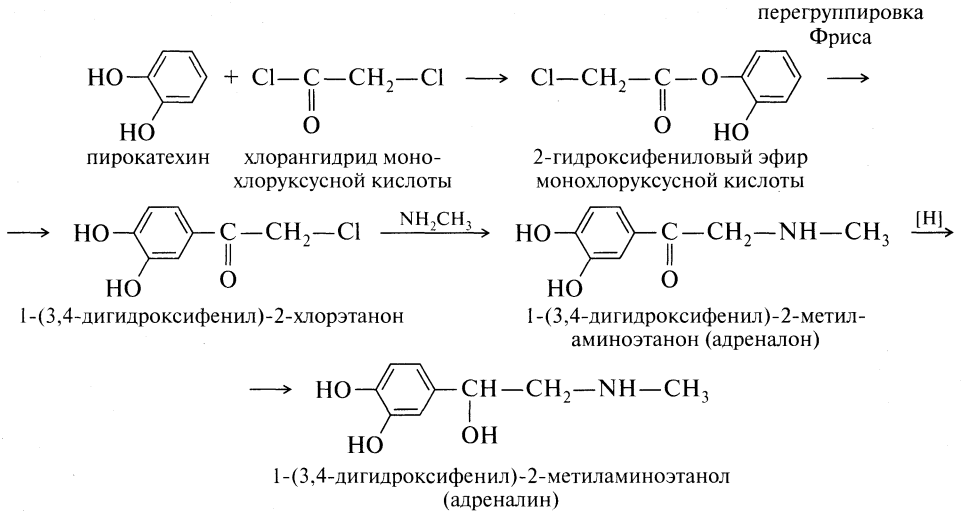
о-дихлорбензол пирокатехин

В научных работах последних лет гидрохинон и пирокатехин предлагается получать в основном гидроксилированием фенола H_2O_2 в присутствии $FeSO_4$. Суммарный выход двухатомных фенолов может достигнуть 90%:



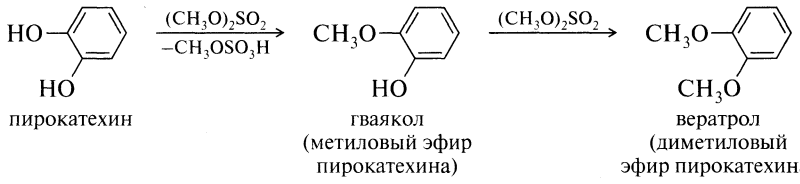
пирокатехин, 46% гидрохинон, 33%

Пирокатехин — исходный реагент для синтеза *адреналина*. Адреналин — гормон надпочечников. Сужает кровеносные сосуды, ускоряет сердцебиение, повышает кровеносное давление. В момент опасности адреналин выделяется в кровь, заставляя организм мобилизоваться. Его можно синтезировать следующим путем:

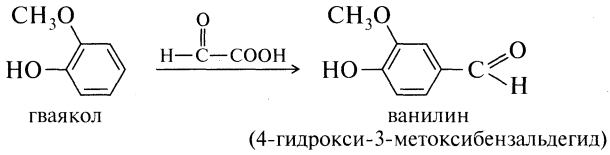


Синтез адреналина по указанной схеме приводит к образованию рацемической смеси. Расщепление на антиподы осуществляют по его реакции с винной кислотой. Природный адреналин — левовращающий; только он обладает физиологической активностью.

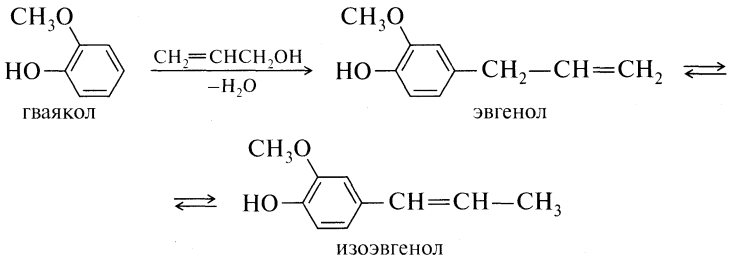
Метилирование пирокатехина диметилсульфатом приводит к образованию гваякола и вератрола:



Взаимодействием гваякола с глиоксиловой кислотой получают ванилин:



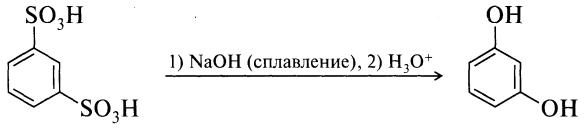
Алкилированием гваякола получают эвгенол — душистое вещество с ароматом гвоздики, изомеризацией которой синтезируют изоэвгенол:



Гваякол используется также для получения папаверина, гидрохлорид которого служит спазмолитическим и сосудорасширяющим средством.

Резорцин — бесцветное кристаллическое вещество со слабым запахом, т. пл. 110 °С, хорошо растворимое в воде.

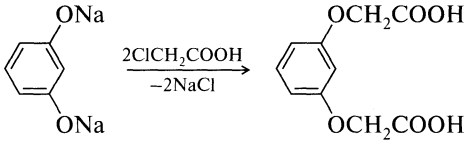
Резорцин получают в промышленности окислением 1,3-диизопропилбензола кислородом воздуха с последующим кислотным гидролизом образовавшегося пероксида до резорцина и ацетона или щелочным плавлением 1,3-бензолдисульфокислоты:



Резорцин используют в производстве резорцино-альдегидных смол, красителей, как антисептик. Эфиры резорцина служат пластификаторами и стабилизаторами полимеров.

Резорцино-альдегидные смолы применяют в основном как клеи холодного отверждения и в качестве пропиточных составов для шинного корда и резинотехнических изделий.

Взаимодействием водных растворов резорцинатов щелочных металлов с хлоруксусной кислотой получается 1,3-фенилендиоксиуксусная кислота, используемая как мономер в синтезе высокомолекулярных соединений:

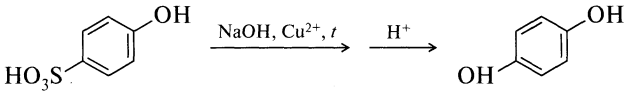


1,3-фенилендиоксиуксусная кислота

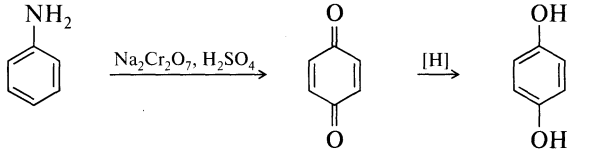
Гидрохинон — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 174 °С, растворим в воде, спирте, эфире.

В промышленности гидрохинон получают следующими способами:

- сплавлением *п*-фенолсульфоновой кислоты или *п*-хлорфенола со щелочью при 280—320 °С:

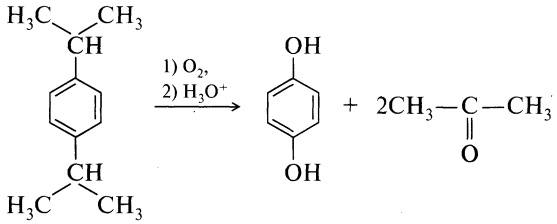


- окислением сульфата анилина MnO_2 или $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 до 1,4-бензохинона, который восстанавливают железом в воде в присутствии $NaHSO_3$. Выход гидрохинона составляет 80—85%:

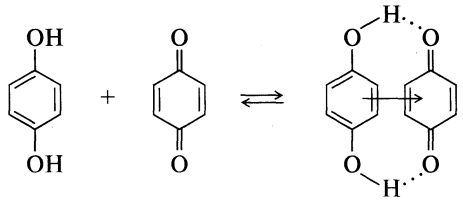


анилин *п*-бензохинон гидрохинон

• окислением 1,4-диизопропилбензола кислородом воздуха с последующим гидролизом *бис*-гидропероксида до гидрохинона и ацетона (гидропероксидная перегруппировка):



Гидрохинон — наиболее легко окисляемый из двухатомных фенолов. С хлоридом железа(III) образует темно-зеленые кристаллы хингидрона, представляющего собой устойчивый комплекс с переносом заряда от электронодонорного кольца гидрохинона к электронодефицитному кольцу *п*-бензохинона:

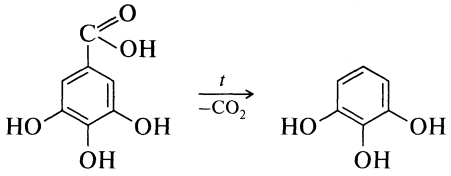


гидрохинон *п*-бензохинон хингидрон

Гидрохинон широко используют в качестве проявителя в фотографии, антиоксиданта и ингибитора полимеризации, как исходное сырье для синтеза красителей, в аналитической химии.

Пирогаллол — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 133 °С, без запаха, темнеющее на воздухе, хорошо растворяется в воде.

Пирогаллол в промышленности получают из природного соединения — галловой кислоты путем ее декарбоксилирования. Галловая кислота, как и другие полигидроксикислоты, декарбоксилируются легче, чем обычные ароматические кислоты:



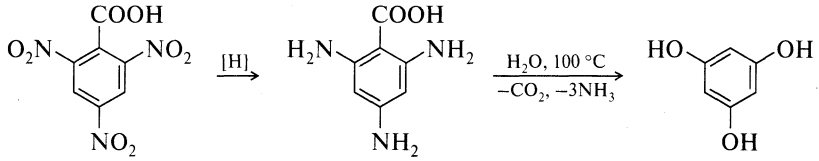
галловая кислота пирогаллол

Наиболее характерным свойством пирогаллола является способность окисляться, на этом и основано его применение: в качестве восстановителя, в фотографии, в газовом анализе для поглощения кислорода, при количественном и качественном определении различных элементов (Bi, Sb, Ti, Fe, Al и др.), для получения некоторых красителей.

Флороглюцин — бесцветные или слегка желтоватые кристаллы, темнеющие на свету. Плохо растворим в воде, хорошо — в спирте, эфире, пиридине.

С водным раствором $FeCl_3$ дает сине-фиолетовое окрашивание. Флороглюцин в виде гликозидов входит в состав многих природных веществ (флавонов, катехинов и др.).

Флороглюцин с небольшим выходом получается из 2,4,6-тринитробензойной кислоты, продукт восстановления которой гидролизуется с заменой аминогрупп гидроксилами, при этом одновременно происходит декарбоксилирование:

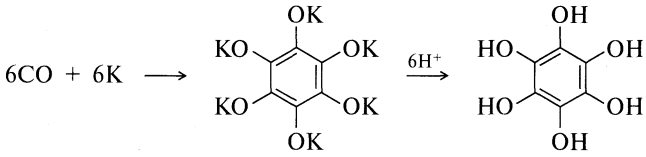


2,4,6-тринитробензойная кислота 2,4,6-триаминобензойная кислота флороглюцин

Флороглюцин используют для качественного и количественного определения пентоз и пентозанов, в основе которого лежит реакция с фурфуролом, в результате которой образуется нерастворимый в воде красный осадок. Флороглюцин применяют также для открытия ванилина и лигнина.

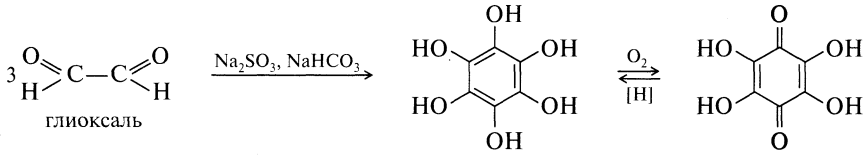
Гексагидроксибензол образует белые иглы, трудно растворимые в холодной воде и мгновенно восстанавливающие раствор нитрата серебра. При 200 °C они темнеют, не расплавляясь.

Гексагидроксибензол получают из продуктов взаимодействия металлического калия и оксида углерода:



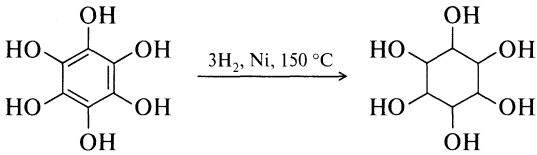
гексагидроксибензол

С небольшим выходом его можно получать из глиоксаля или восстановлением тетрагидроксибензохинона хлоридом олова:



глиоксаль гексагидроксибензол тетрагидрокси-1,4-бензохинон

При каталитическом восстановлении гексагидроксибензола водородом в присутствии никеля Ренея при 125–150 °C образуется инозит — гексагидроксициклогексан:



инозит

Инозит содержится в мышцах и многих органах животных и человека. Он чрезвычайно широко распространен и в растительном мире. Он является активным стимулятором роста дрожжей и других микроорганизмов.

ГЛАВА 23
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

23.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия

Простые эфиры являются производными спиртов, енолов и фенолов, в которых водородный атом гидроксильной группы замещен углеводородным остатком.

Простые эфиры классифицируют, как и спирты, по типу гибридизации атома углерода, с которым связан атом кислорода.

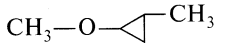
1. Простые эфиры, содержащие связь C_{sp^3}—O:
- диалкиловые эфиры, циклоалкиловые эфиры;
- циклические эфиры, содержащие трех-, четырехчленные циклы и более.
2. Простые эфиры, содержащие связь C_{sp^2}—O:
- алкенилалкиловые эфиры (виниловые эфиры);
- ариларилловые и алкиларилловые эфиры.
3. Простые эфиры, содержащие связь C_{sp^2}—O:
- алкилалкиниловые эфиры.

Для названия простых эфиров используется *радикально-функциональная* номенклатура, согласно которой название образуют из названий радикалов следующих в алфавитном порядке и слова ***эфир***, например диметиловый эфир, метилнафтил-1-овый эфир, нафтил-1-фениловый эфир и др.

Более сложные по составу простые эфиры называют по правилам *заместительной* номенклатуры, в соответствии с которой к названию более старшего углеводорода добавляют название радикала R—O— в качестве приставки, например циклогексилоксибензол, 2-октилоксинафталин. Для радикалов C_1—C_4 и фенила используется более краткая форма, когда суффикс ***-ил*** от названия радикала отбрасывается и заменяется на ***-окси***, например ***метокси-*** или ***фенокси-***. Этот принцип построения названия относится и к групповому названию ***алкокси-***.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—CH_3$$

дибутиловый эфир (бутоксибутан)



метилметилциклопропиловый эфир

$$Cl—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—Cl$$

β,β′-дихлордиэтиловый эфир

$$CH_3—O—CH=CH_2$$

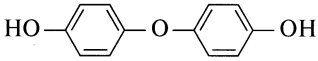
винилметиловый эфир (метоксиэтилен)

$$CH_2=CH—O—CH=CH_2$$

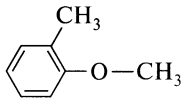
дивиниловый эфир (этеноксиэтилен)

$$CH_2=CH—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H—O—CH_3$$

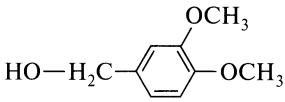
3-метоксибутен-1



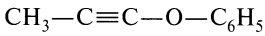
4,4′-дигидрокси-дифениловый эфир



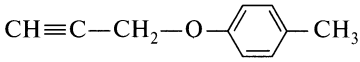
метил-*о*-толиловый эфир



3,4-диметоксибензиловый спирт (вератровый спирт)

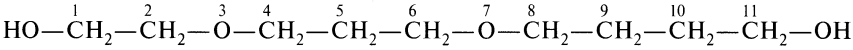


1-пропинилфениловый эфир (1-феноксипропин)

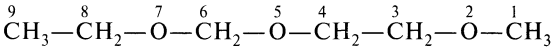


пропаргил-*п*-толиловый эфир (3-(*п*-толилокси)пропин)

Полиэфиры линейной структуры называют по *заместительной* номенклатуре, в соответствии с которой соединения рассматриваются как углеродная цепь, в которой часть атомов углерода замещена на атомы кислорода:

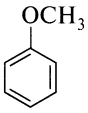


3,7-диоксаундекандиол-1,11

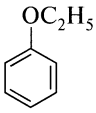


2,5,7-триоксанонан

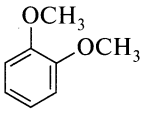
Правила номенклатуры IUPAC сохраняют некоторые *тривиальные* названия эфиров (в примерах даны полужирным шрифтом):



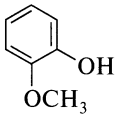
анизол (метилфениловый эфир, метоксибензол)



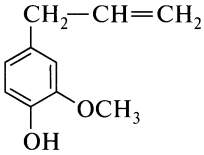
фенетол (фенилэтиловый эфир, этоксибензол



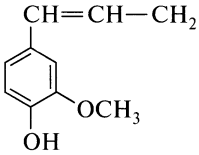
вератрол (1,2-диметоксибензол)



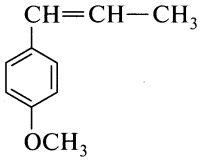
гваякол (*о*-метоксифенол, монометиловый эфир пирокатехина)



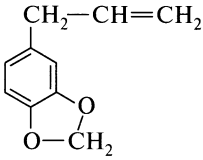
эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол)



изоэвгенол (2-метокси-4-пропенилфенол)

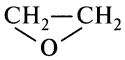


анетол (*п*-метокси-пропенилбензол)

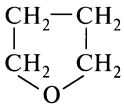


сафрол (1-аллил-3,4-метилен-диоксибензол)

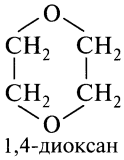
Циклические простые эфиры, производные дигидроксисоединений, называют как гетероциклические соединения. Насыщенные кислородсодержащие гетероциклы называют: ***оксиран*** (трехчленный), ***оксолан*** (пятичленный), ***диоксан*** (шестичленный с двумя атомами кислорода). Оксолан чаще называют *тетрагидрофураном* как производное ненасыщенного аналога — фурана:



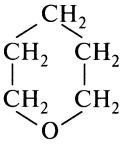
оксиран (этиленоксид)



оксолан (тетрагидрофуран)

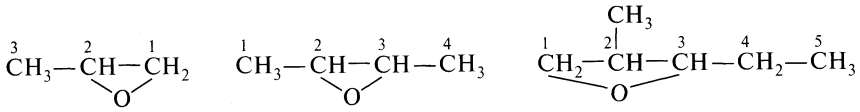


1,4-диоксан



тетрагидропиран

Для оксирана прочно сохраняется название *этиленоксид*. Оксираны часто называют эпоксидами, хотя надо помнить, что префикс ***эпокси-*** означает атом кислорода, связанный с двумя любыми атомами углерода в циклической системе, и не обязательно соседними:

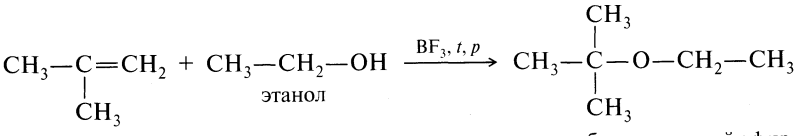


1,2-эпоксипропан (пропиленоксид) | 2,3-эпоксибутан (2,3-диметилоксиран) | 2-метил-1,3-эпоксипентан

23.2. Способы получения

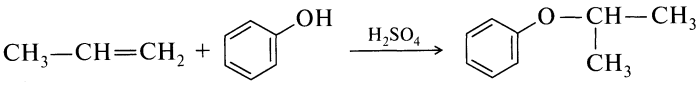
Методы получения простых эфиров были рассмотрены в предыдущих главах (см. 21.7 и 22.7). Ниже представлены наиболее общие методы их получения на примере частных реакций.

Присоединение спиртов и фенолов к алкенам. Эта реакция катализируется кислотами и протекает по правилу Марковникова:



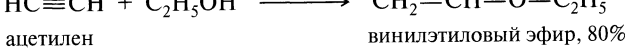
2-метилпропен | этанол | *трет*-бутилэтиловый эфир

Фенолы присоединяются труднее спиртов вследствие их более низкой нуклеофильности:



пропен | фенол | изопропилфениловый эфир

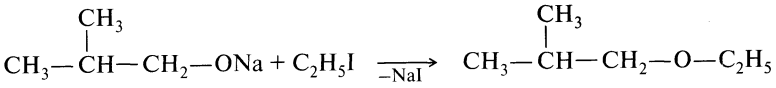
Присоединение спиртов и фенолов к алкинам. Спирты присоединяются к ацетилену в присутствии алкоксидов и гидроксидов щелочных металлов с образованием виниловых эфиров:



ацетилен | винилэтиловый эфир, 80%

Реакция протекает в достаточно жестких условиях: при температуре 130—160 °С и давлении 0,5—1,5 МПа. Несколько труднее (при 180 °С) присоединяются к ацетилену и фенолы, образуя винилфениловые эфиры.

Алкилирование спиртов и фенолов. Реакция Вильямсона. Реакция протекает по механизму S_N2, поэтому хороший выход достигается лишь в случае первичных алкилирующих реагентов, в качестве которых могут выступать алкилгалогениды, алкилсульфаты и алкилсульфонаты:



изобутилат натрия | изобутилэтиловый эфир, 85%

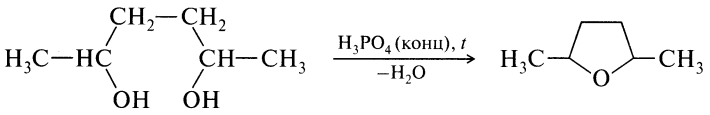
Метилирование спиртов диазометаном. Этот способ получения метиловых эфиров дает наиболее хорошие результаты в случае незатрудненных первичных и вторичных спиртов. Реакция протекает в присутствии кислого катализатора (HBF_4 или BF_3), однако кислоты с нуклеофильными анионами неприменимы:

$$\underset{\text{октанол-1}}{CH_3(CH_2)_6CH_2OH} + \underset{\text{диазометан}}{CH_2N_2} \xrightarrow[-N_2]{HBF_4} \underset{\text{метил-}н\text{-октиловый эфир, 87\%}}{CH_3(CH_2)_6CH_2OCH_3}$$

Дегидратация спиртов. Превращение первичных спиртов под действием минеральных кислот — старейший и до настоящего времени важнейший способ получения симметричных простых эфиров. Вторичные и третичные спирты в этих условиях отщепляют воду с образованием алкенов. Третичные спирты дают хорошие выходы смешанных эфиров в реакциях с первичными спиртами:

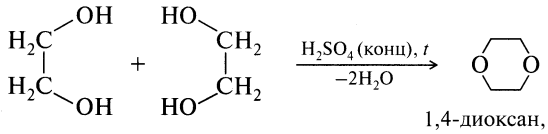
$$\underset{\textit{трет}\text{-бутанол}}{(CH_3)_3COH} + \underset{\text{этанол}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\,(15\%)} \underset{\textit{трет}\text{-бутилэтиловый эфир, 95\%}}{(CH_3)_3C{-}O{-}C_2H_5}$$

В случае диолов реакция дегидратации может протекать как межмолекулярно, так и внутримолекулярно с образованием циклических эфиров. 1,4-Диолы в этих условиях дают производные тетрагидрофурана:



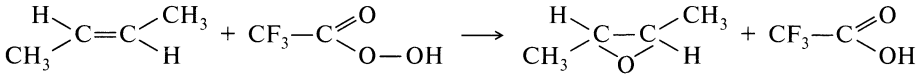
гександиол-2,5 2,5-диметилтетрагидрофуран, 85%

При нагревании этиленгликоля с серной кислотой образуется 1,4-диоксан:



1,4-диоксан, 65%

Получение оксиранов. ***Реакция Прилежаева.*** Наиболее важный метод получения оксиранов (эпоксисоединений) основан на окислении, или «эпоксидировании», алкенов при действии пероксикарбоновых кислот RCOOOH. Конечным результатом реакции является присоединение кислорода по двойной связи; этот процесс происходит только *цис*-способом, при этом образующийся эпоксид имеет ту же конфигурацию, что и алкен:



транс-бутен-2 трифторперокси-уксусная кислота *транс*-2,3-диметил-оксиран трифторуксусная кислота

Этиленоксид и пропиленоксид ввиду их практической значимости производятся в больших масштабах. Этиленоксид получают прямым окислением этилена над серебряным катализатором:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{O_2,\ 300-400\ ^\circ C,\ Ag/Al_2O_3} \underset{\text{этиленоксид}}{H_2C-CH_2\ (O)}$$

Пропиленоксид получают окислением пропилена гидропероксидами в присутствии π-комплексов молибдена.

Дегидрогалогенирование галогенгидринов. Оксираны обычно получают из галогенгидринов, которые имеют атом галогена и гидроксильную группу у соседних атомов углерода. Это второй по значимости метод получения эпоксисоединений:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ H_2O} \underset{\text{этиленхлоргидрин}}{CH_2(OH)-CH_2(Cl)} \xrightarrow[-H_2O,\ -NaCl]{NaOH} \underset{\text{этиленоксид}}{H_2C-CH_2\ (O)}$$

В качестве побочного продукта на первой стадии реакции образуется 1,2-дихлорэтан, образование которого объясняет механизм ее протекания, включающий следующие стадии:

Первая стадия. Образование электрофильного реагента:

$$Cl_2 \xrightarrow{H_2O} Cl^+ + Cl^-$$

Вторая стадия. Образование хлорониевого катиона:

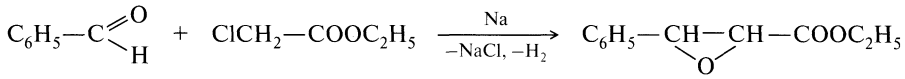
$$H_2C{=}CH_2 + Cl^+ \longrightarrow H_2C{=}CH_2\ (Cl^+)$$

Третья стадия. Стабилизация хлорониевого катиона:

$$H_2C{=}CH_2\ (Cl^+) \xrightarrow{OH^-} HOCH_2-CH_2Cl$$
$$H_2C{=}CH_2\ (Cl^+) \xrightarrow{Cl^-} ClCH_2-CH_2Cl$$

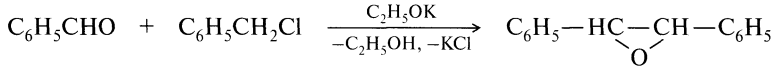
Другим побочным продуктом на стадии получения этиленхлоргидрина является β,β-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) $O(CH_2CH_2Cl)_2$.

Конденсация карбонильных соединений с эфирами α-галогенкарбоновых кислот. Реакция Дарзана—Эрленмейера—Кляйзена. Разработано несколько способов получения α-оксидных соединений конденсацией в присутствии основания карбонильных соединений с α-галогензамещенными сложными эфирами или с α-галогензамещенными кетонами. Этиловый эфир β-фенилглицидной кислоты образуется при конденсации бензальдегида с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты под влиянием металлического натрия в среде абсолютного эфира:



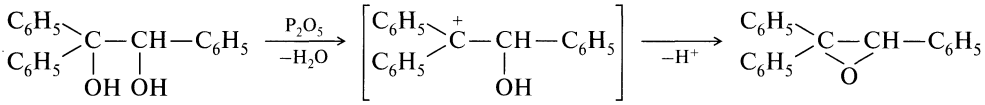
бензальдегид | этиловый эфир монохлоруксусной кислоты | этиловый эфир β-фенилглицидной кислоты

В реакцию вступают алифатические, алициклические, ароматические, алкилароматические и гетероциклические альдегиды и кетоны, а также α,β-непредельные соединения. Аналогично эфирам α-галогензамещенных кислот реагируют другие соединения, содержащие активный атом водорода: α-галогенсульфоны, α-галогенкетоны, амиды α-галогенкарбоновых кислот и т. п., например:



бензальдегид | бензилхлорид | 1,2-дифенилоксиран

Дегидратация α-гликолей. Теоретически дегидратация любых α-гликолей должна привести к образованию α-оксидов. Однако практически при действии на α-гликоль водоотнимающих средств образуются альдегиды или кетоны, или производные диоксана в зависимости от условий реакции. Однако те α-гликоли, которые при дегидратации образуют устойчивые катионы (механизм *E*1), превращаются в α-оксиды. Например, при нагревании трифенилэтиленгликоля с P_2O_5 в среде бензола получается трифенилэтиленоксид:



трифенилэтиленгликоль | трифенилэтиленоксид

23.3. Физические свойства

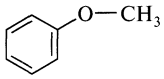
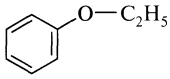
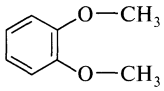
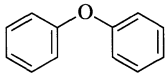
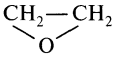
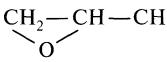
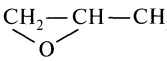
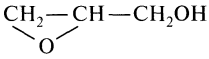
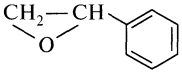
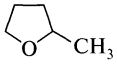
Простые эфиры являются, как правило, жидкостями (простейшие) со своеобразным запахом и довольно низкими температурами кипения (табл. 23.1). Только диариловые эфиры являются твердыми веществами.

Из-за неспособности простых эфиров образовывать между собой водородные связи их температуры кипения близки к температурам кипения соответствующих по молекулярной массе алканов, но значительно ниже температур кипения изомерных спиртов:

Соединение	$CH_3—CH_2—CH_3$	$CH_3—O—CH_3$	$CH_3—CH_2—OH$
Молекулярная масса	44,1	46,1	46,1
Т. кип., °С	–42,1	–23	78,5

Простые эфиры легче воды и плохо в ней растворимы. Диэтиловый эфир вследствие образования водородных связей с водой частично в ней растворим (7,5 г в 100 г воды).

Таблица 23.1. **Физические свойства простых эфиров**

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	$pK^*_{BH^+}$
Алифатические				
Диметиловый эфир	$CH_3—O—CH_3$	–139	–23	–3,8
Диэтиловый эфир	$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$	–116	35	–3,6
Диизопропиловый эфир	$(CH_3)_2CH—O—CH(CH_3)_2$	–86	68	–4,3
Дибутиловый эфир	$CH_3(CH_2)_3—O—(CH_2)_3CH_3$	–95	142	–5,4
Дивиниловый эфир	$CH_2{=}CH—O—CH{=}CH_2$	–101	28	
Диаллиловый эфир	$CH_2{=}CHCH_2OCH_2CH{=}CH_2$	–95	94	
1,2-Диметоксиэтан(глим)	$CH_3—O—CH_2CH_2—O—CH_3$	–58	84	–3,3
Алкилароматические				
Анизол		–38	154	–6,5
Фенетол		–30	170	–6,4
Вератрол		23	206	
Ароматические				
Дифениловый эфир		27	258	
Циклические				
Оксиран (этиленоксид)		–112	11	
Метилоксиран (пропиленоксид)		–112	34	
Хлорметилоксиран (эпихлоргидрин)		–48	119	
Гидроксиметилоксиран (глицидный спирт, глицидол)		–45	162—163	
Фенилоксиран (стиролоксид)		–36	194	
Оксетан		–97	48	–2,0
Оксолан (тетрагидрофуран)		–109	66	–2,1
2-Метилоксолан		–137	80	
1,3-Диоксан		–42	105	
1,4-Диоксан		12	102	–3,2

* Для растворов в разбавленной серной кислоте.

В простых эфирах растворяются многие органические соединения, но не растворяются неорганические; благодаря этому простые эфиры используются для отделения органических соединений от неорганических.

23.4. Спектральные методы идентификации

Электронная спектроскопия. Поглощение света диалкиловыми и циклическими простыми эфирами обусловлено $\sigma \rightarrow \sigma^*$- и $n \rightarrow \sigma^*$-переходами, которые проявляются в дальней ультрафиолетовой области спектра. Полосы поглощения диэтилового эфира совпадают с полосами поглощения метилового спирта: $\lambda = 150$ нм и $\lambda = 184$ нм. Оксиран имеет одну полосу при $\lambda_{max} = 171$ нм ($\lg \varepsilon = 3{,}75$), 1,4-диоксан при $\lambda_{max} = 180$ нм ($\lg \varepsilon = 3{,}78$), а тетрагидрофуран две полосы: малоинтенсивная полоса при $\lambda_{max} = 190$ нм ($\lg \varepsilon = 2{,}78$) и вторая полоса при $\lambda_{max} = 172$ нм ($\lg \varepsilon = 3{,}40$).

Электронные спектры алкилариловых эфиров имеют, как правило, две характеристические полосы поглощения, по происхождению подобные полосам в спектре фенола. Так, у анизола наблюдается малоинтенсивная полоса ($\lambda = 269$ нм, $\lg \varepsilon = 3{,}17$) и комплексная коротковолновая полоса ($\lambda_{max} = 217$ нм, $\lg \varepsilon = 3{,}81$), включающая в себя полосу, связанную с возбуждением бензольного кольца и внутримолекулярным переносом заряда с метоксильной группы на кольцо.

ИК-спектроскопия. Для простых эфиров характерными являются полосы, обусловленные колебаниями простой эфирной связи С—О—С.

Диалкиловые и циклические эфиры имеют в ИК-спектре интенсивную и широкую полосу асимметричных колебаний в области 1150—1085 см$^{-1}$.

Алкилариловые и виниловые эфиры характеризуются двумя интенсивными полосами в ИК-спектре валентных колебаний С—О—С-группы: асимметричные — в области 1275—1200 см$^{-1}$, симметричные — в области 1075—1020 см$^{-1}$ (рис. 23.1).

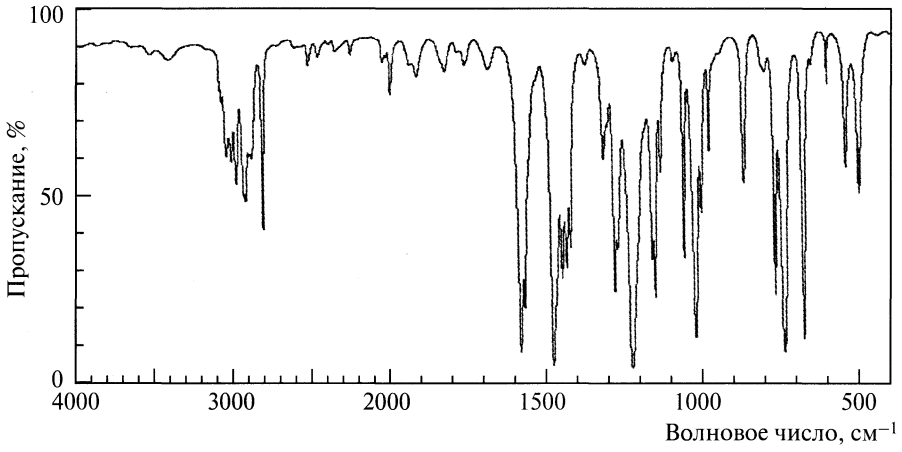


Рис. 23.1. ИК-спектр анизола

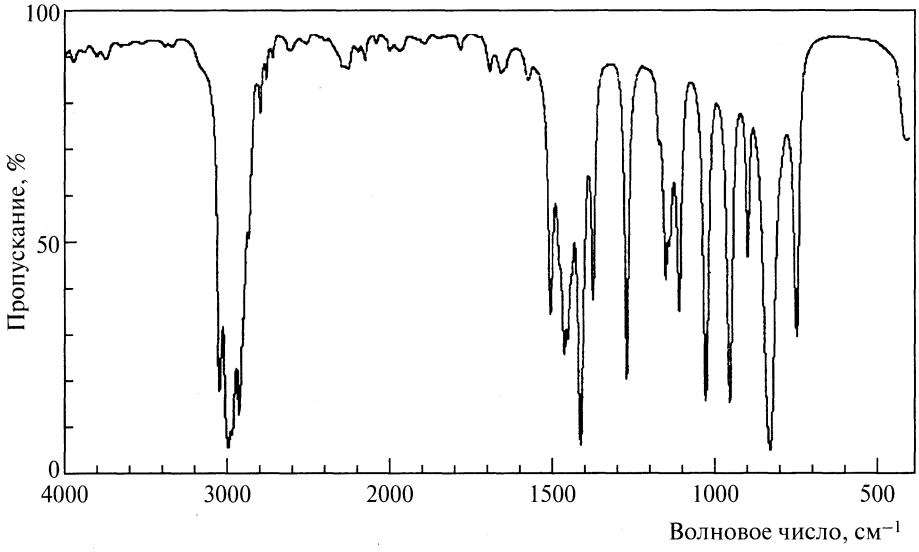


Рис. 23.2. ИК-спектр пропиленоксида

Характеристическая полоса поглощения эпоксидного цикла проявляется в области 1266 $см^{-1}$ (рис. 23.2). Наличие у α-углеродного атома метильного радикала смещает характеристические частоты кольца в длинноволновую область (у этиленоксида характеристическая полоса в области 1250 $см^{-1}$).

ЯМР-спектроскопия. Вследствие дезэкранирования протонов α-углеродного атома эфирным кислородом их сигналы в ПМР-спектре (рис. 23.3) смещены в более слабое поле. Аналогичная закономерность проявляется в ЯМР ^{13}C-спектре (рис. 23.4).

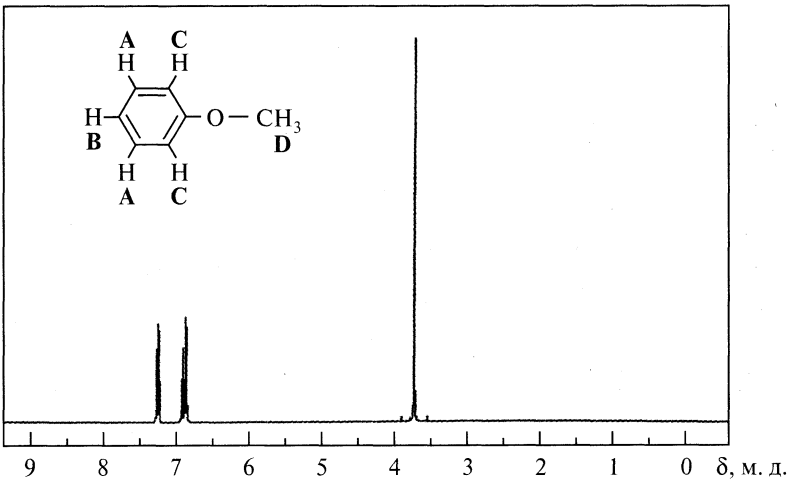


Рис. 23.3. ПМР-спектр анизола:
A — 7,26 м. д.; **B** — 6,92 м. д.; **C** — 6,88 м. д.; **D** — 3,74 м. д.

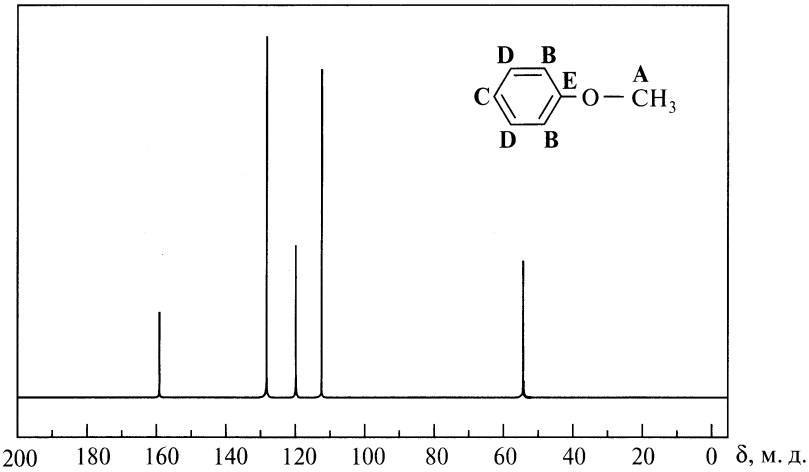
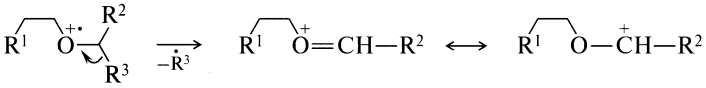


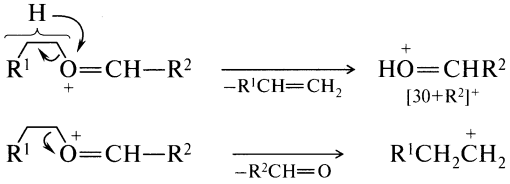
Рис. 23.4. ЯМР ^{13}C-спектр анизола:
A — 55,06 м. д.; **B** — 113,96 м. д.; **C** — 120,72 м. д.; **D** — 129,50 м. д.; **E** — 159,66 м. д.

Масс-спектрометрия. Пики молекулярных ионов простых эфиров за исключением низших гомологов имеют незначительную интенсивность, однако эти ионы все же более стабильны, чем $M^{+\bullet}$ спиртов. Их интенсивность уменьшается по мере увеличения длины цепи и разветвленности алкильных радикалов. Молекулярные ионы ароматических и алкилароматических эфиров характеризуются интенсивными пиками.

Гомолитический разрыв следующей за атомом O связи C—C приводит к кислородсодержащим фрагментам. Преимущественно разрывается связь около наиболее замещенного атома C с отрывом самой крупной алкильной группы ($C_nH_{2n+1}O^+$, m/z 31, 45, 59, ...):



За этим гомолизом происходит элиминирование алкенов, карбонильных групп или воды:

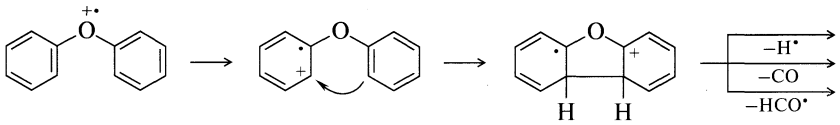


Конкурирующим процессом особенно при увеличении молекулярной массы является гетеролитический разрыв связи при атоме O, приводящий к сильным сигналам алкильных ионов. Чем крупнее и чем более разветвлены алкильные остатки, тем более предпочтительным является их отрыв.

Для арилметиловых эфиров активно идет отщепление молекулы формальдегида или последовательное отщепление метильной группы и молекулы

C=O (аналог «фенольного» распада). Если в ароматическом ядре такого эфира присутствуют длинные алкильные заместители, то потере молекулы формальдегида предшествует бензильный разрыв. Еще одной реакцией распада $M^{+\bullet}$ алкилариловых эфиров является отщепление молекулы алкена. Образующиеся молекулярные катион-радикалы простых алкилариловых эфиров характеризуются интенсивными пиками и очень полезны для установления принадлежности образца к изомерным соединениям.

Дифениловый эфир распадается с выбросами атома водорода, молекулы C=O или радикала HC=O$^{\bullet}$. Пик молекулярного иона максимален в спектре, причем распаду может предшествовать изомеризация:

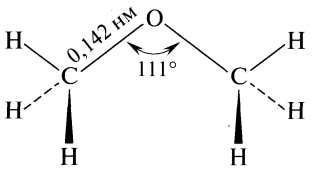


В целом масс-спектры эфиров характеризуются теми же гомологическими сериями ионов, что и спектры спиртов: алкановой, алкеновой, спиртовой. Алкильные фрагменты C_nH_{2n+1} (m/z 29, 43, 57, ...) с максимумами, возникающими из-за разрыва связи C—O. Алкенильные серии C_nH_{2n} (m/z 28, 42, 56, ...) появляются из-за элиминирования спирта. Кислородсодержащие фрагменты $C_nH_{2n+1}O$ (m/z 31, 45, 59, ...) имеют максимумы, связанные с разрывом следующей за кислородом связи C—C.

Масс-спектры алкилариловых эфиров содержат фрагменты ароматических углеводородов C_nH_n и $C_nH_{n\pm1}$ (m/z 39, 51—53, 63—65, 75—77, ...).

23.5. Электронное и пространственное строение

Благодаря более электроотрицательному атому кислорода по сравнению с атомом углерода связь C—O полярна. Полярность этой связи, ее длина, энергия и угол между связями C—O—C различны в зависимости от вида гибридизации связанных атомов кислорода и углерода. В диметиловом эфире угол связи ⟩C—O—C⟨ близок к тетраэдрическому:



Среднее значение энергии связей C—O в эфирах и C—C в алканах близко между собой, к тому же связь C—O несколько короче связи C—C (0,142 и 0,154 нм соответственно). Приведенные данные свидетельствуют о том, что все связи в простых эфирах являются довольно прочными и для их расщепления требуются жесткие условия. В алкилариловых и диариловых

эфирах наблюдается взаимодействие свободной пары электронов кислорода с π-электронами бензольного кольца, что также приводит к упрочнению связей С—О.

Энергия ионизации простых эфиров ниже, чем у соответствующих алканов или спиртов, что свидетельствует об их более высоких электронодонорных свойствах:

Соединение	CH_4	H_2O	CH_3OH	CH_3OCH_3	$C_2H_5OC_2H_5$
ЭИ, эВ	12,5	12,62	10,85	9,94	9,53

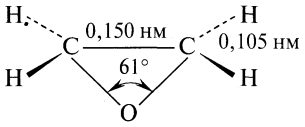
Увеличение алкильной группы у атома кислорода как эфиров, так и спиртов закономерно снижает потенциал ионизации. Ниже представлен потенциал ионизации атома кислорода в некоторых спиртах и эфирах:

R	CH_3	C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
ЭИ спиртов R—OH, эВ	10,85	10,46	10,29	10,09
ЭИ эфиров R—O—R, эВ	9,94	9,53	9,32	8,94

Простые эфиры имеют меньший дипольный момент, чем спирты (эфиры — 1,2—1,3 D, спирты — до 1,7 D), например:

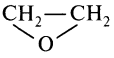
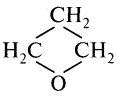
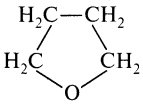
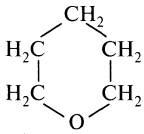
$C_2H_5—O—C_2H_5$ $\mu = 1{,}18$ D $C_2H_5—O—H$ $\mu = 1{,}70$ D

Эпоксидный цикл представляет собой почти правильный треугольник со значительно деформированными валентными углами (~ 60 °С). Как и циклопропан, этиленоксид представляет напряженный цикл, в котором происходит только частичное перекрывание атомных орбиталей:



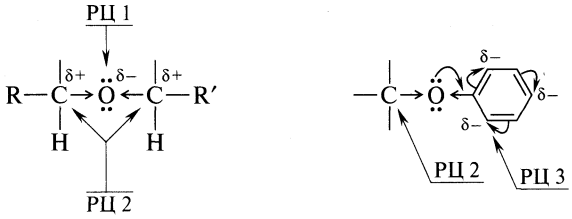
Как и в простых эфирах, эпоксидная группировка полярна. Этиленоксид имеет дипольный момент 1,88 D, пропиленоксид — 1,81D.

С увеличением размеров цикла основность несвязывающей электронной пары атома кислорода растет. Об этом говорят данные фотоэлектронной спектроскопии:

Соединение				
I, эВ	10,57	9,63	9,50—9,55	9,46

23.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности

Исходя из электронного характера связей в простых эфирах и влияния на их состояние радикалов R и R′, следует ожидать следующих направлений их химических превращений:

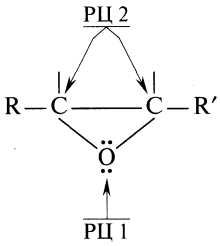


РЦ 1 — нуклеофильный реакционный центр. Поскольку атом кислорода обладает высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, следует ожидать, что простые эфиры будут проявлять слабые *n*-основные свойства, как основания Бренстеда, и жесткие, как основания Льюиса.

РЦ 2 — электрофильные центры простых эфиров. Под влиянием электроотрицательного атома кислорода повышается электрофильность α-углеродного атома, и, следовательно, следует ожидать, что простые эфиры будут проявлять склонность к реакциям с нуклеофильными реагентами (реакции S_N) с отщеплением RO^--нуклеофила (или $R'O^-$). При этом в диалкиловых эфирах, содержащих различные радикалы R и R′, нуклеофильной атаке будет подвергаться преимущественно более электронодефицитный и пространственно незатрудненный атом углерода.

РЦ 3 — электрофильные центры ароматического кольца — его *орто*- и *пара*-положения. В алкилариловых эфирах нуклеофильная атака должна преимущественно быть направлена на α-атом углерода алкильного радикала; электрофильная — на *орто*- и *пара*-положения арильного радикала.

Как и в простых эфирах, эпоксиды имеют один нуклеофильный центр и два электрофильных центра:



РЦ 1 — нуклеофильный и *n*-основной центр эпоксидов, определяемый наличием на атоме кислорода неподеленной пары электронов. Он будет определять и способствовать кислотно-катализируемым реакциям, приводящим к раскрытию цикла.

РЦ 2 — электрофильные реакционные центры. Вследствие поляризации связей С—О и напряженности цикла для эпоксидных соединений характерными реакциями будут реакции с нуклеофильными реагентами, протекающими с раскрытием цикла. При этом направление атаки нуклеофильных реагентов должно во многом определяться характером заместителей R и R′.

23.7. Химические свойства

Основные свойства. В ряду кислородсодержащих соединений простые эфиры являются более сильными основаниями, чем спирты. Последние проявляют более сильные основные свойства, чем вода. Этот вывод вытекает, если принять во внимание индуктивные эффекты заместителей, связанных с атомом кислорода. Аналогичный вывод можно сделать, если исходить из числовых значений потенциала ионизации этих соединений.

Установлено, что основность спиртов и эфиров и в газовой, и в жидкой фазах растет одинаково по мере увеличения донорных свойств алкильной группы:

$$CH_3— < CH_3CH_2— < (CH_3)_2CH— < (CH_3)_3C—$$

Поэтому в зависимости от природы углеводородных радикалов, основность меняется в ряду:

$$\begin{matrix}Alk\\Alk\end{matrix}\!\!>\!O > \begin{matrix}Alk\\Ar\end{matrix}\!\!>\!O > \begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!O$$

И если электронная структура спиртов отражается в их склонности к разнообразию химических превращений, то эфиры отличаются прежде всего своими электронодонорными свойствами, способностью к специфической сольватации. Именно поэтому эфиры — диэтиловый, тетрагидрофуран, диоксан, диглим и другие, являются традиционными растворителями для проведения очень многих реакций, в том числе для реакции Гриньяра. Ввиду слабых нуклеофильных свойств атома кислорода простые эфиры являются слабыми *n*-основаниями Брёнстеда и, отсюда, способны образовывать оксониевые соли в безводной среде только с сильными кислотами Брёнстеда и взаимодействовать с жесткими кислотами (по Пирсону): $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, BF_3 и др.

Простые эфиры хорошо растворяются в концентрированной серной кислоте с образованием солей оксония:

$$(C_2H_5)_2O: + H_2SO_4 \rightleftarrows (C_2H_5)_2\overset{+}{O}—H + HSO_4^-$$

С кислотами Льюиса простые эфиры образуют комплексы с переносом заряда (КПЗ):

$$\begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3CH_2\end{matrix}\!\!>\!O: + BF_3 \rightleftarrows \begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3CH_2\end{matrix}\!\!>\!O:\!\rightarrow BF_3$$

эфират трифторида бора
и диэтилового эфира

Образование триалкилоксониевых солей. При взаимодействии галогеналканов с кислотами Льюиса ($SbCl_5$, BF_3 и др.) образуются устойчивые соли

карбокатионов. Взаимодействие последних с простыми эфирами приводит к образованию устойчивых триалкилоксониевых солей, в которых положительно заряженный атом кислорода с тремя алкильными группами связан ионной связью с комплексным анионом. Образование, например, триэтилоксонийгексахлорантимоната постадийно можно представить так.

Первая стадия. Образование этилгексахлорантимоната:

$$C_2H_5Cl + SbCl_5 \longrightarrow [C_2H_5]^+SbCl_6^-$$

Вторая стадия. Образование соли триэтилоксонийгексахлорантимоната:

$$[C_2H_5]^+SbCl_6^- + :O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \left[C_2H_5{-}O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]^+SbCl_6^-$$

Соли триалкилоксония являются самыми сильными алкилирующими средствами. Они легко алкилируют в мягких условиях практически все гидроксилсодержащие соединения:

$$R{-}OH + [(C_2H_5)_3O]^+SbCl_6^- \longrightarrow R{-}O{-}C_2H_5 + [(C_2H_5)_2{-}OH]^+SbCl_6^-$$

Расщепление галогеноводородами. Дефицит электронной плотности на атоме углерода в простых эфирах недостаточно велик, чтобы в мягких условиях проходило расщепление довольно прочной $\geqslant$C—O-связи с отщеплением аниона $R{-}O^-$. Довольно сильный нуклеофил анион RO^-, как и HO^- в спиртах, является плохой уходящей группой. В кислой среде за счет свободной пары электронов на атоме кислорода образуется оксониевый катион, в котором уходящей группой становится спирт:

$$R{-}\overset{\delta+}{C}H_2{-}\underbrace{\overset{\delta-}{O}{-}R'}_{\text{плохо уходящая группа}} + H{-}X \rightleftharpoons \left[R{-}\overset{\delta+}{C}H_2{-}\underbrace{\overset{+}{O}{-}R'}_{\text{хорошо уходящая группа}}\atop\quad\;\; H\right]X^- \xrightarrow{t} R{-}CH_2X + R'{-}OH$$

В результате протонирования простого эфира происходит не только преобразование плохой уходящей группы в хорошую, но и дополнительно усиливается электрофильность атома углерода и возрастает его чувствительность к нуклеофильной атаке.

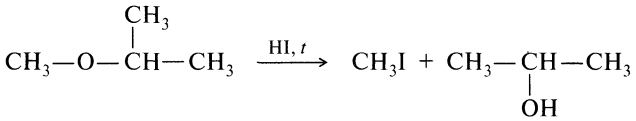
Таким образом, одной из реакций электрофильного центра простых эфиров является реакция их расщепления по связи C—O, однако расщепление происходит только под действием сильных оснований или сильных кислот при повышенной температуре.

Практическое значение приобрели реакции расщепления под действием HI и кислот Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3, BCl_3, BBr_3). Реакция включает образование эфирата и внутримолекулярное нуклеофильное замещение:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>O: + BCl_3 \rightleftharpoons \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>O:\rightarrow B{-}Cl\,(Cl)(Cl) \xrightarrow{t} R{-}Cl + R{-}O{-}B\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

эфират трихлорида бора

В диалкиловых эфирах, содержащих два различных первичных радикала или первичный и вторичный радикалы, нуклеофильной атаке преимущественно подвергается тот углеродный атом, который обладает большим дефицитом электронов и наименее стерически затруднен:

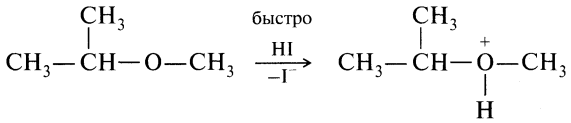


изопропилметиловый эфир иодметан пропанол-2

Механизм реакции. В зависимости от природы радикалов R и R′ расщепление связи C—O в диалкиловом эфире при действии на него галогеноводородных кислот может проходить по механизму S_N1 или S_N2.

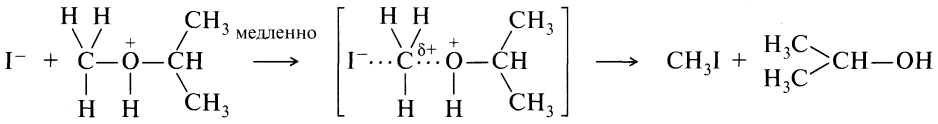
Механизм S_N2 включает следующие стадии.

Первая стадия. Образование катиона диалкилоксония:



катион изопропилметилоксония

Вторая стадия. Нуклеофильная атака на электронодефицитный атом углерода и образование конечного продукта:

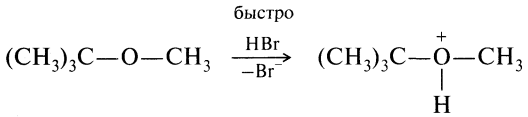


пропанол-2

Диалкиловые эфиры, один из радикалов которых является первичным, а другой — третичным, аллильным или бензильным, при действии галогеноводородной кислоты всегда расщепляется с образованием первичного спирта, что указывает на S_N1 механизм.

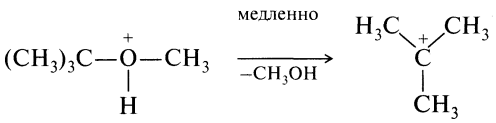
Механизм S_N1 включает следующую последовательность стадий.

Первая стадия. Образование катиона диалкилоксония:



катион *трет*-бутилметилоксония

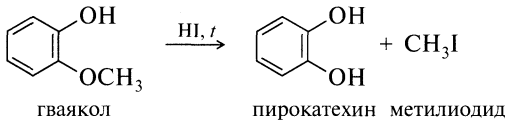
Вторая стадия. Образование карбокатиона:



трет-бутил-катион

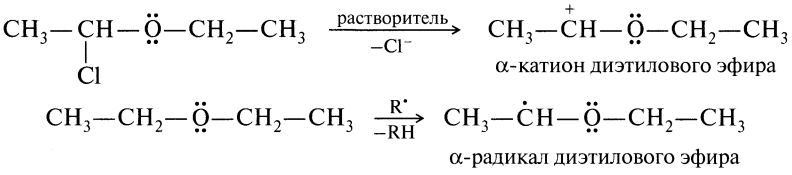
Третья стадия. Стабилизация карбокатиона:

В *алкилариловых эфирах* под действием галогеноводородных кислот всегда разрывается связь O—Alk с образованием галогеналкана и фенола:

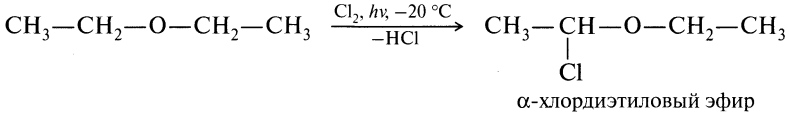


Эта реакция положена в основу количественного определения метоксильных или этоксильных групп по Цейзелю.

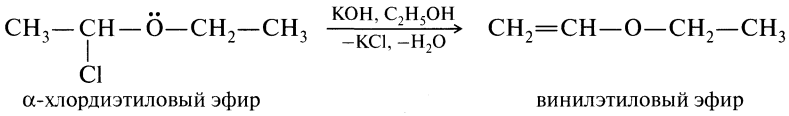
α-Галогенирование. Эфирный кислород проявляет заметную активность в стабилизации электронодефицитного центра, который образуется в реакциях, протекающих как с участием карбокатионов, так и радикалов:



Способность эфирного кислорода стабилизировать α-радикал за счет перекрывания *p*-орбиталей α-атома углерода и атома кислорода благоприятствует реакциям радикального замещения. Простые эфиры легко вступают в реакции радикального замещения:

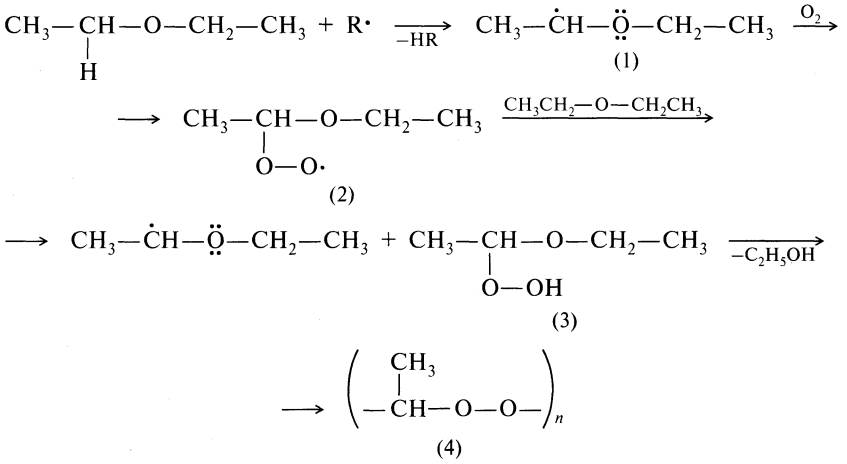


Дегидрохлорированием α-хлорзамещенных эфиров получают алкилвиниловые эфиры:



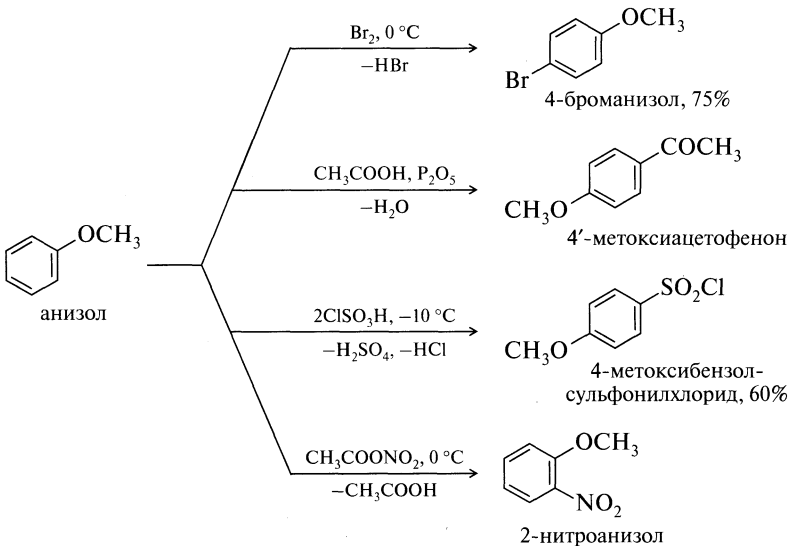
Окисление. Диалкиловые эфиры под действием кислорода воздуха или других окислителей легко вступают в реакцию автоокисления. Как и в предельных углеводородах, реакция начинается с атаки любым свободным радикалом α-водородного атома. При этом образуется устойчивый радикал (1). Присоединение кислорода приводит к образованию пероксидного радикала (2), который, взаимодействуя с другой молекулой эфира, образует гидро-

ксид (3). При отщеплении молекулы этанола образуются олигомерные пероксиды (4):



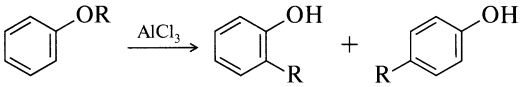
Гидроксиды, пероксиды и олигопероксиды представляют собой сильнейшие взрывчатые вещества. Из эфиров пероксиды удаляют, обрабатывая их раствором солей железа(II).

Реакции алкилариловых эфиров. ***Электрофильное замещение.*** В алкилариловых эфирах алкоксигруппа OR активирует кольцо, проявляя электронодонорные свойства значительно сильнее, чем R. При этом повышается электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца (ориентант I рода) и облегчается протекание реакций электрофильного замещения по сравнению с аренами. Эти реакции осуществляются в более мягких условиях без эффективных катализаторов и в большинстве случаев с преимущественным образованием *пара*-изомеров. Примеры реакций приведены ниже:



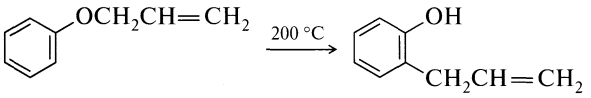
В то же время активирующее влияние алкоксигруппы намного слабее, чем гидроксигруппы. Поэтому алкилариловые эфиры не вступают в те реакции электрофильного замещения, которые требуют более высокой электронной плотности в кольце (нитрозирование, реакции Кольбе—Шмитта и Реймера—Тимана, азосочетания и др.). Такое различие в реакционной способности объясняется тем, что алкилариловые эфиры, в отличие от фенолов, не способны ионизироваться с образованием активного феноксид-иона.

Перегруппировка в замещенные фенолы. При обработке алкилариловых эфиров серной кислотой или кислотами Льюиса наблюдается миграция алкильного радикала в *орто*- и *пара*-положения ароматического кольца с образованием изомерных алкилфенолов:



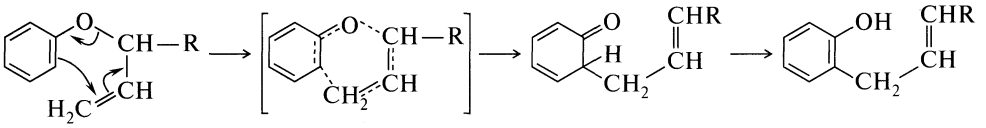
Наиболее легко мигрируют третичные, бензильные и особенно аллильные радикалы, труднее всего — первичные. Практическая значимость реакции невелика из-за невысоких, как правило, выходов (кроме перегруппировки аллиловых эфиров).

Перегруппировка Кляйзена. Превращение аллилфенилового эфира в 2-аллилфенол при кипячении в отсутствии катализатора представляет собой термическую перегруппировку (открыта немецким химиком Л. Кляйзеном, 1912):



аллилфениловый эфир 2-аллилфенол, 85%

Установлено, что эта реакция протекает как согласованный одностадийный процесс, в ходе которого разрывается связь между атомом кислорода и аллильным радикалом; одновременно образуется новая связь между *орто*-атомом углерода кольца и концевым атомом углерода аллильного радикала с перемещением π-связей. В этом синхронном процессе исходный эфир через шестичленное *квазиароматическое* переходное состояние (1) превращается в неароматический аллилдиенон (2), который в результате переноса протона восстанавливает ароматичность в конечном продукте (3):



(1) (2) (3)

При миграции в *орто*-положение аллильная группа всегда претерпевает аллильный сдвиг, т. е. заместитель в α-положении к атому кислорода оказывается в γ-положении к кольцу, и наоборот. В аллиловых эфирах, где оба

орто-положения заняты, миграция осуществляется в *пара*-положение и аллильного сдвига не наблюдается (точнее, сдвиг происходит дважды и аллильная группа не изомеризуется).

Реакции оксиранов (1,2-эпоксидов). По направлениям химических превращений эпоксидные соединения сходны с простыми эфирами, только все их реакции протекают с большими скоростями.

Связь С—О в эпоксидах раскрывается легко, особенно в условиях кислотного катализа. Свойством, отражающим тенденцию простого эфира вступать во взаимодействие с электрофильным реагентом, является его основность.

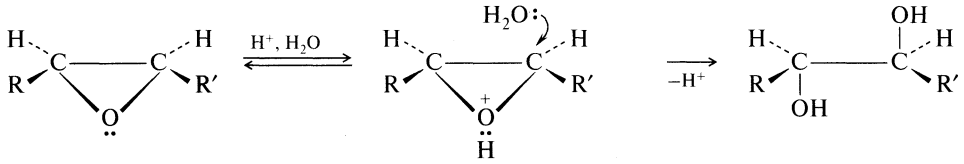
В общем случае циклические эфиры обладают заметно *большей основностью*, чем простые ациклические эфиры, причем основность понижается в следующем ряду (приведены числовые значения pK_{BH^+} оксониевых ионов, определенные в водных растворах серной кислоты):

Соединение	оксетан	тетрагидрофуран	тетрагидропиран	1,4-диоксан	$C_2H_5—O—C_2H_5$ диэтиловый эфир
pK_{BH^+}	−2,02	−2,08	−2,79	−3,22	−3,59

В отсутствии кислотного катализа реакции со слабыми нуклеофилами проходят при повышенной температуре и под давлением.

На схеме 23.1 приведен перечень реакций, которые иллюстрируют не только синтетические возможности этого класса органических соединений, но и практическую значимость получаемых продуктов.

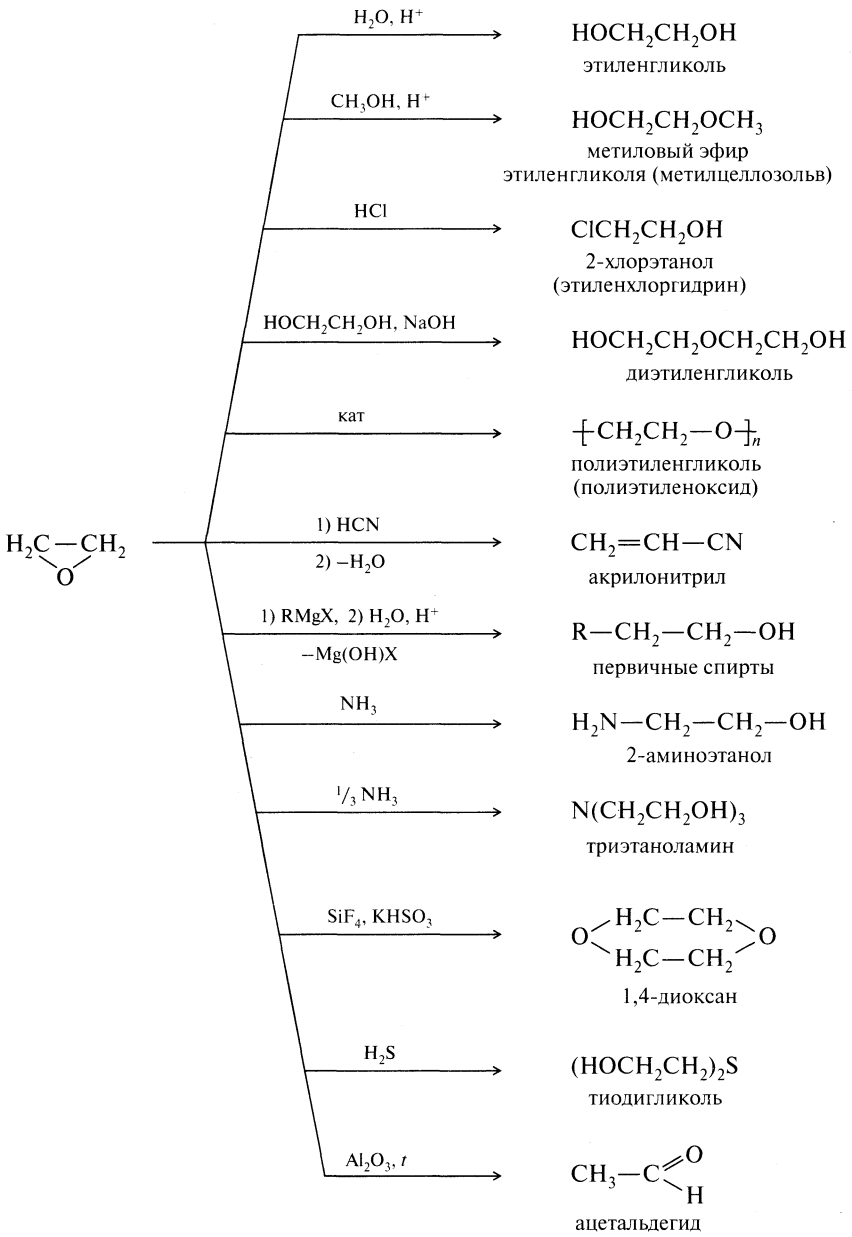
Сильные нуклеофилы — аммиак, амины, магнийорганические соединения с этиленоксидом реагируют легко. Повышение реакционной способности в кислой среде связано с увеличением полярности связи С—О. В присутствии серной или фосфорной кислоты легко происходит присоединение таких слабых нуклеофилов, как вода или спирты. При этом изучение стереохимии реакции эпоксидов с нуклеофильными реагентами показало, что во всех случаях происходит *транс*-присоединение:



В несимметрично замещенных эпоксидных соединениях направление атаки нуклеофильного реагента может быть различным, следовательно, будет различным и результат этой атаки.

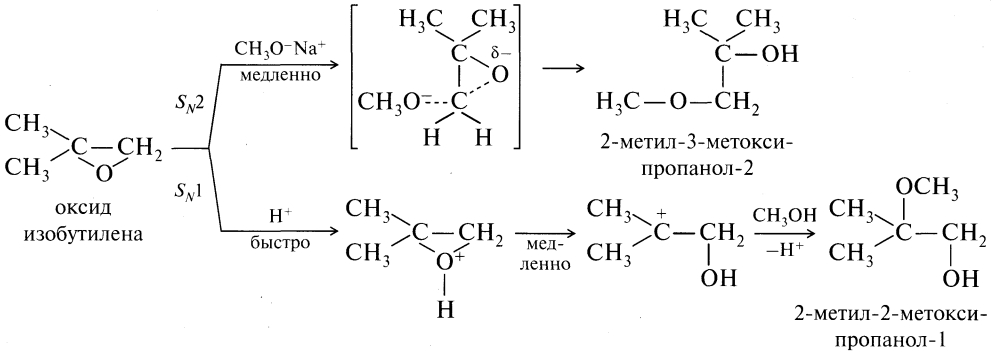
Если реакция проходит по механизму S_N2, то нуклеофил атакует преимущественно более электрофильный (менее экранированный, менее замещенный) атом углерода.

Схема 23.1. **Реакции этиленоксида**



Если в присутствии кислот может образовываться стабилизированный карбокатион, то осуществляется механизм S_N1, атака нуклеофила при этом осуществляется по карбокатионному центру.

Механизм раскрытия цикла в несимметрично замещенных эпоксидах в зависимости от условий реакции можно представить следующей схемой:



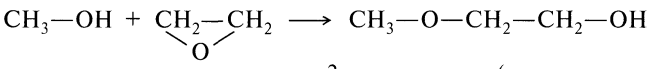
23.8. Отдельные представители. Применение

Диэтиловый эфир, называемый чаще просто эфиром, впервые был получен в XVI в. из этанола и серной кислоты. Этот способ до сих пор используют в промышленности. Кроме того, эфир является побочным продуктом производства этанола из этилена.

Диэтиловый эфир представляет собой бесцветную жидкость приятного, немного сладковатого запаха. Его растворимость в воде при 20 °С составляет 6,6%, со спиртом он смешивается во всех отношениях. Эфир имеет очень низкую температуру вспышки, с воздухом образует взрывчатые смеси. Поэтому при его использовании в качестве растворителя (например, при проведении реакции Гриньяра или экстракции эфиром) следует соблюдать большую осторожность. Надо также всегда помнить об опасности образования пероксидных соединений в эфире.

В промышленности эфир применяют как растворитель и экстрагент многих веществ растительного и животного происхождения — жиров, масел, алкалоидов, природных и синтетических смол. В медицине эфир используется для наркоза.

Целлозольвы являются моноэфирами гликоля (2-алкоксиэтанолы). Получают их из этиленоксида и спиртов:



Целлозольвы являются хорошими растворителями, особенно для сложных эфиров целлюлозы.

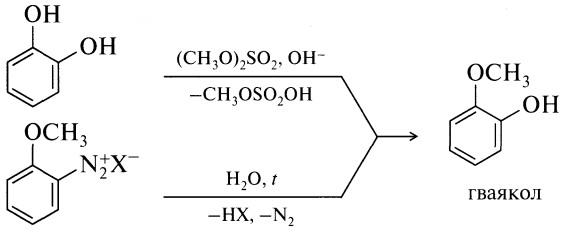
1,2-Диметоксиэтан (диметиловый эфир этиленгликоля) является хорошим растворителем для нерастворимых в воде органических соединений и в то же время сам смешивается с водой, растворяет также некоторые неорганические соли.

Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля, 2,2′-диметоксидиэтиловый эфир) получают из метилцеллозольва и этиленоксида. Является хорошим растворителем в том числе и за счет сильной сольватации ионов металлов.

Анизол (метоксибензол) — бесцветная жидкость с приятным запахом; получают при взаимодействии фенолята натрия с диметилсульфатом или мети-

ловым эфиром толуол-4-сульфокислоты. Он обладает приятным запахом и используется как растворитель, особенно в парфюмерной промышленности.

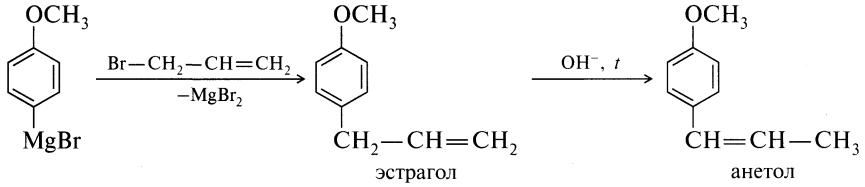
Гваякол (2-метоксифенол) — бесцветное кристаллическое вещество; первоначально был выделен из смолы гваяка (О. Унфердорбен, 1826). Однако в большем количестве он содержится в буковом дегте и выделяется из него посредством фракционной перегонки. Синтезируют гваякол из пирокатехина или диазониевой соли *о*-анизидина:



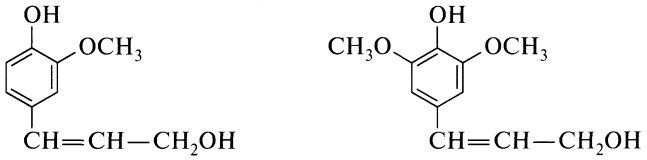
Гваякол имеет характерный запах; с хлоридом железа(III) дает голубое окрашивание. Используется в медицине при катаре дыхательных путей и для синтеза душистых веществ (ванилин).

Вератрол (1,2-диметоксибензол) получен при деструкции вератровых алкалоидов. Его синтезируют метилированием гваякола или пирокатехина. Используют для синтеза душистых (ванилин) и лекарственных веществ.

Анетол (4-метоксипропенил-1-бензол) содержится в анисовом масле, откуда и выделяется. Его синтезируют, исходя из 4-метоксифенилмагнийбромида и аллилбромида; образующийся первоначально *эстрагол* (4-метоксиаллилбензол) под действием щелочей перегруппировывается в анетол:



Конифериловый и горчичный спирты. Исследования структуры и биосинтеза лигнина хвои, проведенные К. Фрейденбергом, привели к выводу, что он представляет собой полимерный продукт дегидрирования конифериловый спирта. Этот спирт входит в состав глюкозида кониферина в камбии хвои. В образовании лигнинов лиственных деревьев принимает участие также горчичный спирт:



Дифениловый эфир — бесцветное кристаллическое вещество с запахом герани, в воде не растворяется. Термически устойчивое соединение, не изменя-

ется при нагревании до 400 °С. Его применяют в качестве теплоносителя в различных отраслях промышленности, в основном в виде смеси с дифенилом.

Этиленоксид — бесцветный газ с эфирным запахом; хорошо растворяется в воде и органических растворителях.

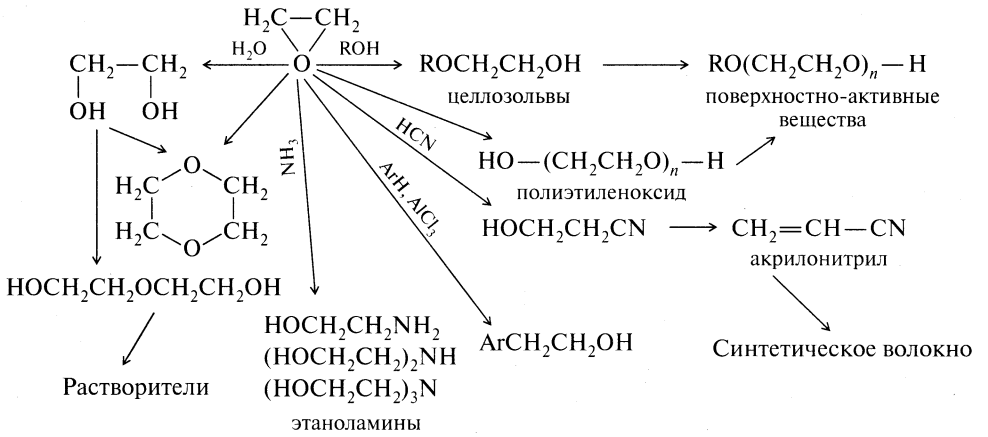
Этиленоксид принадлежит к очень важным промышленным продуктам — его производят более 3 млн т в год. В промышленности используют хлоргидринный метод и прямое окисление этилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ H_2O} \underset{OH}{CH_2}{-}\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O,\ -NaCl]{NaOH} \underset{O}{CH_2{-}CH_2}$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ 300{-}400\ ^\circ C,\ Ag/Al_2O_3} \underset{O}{CH_2{-}CH_2}$$

Этиленоксид широко применяется в органическом синтезе, особенно для получения ценных растворителей и поверхностно-активных веществ (схема 23.2).

Схема 23.2. **Применение этиленоксида**



Пропиленоксид — бесцветная жидкость с т. кип. 34,5 °С и плотностью d_4^{20} = 0,859 (данные для рацемата). Молекула пропиленоксида хиральна, содержит асимметрический атом углерода; известны два энантиомера и рацемат.

Получают пропиленоксид из пропена по хлоргидринному методу:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ H_2O} CH_3{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O,\ -NaCl]{NaOH} CH_3{-}\underset{O}{CH{-}CH_2}$$

Каталитическое окисление пропена кислородом воздуха над серебряным катализатором не дает желаемого результата. Найден метод окисления пропена гидропероксидами в присутствии π-комплексов молибдена:

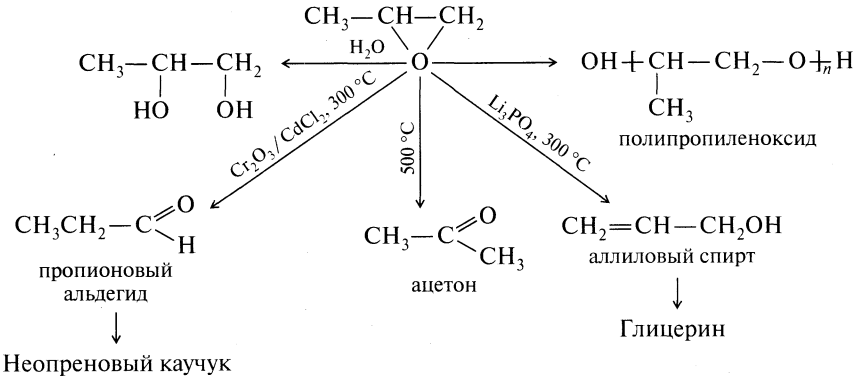
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + \underset{\text{гидропероксид}}{R{-}O{-}OH} \xrightarrow{кат} CH_3{-}\underset{O}{CH{-}CH_2} + ROH$$

Производят пропиленоксид в крупных масштабах (более 2 млн т в год).

При полимеризации в присутствии катализатора получают полипропиленоксид с различной молекулярной массой. Благодаря наличию в молекуле по-

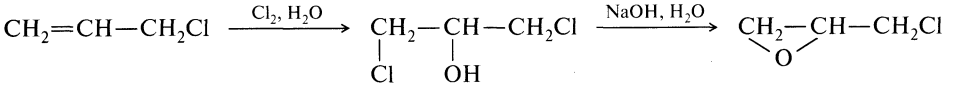
липропиленоксида двух концевых OH-групп олигомеры полипропиленоксида используются для получения других полимеров (полиуретаны, пенопласты). Его используют также в качестве поверхностно-активного вещества и как исходное для различных синтезов (схема 23.3).

Схема 23.3 **Применение пропиленоксида**



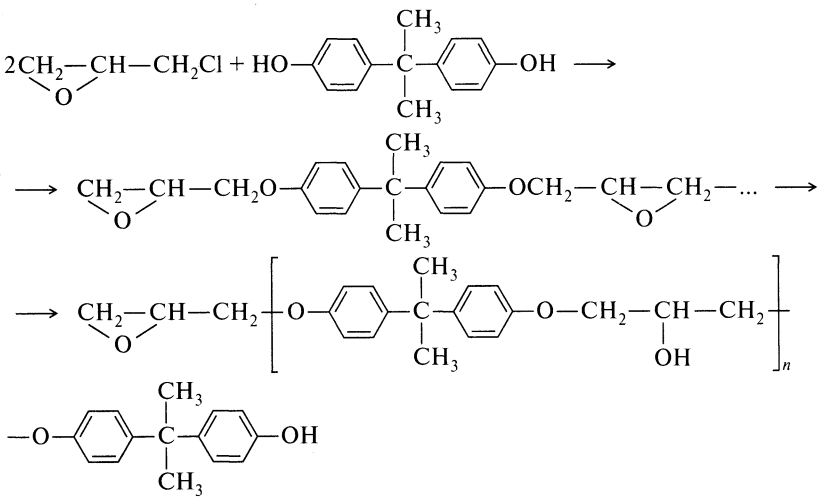
Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан) — бесцветная жидкость с запахом хлороформа, т. кип. 110 °C, плотность $d_4^{20} = 1{,}1807$ (данные для рацемата).

Получают эпихлоргидрин из аллилхлорида по хлоргидринному методу:



Молекула эпихлоргидрина содержит две активные группировки — эпоксидную и связь C—Cl.

Эпихлоргидрин служит промежуточным продуктом в синтезе глицерина. Его широко применяют для получения эпоксидных смол. Сначала при взаимодействии с бисфенолами получают активный мономер, который при взаимодействии с другими молекулами бисфенола дает полимер:

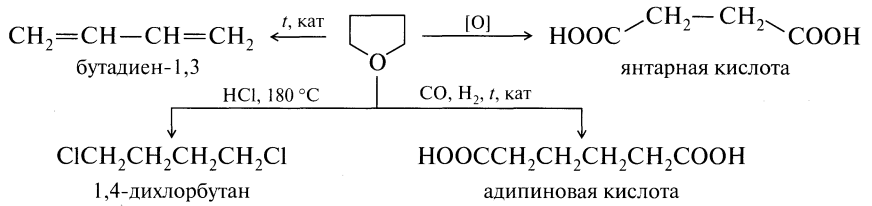


Этот полимер содержит активные эпоксидные группы, поэтому в присутствии некоторых реагентов (диаминов) происходит сшивание линейных макромолекул (процесс отверждения), что увеличивает термическую и механическую стойкость полимерного материала.

Тетрагидрофуран (оксолан, ТГФ) — подвижная бесцветная жидкость с запахом эфира, т. кип. 65,7 °С, плотность $d_4^{20} = 0{,}8892$. Растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 64 °С и содержащую 6% воды.

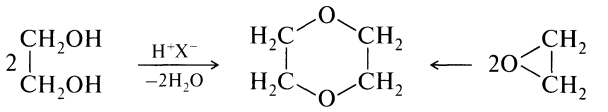
Получают тетрагидрофуран из бутиндиола-1,4 или каталитическим гидрированием фурана.

Тетрагидрофуран хорошо сольватирует ионы различных металлов и способствует образованию металлоорганических соединений. Он широко применяется в качестве растворителя, а также как исходное для синтеза некоторых важных мономеров:

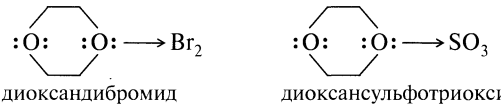


1,4-Диоксан — бесцветная жидкость со слабым запахом; т. пл. 11,8 °С, т. кип. 101,3 °С, хорошо растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 87,8 °С и содержащую 18,4% воды.

Получают диоксан из этиленоксида или этиленгликоля в присутствии катализаторов:



1,4-Диоксан образует кристаллические донорно-акцепторные комплексы с рядом неорганических веществ (Br_2, SO_3, ICl и др.):



Эти комплексы являются хорошими реагентами для бромирования и сульфирования. Комплекс [диоксан ⟶ ICl] служит для иодирования.

23.9. Макроциклические полиэфиры

Макроциклические полиэфиры — соединения, имеющие в своих циклических структурах в качестве электронодонорных атомов гетероатомы, такие как кислород, азот или сера, и обладающие способностью включать в свою

полость катионы (рис. 23.5). В общем смысле макроциклические полиэфиры иногда называют мультидентатными макроциклическими соединениями или макрогетероциклами.

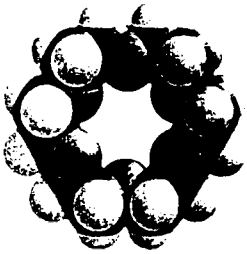


Рис. 23.5 Модель Стюарта—Бриглеба эфира 18-краун-6

В 1962 г. Ч. Педерсен выделил и идентифицировал макроциклический полиэфир как неожиданный побочный продукт и обнаружил, что он обладает необычной способностью образовывать комплексы с катионами щелочных металлов. Впоследствии он синтезировал серию макроциклических полиэфиров, которым дал название «краун-соединения».

В 1969 г. Ж.-М. Лен во Франции получил интересную серию бициклических соединений с атомами азота в головах моста. Открытия Ч. Педерсена и Ж.-М. Лена имели международный резонанс — ученый мир в начале 70-х гг. XX в. пережил настоящий макроциклический бум. Ч. Педерсен, Ж.-М. Лен и Д. Крам за открытие и исследование макроциклических эфиров в 1987 г. получили Нобелевскую премию.

Классификация. Номенклатура. Макроциклические эфиры подразделяют в зависимости от:

- числа колец в молекуле (моно-, бициклические, полициклические);
- природы донорного гетероатома одного вида (*O*-, *N*-, *S*-содержащие): полиэфиры (*O*-), полиамины (*N*-), политиаэфиры (*S*-) или нескольких видов: азакраун-эфиры (*O*-, *N*-), тиакраун-эфиры (*O*-, *S*-), азатиакраун-соединения (*N*-, *S*-), азатиакраун-эфиры (*O*-, *N*-, *S*-).

В соответствии с принятой классификацией строятся названия макроциклических эфиров. Соединения, имеющие в качестве электронодонорных атомов только атомы кислорода, называются ***краун-эфирами***. Циклические аминоэфиры, в которых несколько атомов кислорода замещено атомами азота (NH, NR), известны как ***азакраун-эфиры***, а циклические полисульфидоэфиры, в которых несколько донорных атомов кислорода заменено на атомы серы, называются ***тиакраун-эфирами***. Циклические соединения с тремя типами донорных атомов *O*, *N* и *S* называются ***азатиакраун-эфирами***. Аналогично полимакроциклические полиамины, имеющие в качестве донорных атомов только атомы азота, называются ***азакраун-соединениями***, а макроциклические полисульфиды, содержащие в качестве донорных атомов только атомы серы, — ***тиакраун-соединениями***. Ч. Педерсен предложил удобные краткие названия краун-эфиров, поскольку их полные химические названия в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC являются довольно длинными и сложными. Например, дибензо-18-краун-6 краун-эфир, который был синтезирован первым, имеет следующее полное химическое название: 2,3,11,12-дибензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекадиен-2,11. Предложенные им общие правила номенклатуры краун-соединений состоят в следующем. Название краун-эфира, имеющего ароматические или циклогексановые кольца, включает:

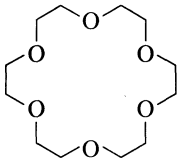
- тип и число замещенных в полиэфирном кольце групп;
- общее число атомов (соответствующее размеру полости), которые составляют кольцо краун-соединения;

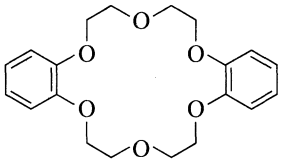
- термин «краун»;
- число атомов кислорода, т. е. число эфирных звеньев в кольце краун-соединения.

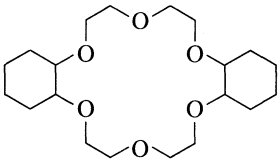
Эти части названия соединяют дефисами, например: бензо-15-краун-5, дициклогексил-18-краун-6.

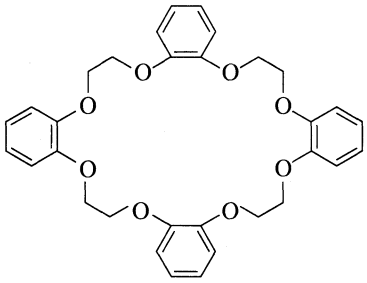
Для краун-эфиров, не содержащих какой-либо замещающей группы, название состоит из разделенных дефисами общего числа атомов, образующих краун-кольцо, термина краун и числа атомов кислорода в кольце, например 18-краун-6. Тривиальная «краун-номенклатура» Педерсона не всегда точно может описать тип связи в соединении и положение заместителей, а также тип и положение алкиленовых групп в кольце краун-соединения, однако она очень удобна для обычных краун-эфиров с симметричными или сравнительно простыми структурами. Такие обозначения являются в настоящее время общепринятыми и используются в научных журналах, включая «Chemical Abstracts».

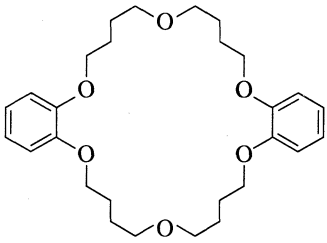
Для азакраун- и тиакраун-эфиров иногда используют подобные названия, например 18-диазакраун-6 (или диамино-18-краун-6), 1,10-дитиа-18-краун-6 (или 18-дитиакраун-6). При этом, однако, трудно или невозможно отобразить точное положение гетероатомов. Таким образом, чтобы точно представить азакраун-эфиры, тиакраун-эфиры и краун-соединения, отличные от обычных краун-эфиров, предпочтительнее следовать номенклатуре IUPAC.

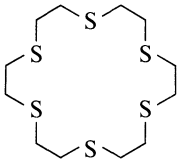

18-краун-6

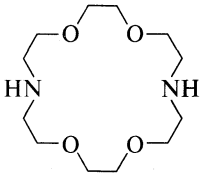

дибензо-18-краун-6

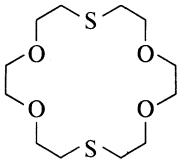

дициклогексил-18-краун-6

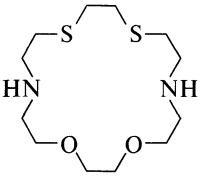

тетрабензо-24-краун-8


дибензо-26-краун-6

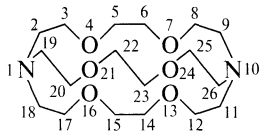

18-тиакраун-6


1,10-диамино-18-краун-6

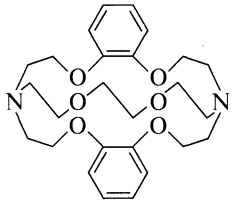

1,10-дитиа-18-краун-6


1,10-диаза-4,7-диокса-13,16-дитиациклооктадекан

Полученные Ж.-М. Леном соединения первооткрыватели назвали криптандами, а их комплексы — криптатами от греч. слова χρυπτεω (скрываться, прятаться), обозначающего полость, пещеру (от этого слова произошло также название инертного газа криптона):



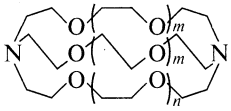
4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан (криптанд)

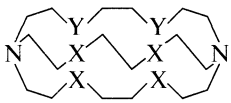


5,6,14,15-дибензо-4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозан

Эти полициклические краун-соединения могут быть классифицированы по двум типам: 1) бициклические или трициклические краун-соединения с клеточной структурой, в которой в голове моста находятся атомы C или N; 2) соединения, состоящие из двух или более краун-колец, отделенных друг от друга.

Для криптандов Ж.-М. Лен предложил номенклатуру, согласно которой для типа и числа гетероатомов, входящих в кольца, и типа заместителей используются три цифры или буквы, заключенные в квадратные скобки, например криптанд [1,1,1] или [2,2,2]:





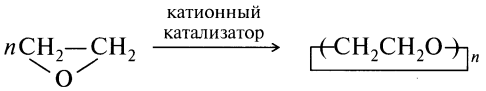
$m = n = 0$	: [1, 1, 1]	X = O, Y = S	: $[2_O, 2_O, 2_S]$
$m = 0, n = 1$	: [2, 1, 1]	3X = O, X + 2Y = S	: $[2_O, 2_{OS}, 2_S]$
$m = 1, n = 0$	: [2, 2, 1]	X = S, Y = O	: $[2_O, 2_S, 2_S]$
$m = n = 1$	: [2, 2, 2]	X = Y = S	: $[2_S, 2_S, 2_S]$
$m = 1, n = 2$	: [3, 2, 2]	X = O, Y = N—CH_3	: $[2_O, 2_O, 2_N]$
$m = 2, n = 1$	: [3, 3, 2]	X = N—CH_3, Y = O	: $[2_O, 2_N, 2_N]$
$m = n = 2$	: [3, 3, 3]		

Комплексы бициклических и трициклических криптандов иногда обозначают в целом как [2]-криптаты и [3]-криптаты соответственно.

Способы получения. К настоящему времени органическая химия располагает богатым арсеналом разнообразных по составу и строению краун-соединений и их аналогов, включая аза- и тиакраун-соединения, криптанды, оптически активные краун-соединения и полимерные краун-эфиры, а также исследованы их особые свойства.

Существует множество методов синтеза таких краун-соединений, однако наиболее важный аспект любого из них заключается в подавлении побочных реакций, приводящих к линейным полимерам, для преимущественного протекания реакции циклизации, приводящей к циклическим соединениям.

Обычно для синтеза краун-соединений используют реакцию Вильямсона либо другие известные методы получения эфиров, вторичных аминов, тиоэфиров применительно к бифункциональным соединениям:



$$ROH + R'Cl \xrightarrow{NaOH} ROR'$$

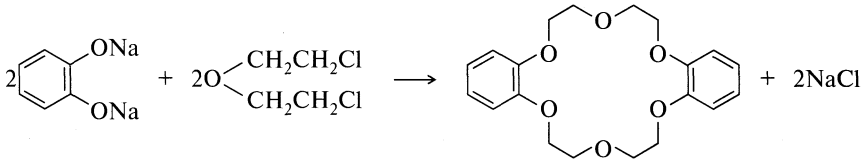
$$ROH + R'OTs \xrightarrow{KOH} ROR'$$

$$RNH_2 + R'\underset{\underset{O}{\|}}{C}Cl \longrightarrow RNH\underset{\underset{O}{\|}}{C}R' \xrightarrow{H_2} RNHCH_2R'$$

Для подавления образования побочных линейных полимеров часто применяют следующие методы: 1) способ высокого разбавления; 2) двухстадийную конденсацию; 3) матричные реакции.

По первому методу реакция проводится в сильно разбавленном растворе для уменьшения вероятности межмолекулярных столкновений частиц, образующихся в результате взаимодействия одной пары концевых групп обоих бифункциональных соединений. Это способствует замыканию кольца, которое представляет собой внутримолекулярную реакцию.

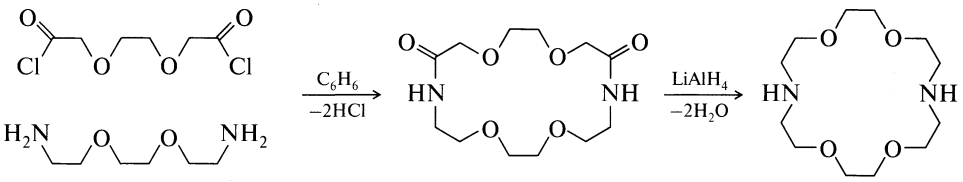
Для синтеза ароматических дибензо-18-краун-6 Ч. Педерсоном использовался пирокатехин и β,β′-дихлордиэтиловый эфир:



β,β′-дихлордиэтиловый эфир дибензо-18-краун-6

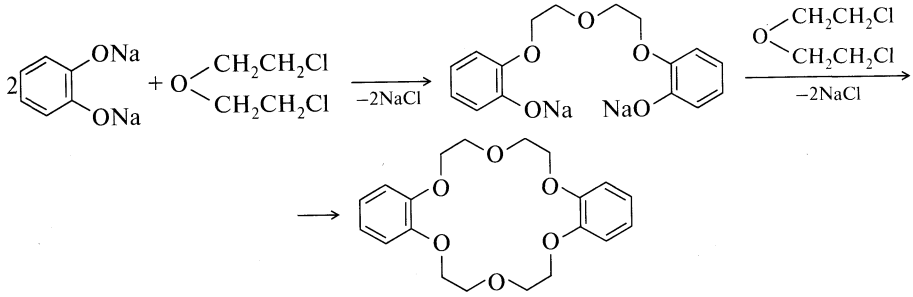
В качестве растворителя был взят бутанол-1. В кипящем растворителе реакция продолжается 24 ч. Выход составил 45%.

Основной метод синтеза азакраун-эфиров включает конденсацию α,ω-диаминоэфиров с хлорангидридами дикарбоновых кислот в условиях высокого разбавления с последующим восстановлением получающихся циклических диамидов. Метод получения диамино-18-краун-6, приведенный на схеме, является первой стадией синтеза криптанда:



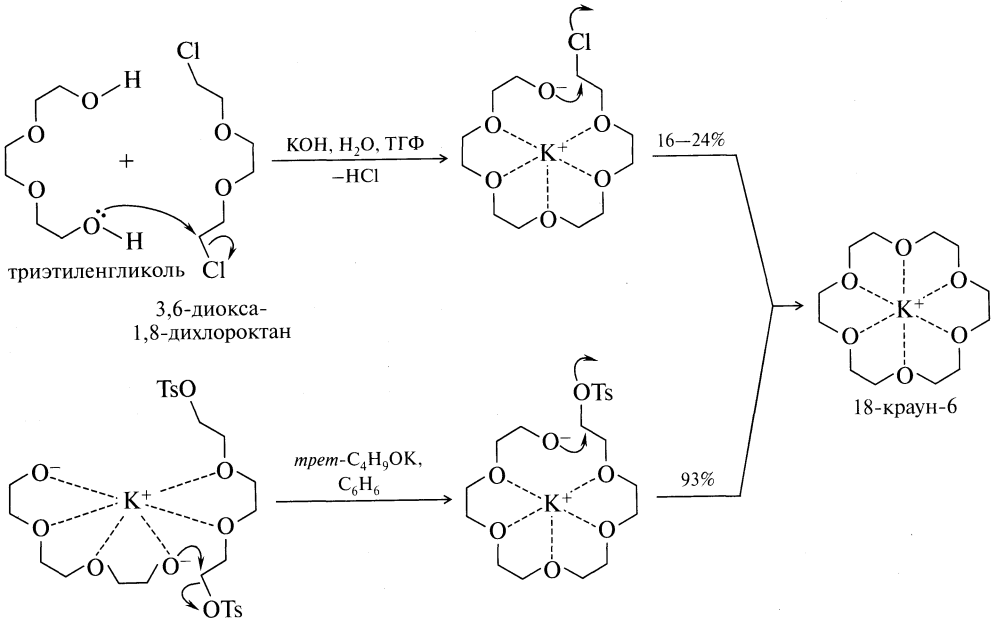
диамино-18-краун-6

Второй метод состоит из двух стадий: взаимодействия одной пары концевых групп обоих бифункциональных соединений с выделением промежуточного продукта реакции, после чего следует замыкание кольца. При двухстадийном синтезе краун-эфиров выходы заметно повышаются. Выход дибензо-18-краун-6, полученный этим методом, составил 80%:



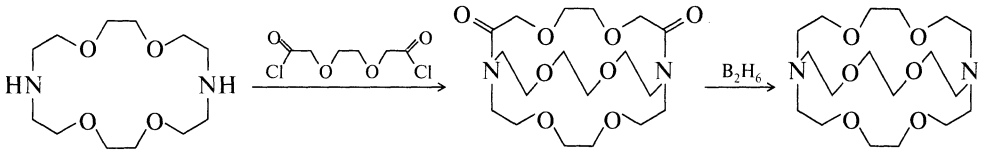
дибензо-18-краун-6, 80%

По третьему методу используют реакции с участием ионов металла, ионный диаметр которого соответствует размеру полости кольца синтезируемого краун-соединения и который, таким образом, действует как «матрица». Например, при взаимодействии триэтиленгликоля с его дихлорпроизводным в присутствии *трет*-бутилата калия выход 18-краун-6 повышается до 93%. Высокий выход 18-краун-6 обусловлен матричным эффектом иона K^+, как показано ниже:



Метод синтеза криптандов также включает две последовательные стадии циклизации. Сначала реакцией конденсации линейного диамина и дихлоран-

гидрида дикарбоновой кислоты в условиях высокого разбавления получают циклический диамид, который восстановлением превращают в азакраун-эфир. Затем его конденсация с дихлорангидридом дикарбоновой кислоты приводит к образованию «клеточной» структуры, после чего следует восстановление B_2H_6, приводящее к криптанду:



Используя этот метод, можно синтезировать криптанды со смешанными донорными атомами, такими как N, S или N, S, O, а также трициклические полиэфиры.

Физические свойства. Ароматические краун-эфиры, как правило, плохо растворимы в воде, спиртах и обычных растворителях при комнатной температуре, но легко растворимы в метиленхлориде, хлороформе, пиридине и муравьиной кислоте. Краун-эфиры и их комплексы могут быть перекристаллизованы, так как температурные коэффициенты растворимости этих соединений довольно велики. Так, например, при перекристаллизации дибензо-18-краун-6 из бензола или 1,4-диоксана получаются белые волокнистые или мелкие игольчатые кристаллы с т. пл. 162,5—163,5 °С.

Хотя ароматические краун-эфиры сами по себе обладают незначительной растворимостью, она, как правило, возрастает при образовании комплексов краун-эфиров с неорганическими солями. Это одно из наиболее важных свойств краун-соединений.

Как ароматические, так и алифатические краун-соединения в целом устойчивы к нагреванию. Например, дибензо-18-краун-6 перегоняется при атмосферном давлении (табл. 23.2). Однако поскольку краун-эфиры содержат в структуре фрагменты простого эфира, существует определенная вероятность их окисления, особенно при повышенных температурах и в расплавленном состоянии, поэтому лучше всего их хранить и перегонять в атмосфере азота.

Таблица 23.2. **Физические свойства краун-эфиров**

Название	Брутто-формула	Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
15-Краун-5	$C_{10}H_{20}O_5$		–32,4*	108 (при 27 Па)
18-Краун-6	$C_{12}H_{24}O_6$		39—40	117 (при 13 Па)

Окончание табл. 23.2

Название	Брутто-формула	Структурная формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Дибензо-18-краун-6	$C_{20}H_{24}O_6$		162,5—163,5	380
Дициклогексил-18-краун-6	$C_{20}H_{36}O_6$		38—53**	—
Дибензо-24-краун-8	$C_{24}H_{32}O_8$		103—104	194,1
Дициклогексил-24-краун-8	$C_{24}H_{44}O_8$		<26	—

* Температура затвердевания.
** Смесь изомеров.

Спектральные методы идентификации. На рис. 23.6, 23.7 и 23.8 представлены ИК- и ЯМР-спектры типичного ароматического краун-эфира — дибензо-18-краун-6.

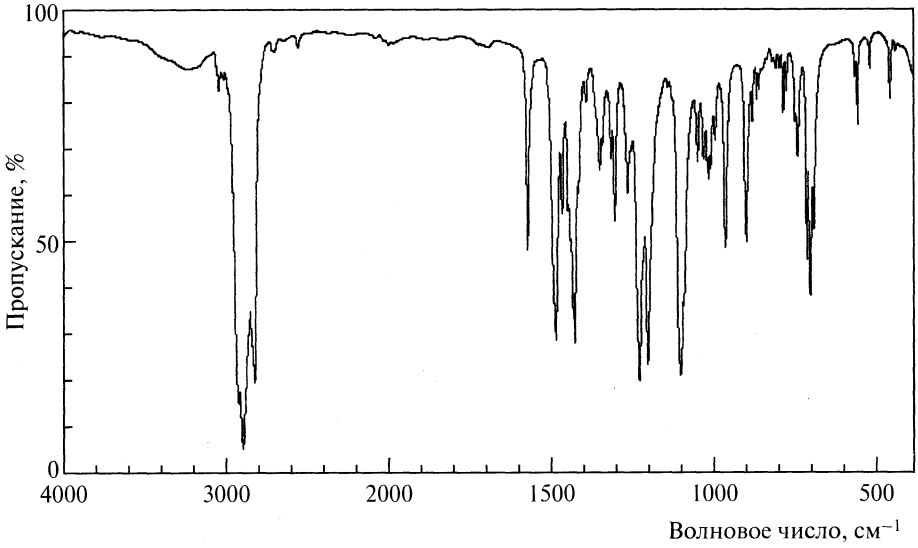


Рис. 23.6. ИК-спектр дибензо-18-краун-6

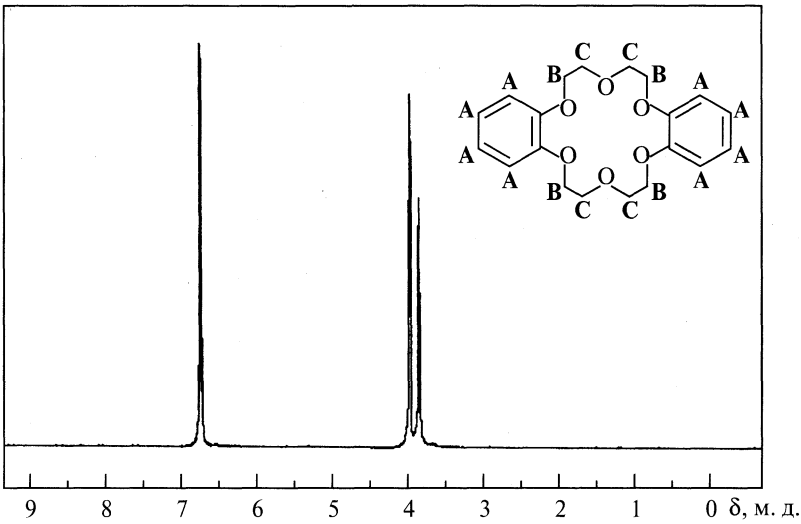


Рис. 23.7. ПМР-спектр дибензо-18-краун-6:
A — 6,94—6,83 м. д.; **B** — 4,16 м. д.; **C** — 4,04 м. д.

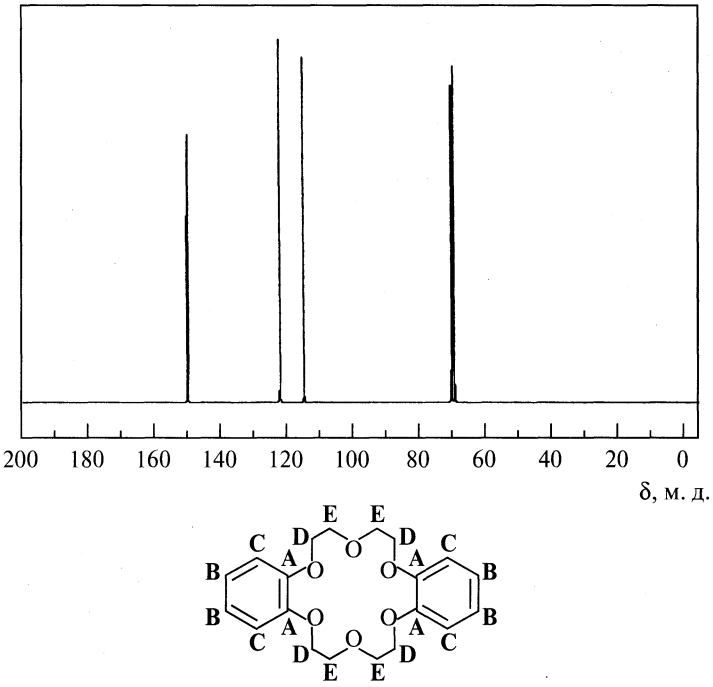
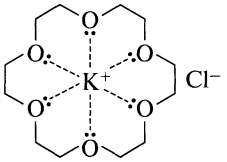


Рис. 23.8. ЯМР ^{13}C-спектр дибензо-18-краун-6:
A — 149,10 м. д.; **B** — 121,50 м. д.; **C** — 114,29 м. д.; **D** — 70,10 м. д.; **E** — 69,18 м. д.

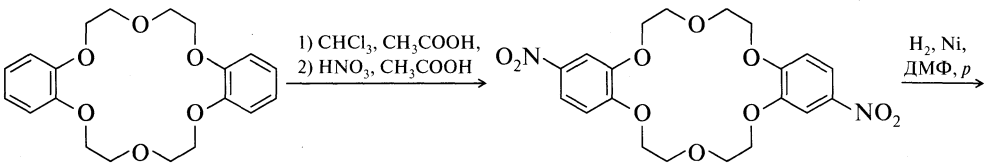
Химические свойства. Наиболее важным свойством краун-соединений является их способность образовывать устойчивые комплексы. В процессе комплексообразования катионы соли металла, аммония либо ионное органическое соединение («гость») связывается краун-соединением («хозяином»), несущим электронодонорные атомы, такие как атомы кислорода, азота и серы:



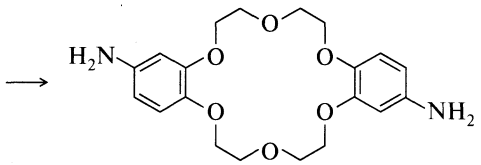
Комплексы представляют собой катион, захваченный полостью краун-эфира, которая по диаметру соответствует диаметру катиона; кроме того, неподеленные пары электронов, принадлежащие атомам кислорода кольца краун-эфира, направлены к центру полости. В комплексе краун-эфира каждый донорный атом кислорода расположен на одинаковом расстоянии от катиона. Такое упорядоченное расположение лигандов в комплексах краун-эфиров дает выигрыш в энтропии по сравнению с обычными комплексообразующими молекулами.

Комплексообразующая способность краун-соединения и устойчивость образующегося комплекса зависят от относительной величины диаметра полости краун-соединения и диаметра катиона. На эту способность влияют также величина заряда и жесткость катиона, также как и природа донорных гетероатомов, присутствующих в краун-соединении, что, в свою очередь, определяется их жесткостью и основностью. Способность краун-соединений к ионоселективному комплексообразованию является результатом влияния всех этих свойств. Кроме того, эти комплексы становятся растворимыми в различных органических растворителях, включая неполярные растворители, поскольку краун-соединения содержат гидрофобные группы.

Краун-эфиры проявляют все свойства простых эфиров. Хлорированием в хлороформе и бромированием дибензо-18-краун-6 получают соответственно октахлордибензо-18-краун-6 и тетрабромопроизводные. Для введения заместителя в ароматическое кольцо краун-эфира можно использовать обычные реакции, а положение заместителя при этом определяется общими правилами ориентации. Диаминодибензо-18-краун-6 можно получить нитрованием дибензо-18-краун-6 с последующим восстановлением полученного 4,4′-динитропроизводного:



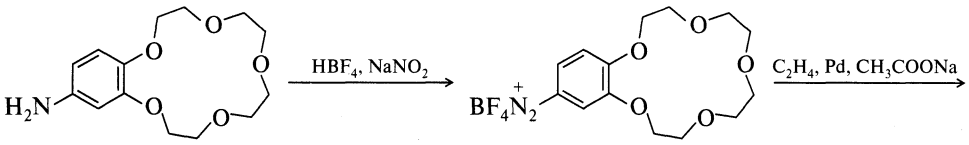
дибензо-18-краун-6 4,4′-динитродибензо-18-краун-6, 85%



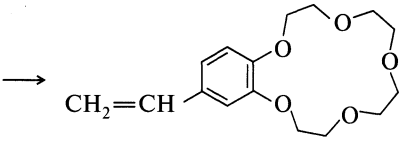
4,4′-диаминодибензо-18-краун-6, 83%

Полиамид, синтезированный поликонденсацией полученного диаминопроизводного с терефталоилхлоридом или изофталоилхлоридом, образует пленку, которая способна захватывать ионы Na^+ и K^+.

Введением винильной группы в ароматическое ядро синтезирован 4′-винилбензо-15-краун-5. Реакция включала нитрование бензо-15-краун-5, восстановление нитрогруппы до аминогруппы, превращение в соль диазония и взаимодействие с этиленом в присутствии катализатора Pd(0):



4′-аминобензо-15-краун-5



4′-винилбензо-15-краун-5

Применение. Помимо фундаментальных исследований в области краун-соединений, оказались плодотворными и работы по практическому их применению в самых разнообразных областях, таких как органический синтез, аналитическая химия, захват и разделение ионов металлов, расщепление на оптические изомеры, биохимия и биофизика, а также получение полимеров; некоторые краун-соединения уже сейчас находят практическое применение.

Химия макроциклов за короткое время успела проникнуть в различные отрасли науки и техники. Впечатляет не только их участие в различных уровнях организации живой материи: от связывания ионов и молекул (CO, CO_2, O_2) до формирования сложных надмолекулярных структур, но и связывание ионов — одна из великолепных особенностей макроциклических эфиров.

Среди различных областей, в которых краун-соединения нашли свое применение, наибольший прогресс достигнут в области органического синтеза.

Применение краун-соединений в органических реакциях обусловлено следующими важными причинами, связанными с образованием катионных комплексов:

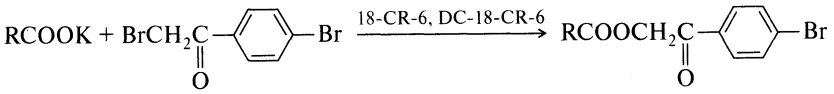
- способностью краун-соединений растворять неорганические соли или щелочные металлы даже в неполярных растворителях;
- образованием при растворении неорганической соли в растворе «обнаженного» активного несольватированного аниона;
- созданием реакционных систем, в которых краун-эфиры действуют подобно природным ферментам, и т. д.

Преимущества, достигаемые при применении краун-соединений, заключаются в следующем: 1) в качестве реагентов для органических синтезов могут применяться недорогие неорганические соли; 2) становится возможным проведение гомогенных реакций в неполярных и малополярных растворителях с участием растворенных в них органических солей или щелочных металлов; 3) активирование «обнаженного» аниона солюбилизацией неорганической соли позволяет проводить реакции в мягких условиях, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении; 4) малый объем активированного и несольватированного аниона позволяет проводить реакции с пространственно затрудненными субстратами.

Особый интерес представляет способность краун-соединений действовать в качестве межфазных катализаторов не только в обычных системах жидкость—жидкость, но и в качестве катализаторов на границе твердой и жидкой фаз.

Ниже приведено применение краун-эфиров в синтетической органической химии на примере нескольких типов реакций.

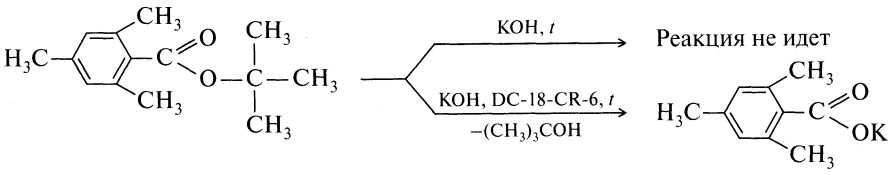
Реакции этерификации. В присутствии краун-эфиров удается провести быструю реакцию этерификации калиевых солей карбоновых кислот *п*-бромфенацилбромидом в присутствии 5%-го 18-краун-6 или дициклогексил-18-краун-6 в ацетонитриле или бензоле:



п-бромфенацилбромид

п-бромфенацилкарбоксилат, 90—98%

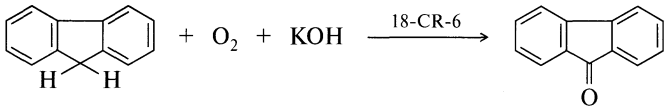
Реакции гидролиза сложных эфиров. Пространственно затрудненный *трет*-бутиловый эфир 2,4,6-триметилбензойной кислоты не омыляется при обычных условиях. В то же время реакция омыления проходит при добавлении комплекса дициклогексил-18-краун-6 с КОН в толуоле или бензоле:



2,4,6-триметилбензоат калия, 94%

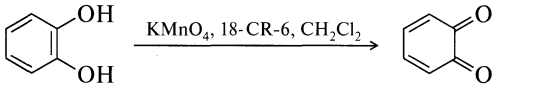
Эта реакция является примером того, что обнаженный анион OH^- не только высокоактивирован, а основность его значительно увеличена, но и способен атаковать пространственно затрудненную эфирную группу из-за отсутствия сольватации и поэтому малого размера иона.

Реакции окисления. 18-Краун-6 эффективно катализирует окисление флуорена воздухом в присутствии KOH до флуоренона:



флуорен флуоренон, 95—100%

Окисление пирокатехина в системе твердая фаза — жидкость в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 в метиленхлориде с использованием $KMnO_4$ или KIO_4 приводит к образованию *о*-бензохинона с количественным выходом:



пирокатехин *о*-бензохинон, 100%

В присутствии краун-эфиров может быть осуществлен простой метод получения диалкилпероксидов из алкилгалогенидов с использованием супероксид-аниона O_2^- при комнатной температуре с выходом 44—77%:

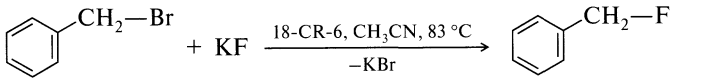
$$2RBr + KO_2 \xrightarrow{\text{DC-18-CR-6, } C_6H_6} ROOR$$

$$R = н\text{-}C_5H_{11} - н\text{-}C_{18}H_{37}, \text{ циклогексил}$$

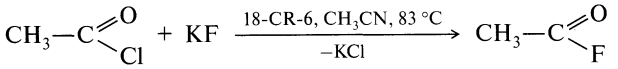
Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования. С помощью краун-эфиров, как межфазных катализаторов, удается провести реакцию замены брома в алкилбромидах на иод с выходом до 100%. В отсутствии краун-эфира или других катализаторов конечный продукт в аналогичных условиях образуется с выходом 4%:

$$I{-}C_8H_{17}Br + MI(\text{водн}) \xrightarrow{\text{CR, 80 °C}} I{-}C_8H_{17}I$$

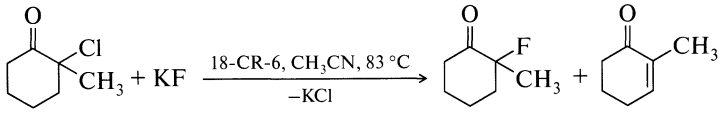
KF обычно не используют как нуклеофильный реагент, поскольку он сильно сольватирован по аниону F^-. Однако бром- и хлорзамещенные производные легкозамещаются на фтор путем образования в среде ацетонитрила в присутствии краун-эфира аниона с повышенной нуклеофильностью и основностью. При этом степень замещения у первичного и ароматического атомов углерода составляла ~ 100%. Замещение галогена у вторичного и третичного атомов углерода, вследствие повышения основности фтор-аниона, сопровождается протеканием преимущественно реакции элиминирования:



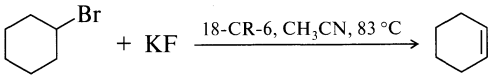
бензилбромид бензилфторид, 100%



ацетилхлорид ацетилфторид, 100%



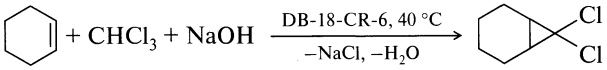
2-метил-2-хлор-циклогексанон 2-метил-2-фтор-циклогексанон, 31% 2-метил-циклогексен-2-он, 69%



бромциклогексан циклогексен, 100%

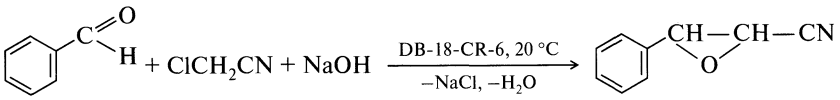
В отсутствие краун-эфира степень превращения при тех же условиях во всех реакциях не превышала 5%.

Реакции α-элиминирования. Аналогично четвертичным солям аммония и фосфония краун-эфиры выступают в качестве межфазного катализатора в реакции $CHCl_3$ с водным раствором NaOH и легко дают карбены при комнатной температуре: карбены образуют *гем*-дигалогенциклопропановое кольцо путем присоединения к ненасыщенным связям:



циклогексен 7,7-дихлорбицикло-[4.1.0]гептан

Реакции нуклеофильного присоединения. Дибензо-18-краун-6 действует как межфазный катализатор в реакции Дарзана:



бензальдегид хлорацето-нитрил β-фенил-α,β-эпокси-пропионитрил, 78%

Уникальные свойства краун-соединений позволят существенно изменить наши представления в таких новых областях наук, находящихся на стыке химии и биологии, как химия соединений типа «гость—хозяин», химия биомиметиков, а также в современной технологии. Это, несомненно, главная причина огромного внимания к краун-соединениям и быстрого прогресса в этой области.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абистиновая кислота 35
Абсцисовая кислота 35
Адамантан 4, 28
Адипиновая кислота 9, 30, 31, 376
Адреналин 346—347
Азосочетание 74, 334
Азулен 122
Акролеин 304, 306
Алкилирование
— аренов 42, 70
— спиртов 277—279, 353
— фенолов 333, 343, 353
Аллен 12
Аллиловый спирт 254, 265, 289, 304, 375
Аллилхлорид 161, 177, 204, 304, 375
Алюминийорганические соединения 228 сл.
Анетол 352, 373
Анизол 81, 91, 92, 226, 327, 343, 352, 357, 372—373
— получение 324—325
— спектральная идентификация 358—360
— электрофильное замещение 368
Анилин 46, 78, 96, 192, 194, 195, 339, 344, 348
Антифриз 300, 302
Антрахинон 97
Антрацен 118, 122, 123, 126, 127
Арены 38 сл.; *см. также* Бензол
— алкилирование 42, 70—71
— ацилирование 72
— галогенирование 67—70, 157
— — боковой цепи 93, 157
— галогенметилирование 71—72
— гиперконъюгация 83—84
— дейтерирование 63
— *ипсо*-замещение 74—75
— многоядерные
— — с изолированными кольцами 101 сл.
— — с конденсированными кольцами 118 сл.
— моноядерные 38
— нитрование 62, 63—65
— нитрозирование 74
— номенклатура 38—39
— нуклеофильное замещение 192—195
— окисление 93—95
— получение 40—43
— полярность 54
— реакционные центры 55
— спектральная идентификация 45—51
— строение 51—54
— сульфирование 65—67
— формилирование 73
— электрофильное замещение 57 сл.
— — механизм 58
— — порядок введения заместителей 87
— — правила ориентации 77 сл.
— —пространственные эффекты 82
— —реакционная способность 75—77
— энергия ионизации 54
Арины 195, 196, 216
Аценафтилен 118
Ацетали 299, 306
Ацетальдегид 222, 289, 298, 299, 302, 371
Ацетилен 54, 121, 155, 204, 205, 212, 227, 304, 353
Ацетон 43, 222, 293, 295, 297, 313, 335, 345, 349, 375
Ацетонафтоны 130
Ацетофенон 42, 72, 96, 217
Ацилирование 72, 73—74, 122, 129—130

Банановые связи 17
Бензальдегид 73, 95, 104, 116, 158, 296, 306, 356
Бензидин 115
Бензилхлорид 157, 204, 356
Бензол 38, 43, 87, 88, 89, 103, 104, 121
— алкилирование 42, 71
— ацилирование 72, 122
— гидрирование 13, 90
— гидроксилирование 315
— дегидроконденсация 103
— дейтерирование 63
— кислотность 212
— нитрование 65
— окисление 93, 95
— основность 127
— получение 25, 41
— применение 95—98
— присоединение хлора 92
— спектральная идентификация 45, 46, 317
— строение 53—54
— сульфирование 66
— хлорирование 157
— хлорметилирование 71—72, 157
— энергия ионизации 321
Бензофенон 97, 104, 262
п-Бензохинон 121, 337, 338, 348
Бензпинакон 262
Бисфенол А 335, 338, 340, 375
Боразол 236
Борорганические соединения 231 сл.
1-Бромнафталин 129, 133
1-Бромпропан 155, 158
Бромэтан 157, 162, 164
Бутадиен-1,3 12, 121, 298, 376
Бутандиол-1,4 289, 303
Бутанол-2 224, 254, 255, 264
трет-Бутиловый спирт 179, 222, 255, 264, 275, 283, 302, 354
γ-Бутиролактон 303

Ванилин 336, 347
Вератровый спирт 352
Вератрол 347, 352, 357, 373
Винилхлорид 156, 161, 166, 168, 204

Восстановление; *см. также* Гидрирование
— ароматических соединений 90—91
— гексагидроксибензола 350
— карбонильных соединений 261—262
— нафталина 134
— сложных эфиров 263
— фуллеренов 149
— 1,2-эпоксидов 262

Галловая кислота 349
Галогенгидрины 305—306
Галогенирование
— алканов 153—155
— алкенов 155
— алкинов 155, 156
— аренов 67—70, 157
— бутанов монозамещенных 197
— дифенилметана 113
— нафталина 129
— нафтолов 328
— простых эфиров 367
— трифенилметана 113
— фенолов 328
— фуллеренов 148
— циклоалканов 25—26
Галогеноуглеводороды 151 сл.
— дипольные моменты 168
— номенклатура 151—153
— нуклеофильное замещение 171 сл.
— — бимолекулярное 173—174, 181—184
— — мономолекулярное 171, 173, 174, 176—181
— — стереонаправленность 175—176
— получение 25—26, 67—70, 92, 113, 129, 133, 153—160, 282—285
— применение 202—206
— реакции 172, 218—219, 238, 277
— реакционные центры 169—170
— спектральная идентификация 163—166
— строение 166—169
— элиминирование 184 сл.
— — бимолекулярное 185—186
— — карбанионное 187—188
— — мономолекулярное 186—187
— — ориентация двойной связи 188—191
— энергия ионизации 168
Гваякол 336, 347, 352, 367, 373
Гексагидроксибензол 350
Гексафторбензол 160, 201
Гексахлорциклогексан 204
Гераниол 33, 256
Гидратация алкенов 258
Гидрирование
— ароматических соединений 13
— бензола 90
— карбонильных соединений 261
— нафталина 134
— фенолов 338
— фуллеренов 149
— циклоалканов 24—25
Гидробензоин 292
Гидроборирование 232, 234, 235, 260
Гидрогалогенирование
— алкенов 155
— алкинов 156, 204
— циклоалканов 26—27
— эпоксидов 156
Гидроксилирование 259, 346
Гидролиз
— галогеноуглеводородов 259
— сложных эфиров 262, 387—388
Гидросилирование 238
Гидрохинон 310, 316, 335, 338, 346, 348
Гликолевая кислота 296
Гликолевый альдегид 296
Гликоли *см.* Диолы
Глиоксаль 296, 350
Глиоксиловая кислота 296
Глицерин 256, 303 сл.
— дегидратация 306
— комплексообразование 305
— образование ацеталей 306
— окисление 306—307
— поликонденсация 308—309
— получение 304, 375
— применение 307—309
— этерификация 306
Глицериновая кислота 307
Глицериновый альдегид 307
Глицидный спирт (глицидол) 357
Горчичный спирт 373
Гриньяра реактивы 218—220; *см. также* Магнийорганические соединения

Даутерм 97
Дау-процесс 311
Дегидратация
— глицерина 306
— диолов 289—292, 354, 356
— спиртов 286—289, 354
Дегидрирование 40, 41, 297
Дегидрогалогенирование 8, 156, 205, 355
Декалин 4, 134, 138
Декарбоксилирование 43, 158, 349, 350
Диазометан 12, 92, 325, 354
Дибензо-18-краун-6 378, 380, 381, 383, 384, 385
Диборан 232—233
Дибутиловый эфир 351, 357
Дивиниловый эфир 351, 357
Дигидронафталины 134
Диглим 372
Диметиловый эфир 357, 361, 362
Диметилфенилкарбинол 256
1,2-Диметоксиэтан (глим) 357
Динамит 307
1,4-Диоксан 289, 303, 352, 354, 357, 370, 371, 374, 376
Диолы 257
— вицинальные 257, 274, 276
— водородная связь 271
— геминальные 257, 272—273, 274

— дегидратация 289—292
— кислотность 276
— комплексообразование 276
— номенклатура 257
— образование ацеталей 299
— основность 277
— получение 259
— реакционные центры 274
— строение 272—273
— этерификация 282
Дипольный момент
— простых эфиров 362
— спиртов 270
— фенолов 315
— хлоруглеводородов 168
— 1,2-эпоксидов 362
Дитан, *см.* Дифенилметан
Дифенил 41, 45, 79, 96, 101, 105
— получение 103
— применение 115—116
— реакции 110
— реакционные центры 109
— спектральная идентификация 105—106
— строение 108
Дифенилен 118, 196
Дифенилметан 101, 102, 105, 112
— галогенирование 113
— кислотность 212
— конденсация 113
— окисление 113
— получение 104
— применение 116
— спектральная идентификация 107—108
Дифениловый эфир 357, 373
1,2-Дифенилэтан 102, 116
1,2-Дифенилэтилен *см.* Стильбен
Дихлоркарбен 152, 336
Дихлорметан 161, 202
1,2-Дихлорэтан 161, 203, 259
Диэтиленгликоль 371
Диэтиловый эфир 357, 362, 364, 367, 368, 370, 372
Дурол 39, 44, 54

Зайцева правило 189, 286
Заместители I и II рода 77
Замещение
— нуклеофильное 170, 171 сл., 388—389
— — бимолекулярное 173—174, 181—184, 283, 366
— — в ароматическом ряду 192—195, 312—313
— — внутримолекулярное 285
— — мономолекулярное 171, 173—174, 176—181, 283, 366—367
— — стереонаправленность 175—176, 283, 285
— радикальное 196—197
— электрофильное 57 сл., 126, 368
Зарин 250
Зоман 250

Изопрен 32, 33, 214—215
Изопреноиды 32 сл.
Изотопный эффект 61—62, 178
Изофорон 345
Изоцианаты 282, 309
Изоэвгенол 347, 352
ИК-спектроскопия
— аренов 46—48
— галогенопроизводных 163
— дифенилметана 106—107
— конденсированных аренов 123
— кремнийорганических соединений 239
— простых эфиров 358—359
— спиртов 266
— фенолов 317
— фосфорорганических соединений 247
— фуллеренов 141
— циклоалканов 14
Инден 118, 219
Инозит 350—351
Иода многовалентного производные 206 сл.
Иодбензол 46, 103,159, 162, 207, 217
Иодоформ 162, 203
Ионол 332, 343, 345
Иоцича реактив 219

Камфан 4
Камфора 34
Капролактам 30, 98, 339, 342
Каратиноиды 37—38
Карбанионы 211
Карбены 12, 216
Карбонильные соединения получение 9, 10, 27, 28, 72, 73, 92, 93, 97, 100, 115, 130, 215, 222, 223, 226, 289—297
Карбораны 234, 236
Карвон 34
Катенаны 5
п-Кватерфенил 101
Кефалин 300
Кислотность 212
— галогеноводородов 283
— спиртов 264—265, 275—276
— фенолов 316, 322
Кислоты *Льюиса* 42, 67, 70, 72, 95, 228, 276, 331, 333, 364, 365, 369
Конденсация 43, 97, 103, 121, 355
Конифериловый спирт 254, 373
Константа
— *Брауна* 62, 76, 167, 179, 242, 291
— *Гаммета* 167, 169, 183, 320
— кислотности 212, 264—265, 275, 283, 316, 322
— основности 127, 275, 357, 370
— *Тафта* 17, 169
Коронен 119
18-Краун-6 279, 378, 381
Краун-соединения 376 сл.
— номенклатура 377—379
— получение 379—382
— применение 224, 386—389

— реакции 385—386
— спектральная идентификация 383—384
Крезолы 310, 316, 333, 344—345
Кремнийорганические соединения 236 сл.
— получение 237—238
— реакции 243—245
— реакционные центры 241—242
— спектральная идентификация 239
— строение 239—241
— типы соединений 237
Криптанды 379, 382
Кротоновый альдегид 262, 298
Ксиленолы 344—346
Ксилолы 38, 43—44, 46—48, 93
Кубан 4
Кумол 39, 44, 313—314

Лавсан 282, 303
Лецитин 304
Ликопин 37
Лимонен 33
Литийдиалкилкупраты 217
Литийорганичесие соединения 212 сл.
Лукаса проба 284

Магнийорганические соединения 42, 147, 218 сл.
— получение 198, 218—219
— реакции 104, 220—224, 232, 237, 260—261
— строение 219—220
Макроциклические полиэфиры *см.* Краун-соединения
Манксан 4
Марковникова правило 26, 27, 155, 197—198, 258, 260, 353
Масс-спектрометрия
— аренов 49—51
— галогенопроизводных 164—166
— простых эфиров 360—361
— спиртов 269—270
— фенолов 318—320
— фуллеренов 143—144
— циклоалканов 15—16
Медьорганические соединения 216 сл.
Мезитилен 39, 43, 44, 62
Мезоксалевая кислота 307
Мейзенгеймера соли 194
Ментол 33, 256, 345
Метанол 212, 279—281, 299—301
Метиленгликоль 257, 272
Метилнафталины 121, 131, 135
Метилфениловый эфир *см.* Анизол
Метилфенолы *см.* Крезолы
Метоксихлор 343
Мирцен 33

Напряжение
— ван-дер-ваальсово 22
— торсионное (*Питцера*) 22
— трансаннулярное (*Прелога*) 22
— угловое (*Баейра*) 21
— энергия 21
Натрийорганические соединения 216
Нафталин 118, 120, 122
— ацилирование 129
— восстановление 134
— галогенирование 129
— гидрирование 134
— нитрование 127
— окисление 134—135
— основность 127
— получение 121—122
— применение 135—138
— присоединение галогенов 133
— реакции 128
— реакционные центры 126
— спектральная идентификация 123—124
— строение 124—125
— сульфирование 129, 312
— хлорметилирование 129
— электрофильное замещение 130—133
— энергия ионизации 126
Нафталин-2-карбоновая кислота 135
Нафталинсульфоновые кислоты 129, 132, 137, 312
Нафтены 3
Нафтолы 132, 310, 316
— алкилирование 138
— галогенирование 328
— окисление 338
— получение 312
1,4-Нафтохинон 121, 134, 338
Неопентиловый спирт 264, 268
Нитробензол 77, 81, 95
Нитрование
— аренов 63—65
— нафталина 127
— фенолов 329—330
Нитроглицерин 306—308
Нитрозирование 74, 330—331
1-Нитронафталин 127, 132, 135
Нитрующие агенты 63—64
Норкамфора 158
Норкаран 4

Овален 118
Окисление
— алюминийорганических соединений 231, 261
— бензола 93
— в присутствии краун-эфиров 388
— гликолей 296—297
— глицерина 306—307
— гомологов аренов 94—95
— дифенилметана 113
— нафталина 134—135
— нафтолов 338
— простых эфиров 367—368
— спиртов 292—295, 297—298
— трифенилметана 113

— фенолов 336—338
— фуллеренов 148
— циклоалканов 27—28
— этилена 374
Оксетан 357, 362, 370
Оксиран *см.* Этиленоксид
Оксираны *см.* 1,2-Эпоксиды
Оксолан *см.* Тетрагидрофуран
Оксолин 137
Основность
— аренов 127
— гликолей 277
— простых эфиров 357, 364—365
— спиртов 275—277
— фенолов 323
— циклических простых эфиров 370
Отщепление *см.* Элиминирование

Пентацен 123
Пентаэритрит 256
Перегруппировка
— гидробензоиновая 291—292
— карбокатионов в реакциях
— — $E1$ 187, 287
— — S_N1 178, 283—284
— *Кляйзена* 325—326, 369—370
— *Мак-Лафферти* 51, 319
— пинакон-пинаколиновая 289—292
— *Фриса* 333, 347
— циклоалканов 28
Перилен 118, 120, 127
Перфторалкены 199—200
Перфторпропан 153
Пикриновая кислота 75, 327—328, 329
Пинаколин 289—292
Пинакон 289—292
α-Пинен 34
Пирен 118, 119
Пирогаллол 311, 316, 338, 349
Пирокатехин 310, 316, 323, 338, 346—347, 367, 373, 380, 388
Пицен 118
Полиглицерофталат 308
Поликарбонат 282, 340
Полисилоксаны 243—244
Политетрафторэтилен 200, 202
Полиуретаны 282, 303, 309
Полифенилалканы 101 сл.
— номенклатура 101—102
— окисление 113
— получение 103—104
— реакции 110—112
— реакционные центры 109
— спектральная идентификация 106—108
— строение 108—109
Полифениленоксиды 344
Полиэтиленгликоль 371
Полиэтилентерефталат 282
Полиэфиры 282, 303, 352
Попова—Вагнера правила 294—295
Правила ориентации
— в дизамещенных аренах 84—86
— в замещенных нафталинах 131—133
— в монозамещенных аренах 77—83
— в реакции элиминирования 188—191
— — *Бредта* 189
— — *Гофмана* 190
— — *Зайцева* 189, 286
Пренитол 44
Пропандиол-1,2 257, 259, 265, 267, 268
Пропанол-2 222, 261, 264, 268, 275, 293, 297, 302, 366
Пропаргиловый спирт 265
Пропелланы 5
Пропен 155, 156, 288, 297, 353, 374
Пропиленгликоль *см.* Пропандиол-1,2
Пропиленоксид 224, 259, 261, 353, 357, 359, 362, 374—375
Простагландины 30
Простановая кислота 30
Простые эфиры 351 сл.
— ароматические 368—371
— α-галогенирование 367
— номенклатура 351—353
— окисление 367—368
— основность 357, 364—365
— получение 288, 353—356
— применение 372—376
— расщепление галогеноводородами 365—367
— реакционные центры 363
— спектральная идентификация 358—361
— строение 361—362
— энергия ионизации 362

Рамантадин 4
Реакция
— *Арбузова* 247
— *Берча* 90, 134, 149
— *Блана* 71—72, 157
— *Бородина* 158
— *Бюхнера* 91—92
— *Вагнера* 259
— *Вильямсона* 277—278, 353
— *Виттига* 249
— *Вудворда* 259
— *Вюрца* 7—8
— *Вюрца—Гриньяра* 42
— *Вюрца—Фиттига* 41
— *Гаттермана* 73
— *Гаттермана—Коха* 73
— *Гомберга—Бахмана* 103
— *Гриньяра* 218
— *Дарзана—Эрленмейера—Кляйзена* 355—356
— *Демьянова* 10
— *Дикмана* 8
— *Дильса—Альдера* 12—13
— *Зандмейера—Шимана* 159
— *Кольбе—Шмитта* 335—336
— *Лебедева* 298
— *Львова* 156

— *Майласа* 259
— *Малапрада* 296
— *Несмеянова* 227
— *Прилежаева* 354—355
— *Оппенауэра* 297—298
— *Реймера—Тимана* 336
— *Саймонса* 155
— *Свартса* 159
— *Сергеева—Кружалова—Удриса* 313—315
— *Тиффено—Демьянова* 11
— *Торпа* 9—10
— *Ульмана* 103
— *Фриделя—Крафтса* 42, 70, 103—104, 331—333
— *Хеуорса* 122
— *Хеша* 73—74
— *Хорнера* 249
— *Шимана* 159
— *Этара* 94—95
Резорцин 310, 316, 330, 334, 348
Риформинг 40
Ротаксаны 5
Ротаны 5
Ртутьорганические соединения 75, 226 сл.

Салициловая кислота 335, 344
Салициловый альдегид 336, 344
Салициловый спирт 256
Сапонины 36
Сафрол 352
Сахарин 100
Сквален 36
Спиросоединения 4, 5
Спирты 254 сл.
— алкилирование 277—279, 353
— водородная связь 271
— гомологизация 299
— дегидратация 286—292, 354
— дегидрирование 297
— карбонилирование 298—299
— кислотность 275—276
— метилирование 354
— номенклатура 255—257
— окисление 292—295, 297—298
— основность 276—277
— получение 10, 27, 31, 98, 104, 176, 178, 182, 215, 222, 223, 235, 258—263
— превращение в галогенопроизводные 157—158, 282—285
— применение 299—303
— присоединение к алкенам и алкинам 353
— реакционные центры 274—275
— спектральная идентификация 266—270
— строение 270—273
— энергия ионизации 270, 362
— этерификация 279—282
Стероиды 36—37
Стильбен 45, 102
Стипитатовая кислота 92
Стирол 12, 39, 41, 44, 45, 98
Стиролоксид 98, 262, 357
Стифниновая кислота 330
Сульфирование 65—67, 129, 329, 331
Сульфирующие агенты 66
Сульфурилхлорид 279

Табун 250
Тартроновая кислота 307
Терпены 32—36
Терпинены 33
Терпинеолы 34
Терфенилы 105
1,2,3,4-Тетрагидронафталин 71, 122, 134, 138
Тетрагидропиран 352, 362, 370
Тетрагидрофуран 289, 354, 357, 362, 370, 376
Тетралин *см.* 1,2,3,4-Тетрагидронафталин
α-Тетралон 122
Тетрафенилметан 104
Тетрафторэтилен 12, 160, 205
Тетрахлорметан 161, 196, 203
Тетрацен 118, 123
Тефлон *см.* Политетрафторэтилен
Тимол 310, 316, 345
Тиофос 251, 343
Толуол 38, 43, 47, 88, 89
— дипольный момент 54
— кислотность 212, 214
— нитрование 84
— получение 40, 41, 217, 223
— применение 98—100
— протонирование 63
— хлорирование 94
— электрофильное замещение 80
— энергия ионизации 321
Трикрезол 311
Тритан *см.* Трифенилметан
Трифенилен 119
Трифенилкарбинол 104, 261, 264
Трифенилметан 96, 97, 101, 105
— кислотные свойства 112, 212, 215
— окисление 113
— получение 104
— применение 116
Трифенилметил-ионы 111—112, 212
Трифенилметановые красители 116—117
Трифенилхлорметан 113, 114
Трифенилэтиленоксид 356
Трихлорметан *см.* Хлороформ
Трихлороэтилен 161, 205
Триэтиленгликоль 278—279
Тропилий-катион 51
Трополоны 91
Тропон 92
α-Туйен 34

Фарнезол 35
Фенантрен 118, 119, 122, 126
Фенетол 352, 357
Фенол 195, 310, 315, 316, 317; *см. также* Фенолы
— азосочетание 74

— бромирование 328
— гидроксилирование 346
— карбонилирование 342
— кислотность 212, 322
— нитрование 343—344
— поликонденсация с формальдегидом 334—335
— получение 93, 95, 192, 311—315
— превращение в анилин 339, 344
— применение 338—344
— спектральная идентификация 46, 317—320
— строение 320—321
— сульфирование 75, 329
Фенолоформальдегидные смолы 334—335
Фенолфталеин 117, 332
Фенолы 310 сл.
— азосочетание 334
— *С*-алкилирование 333
— *О*-алкилирование 324—326, 353
— *С*-ацилирование 331—333
— *О*-ацилирование 326—327
— взаимодействие с альдегидами и кетонами 334—335
— галогенирование 328
— гидрирование 338
— замещение ОН-группы 327—328
— карбоксилирование 335—336
— кето-енольная таутомерия 323—324
— кислотность 316, 322
— нитрование 329—330
— нитрозирование 330—331
— номенклатура 310—311
— окисление 336—338
— основность 323
— получение 311—315
— применение 338—351
— реакционные центры 321
— спектральная идентификация 317—320
— строение 320—321
— сульфирование 329, 331
— формилирование 336
Фенэтиловый спирт 256, 264
Фитол 35
Флороглюцин 311, 316, 323—324, 349—350
Флуорен 119, 219, 388
Формальдегид 71, 104, 129, 222, 272—273, 297, 300, 334, 344, 346
Фосген 152, 282, 340, 342
Фосфорорганические соединения 245 сл.
Фреоны 203
Фталевый ангидрид 135, 136, 332
Фторметан 152, 160, 164, 168
Фторорганические соединения 160, 162, 163, 164
— получение 70, 154—155, 156, 158, 159, 160
— реакции 198—201
Фуллерены 139 сл.
— восстановление 149
— галогенирование 148
— гидрирование 149
— окисление 148
— получение 140—141
— применение 149—150
— реакции 145 сл.
— — с *С*-нуклеофилами 146—147
— — с *О*-нуклеофилами 147
— — циклоприсоединения 148
— спектральная идентификация 141—145
— строение 141
— эндоэндральные комплексы 140, 149
Фульвен 53

Хавикол 310
Хамовая кислота 34
Хингидрон 349
Хинолид 337
Хиноловый эфир 337
Хинонметид 337
Хлораль 343
Хлоральгидрат 273, 303
Хлорацетилен 166, 191
Хлорбензол 97, 157, 161, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 192, 194, 205, 311—312
Хлорметан 152, 153, 160, 164, 168, 196
Хлорметилирование 71, 129, 157
Хлоропрен 205
Хлорсульфоновая кислота 279
Хлороформ 161, 196, 202
Хлорэтан 161, 164, 166, 169, 203
Хризен 118, 119
Холевая кислота 37
Холин 252, 304

Целлозольвы 278, 372, 374
Циклические соединения 3 сл.
Циклические эфиры 357; *см. также* 1,2-Эпоксиды
— номенклатура 352—353
— основность 370
Циклоалканы 3 сл.
— галогенирование 25—26
— гидрирование 24—25
— гидрогалогенирование 26—27
— напряжение 20—22
— номенклатура 3—6
— окисление 27—28
— перегруппировки 28
— получение 7—13
— реакционные центры 23
— реакции с кислотами 27
— спектральная идентификация 14—16
— строение 16—23
Циклобутан 7, 13, 18, 25, 29
Циклогексан 3, 13, 28
— галогенирование 26
— дегидрирование 25, 41
— окисление 27
— применение 30—32
— строение 19—20
Циклогексанол 27, 31, 195, 317, 338

Циклогексанон 27, 30, 31, 195, 338
Циклопентан 9, 13, 18—19, 29
Циклоприсоединение 12—13, 148
Циклопропан 13, 16—18, 24, 25, 29, 212
Цимол 39
Цинкорганические соединения 224 сл.

Эвгенол 347, 352
Электронная спектроскопия
— аренов 45—46
— галогенопроизводных 163
— конденсированных аренов 123
— простых эфиров 358
— спиртов 266
— фенолов 317
— фосфорорганических соединений 247
— циклоалканов 14
Элементоорганические соединения 208 сл.
— алюминий- 228 сл.
— бор- 231 сл.
— ионность связей с углеродом 210
— классификация 209—210
— кремний- 236 сл.
— литий- 212 сл.
— магний- 218 сл.
— медь- 216 сл.
— натрий- 216
— номенклатура 210
— реакционная способность 211
— ртуть- 226 сл.
— фосфор- 245 сл.
— цинк- 224 сл.
Элиминирование 184 сл., 216, 277, 388—389
— бимолекулярное 185—186, 287—288
— карбанионное 187—188
— мономолекулярное 186—187, 286—287
— ориентация двойной связи 188—191
Энергия
— связи 167, 240, 271, 320—321
— ионизации
— — ароматических соединений 321
— — галогеноуглеводородов 167—168
— — простых эфиров 362
— — спиртов 270, 362
— — углеводородов 54, 126
— — фенола 321
— — циклоалканов 22—23
— — 1,2-эпоксидов 362
— напряжения циклоалканов 21
Эпихлоргидрин 304, 340, 341, 357, 375
1,2-Эпоксиды
— получение 290—292, 354—356
— реакции 370—372
— реакционные центры 363—364
— строение 362
— энергия ионизации 362
Эринит 308
Эритрит 256
Эрленмейера правило 273
Эстрагол 373
Эстрадиол 37
Этанол 157, 263, 283, 288, 298, 354; *см. также* Спирты
— алкилирование 353
— кислотность 275
— основность 275—277
— получение 222, 301
— применение 302
— спектральная идентификация 266—269
Этерификация 279—282, 306, 387
Этиленгликоль 256, 257, 259, 265, 266, 374
— алкилирование 278
— дегидратация 289, 354, 376
— кислотность 276
— комплексообразование 276
— образование циклических ацеталей 299
— окисление 296
— основность 277
— поликонденсация 282
— получение 303, 371
— применение 303
— этерификация 282
Этиленоксид 303, 357, 376
— гидрофторирование 156
— получение 355, 374
— применение 374
— реакции 223
— строение 362
Этиленхлоргидрин 259, 303, 355, 371, 374

ЯМР-спектроскопия
— антрацена 123
— аренов 49
— галогенопроизводных 164
— дифенилметана 107—108
— кремнийорганических соединений 239
— нафталина 124
— простых эфиров 359
— спиртов 267—268
— фенолов 317
— фосфорорганических соединений 248
— фуллеренов 141—143
— циклоалканов 15

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ III
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

Глава 14. Циклоалканы 3
14.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 3
14.2. Способы получения 7
14.3. Физические свойства 13
14.4. Спектральные методы идентификации 14
14.5. Электронное и пространственное строение 16
14.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 23
14.7. Химические свойства 24
14.8. Отдельные представители. Применение 29
14.9. Изопреноиды 32

Глава 15. Моноядерные арены 38
15.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 38
15.2. Способы получения 40
15.3. Физические свойства 43
15.4. Спектральные методы идентификации 45
15.5. Электронное и пространственное строение 51
15.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 55
15.7. Химические свойства 56
15.8. Отдельные представители. Применение 95

Глава 16. Многоядерные арены с изолированными кольцами. Полифенилалканы 101
16.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 101
16.2. Способы получения 103
16.3. Физические свойства 104
16.4. Спектральные методы идентификации 105
16.5. Электронное и пространственное строение 108
16.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 109
16.7. Химические свойства 110
16.8. Отдельные представители. Применение 115

Глава 17. Многоядерные арены с конденсированными кольцами 118
17.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 118

17.2. Способы получения 121
17.3. Физические свойства 122
17.4. Спектральные методы идентификации 123
17.5. Электронное и пространственное строение 124
17.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 126
17.7. Химические свойства 127
17.8. Отдельные представители. Применение 135

Глава 18. Фуллерены 139
18.1. Классификация. Номенклатура 139
18.2. Способы получения 140
18.3. Физические свойства 141
18.4. Спектральные методы идентификации 141
18.5. Электронное и пространственное строение 144
18.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 145
18.7. Химические свойства 146
18.8. Возможные области применения 149

ЧАСТЬ IV
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

Глава 19. Галогенопроизводные углеводородов 151
19.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 151
19.2. Способы получения 153
19.3. Физические свойства 160
19.4. Спектральные методы идентификации 163
19.5. Электронное и пространственное строение 166
19.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 169
19.7. Химические свойства 171
19.8. Отдельные представители. Применение 202
19.9. Органические производные многовалентного иода 206

Глава 20. Элементоорганические соединения 208
20.1. Общая характеристика 208
20.2. Литийорганические соединения 212
20.3. Натрийорганические соединения 216
20.4. Медьорганические соединения 216
20.5. Магнийорганические соединения 218
20.6. Цинкорганические соединения 224
20.7. Ртутьорганические соединения 226
20.8. Алюминийорганические соединения 228
20.9. Борорганические соединения 231
20.10. Кремнийорганические соединения 236

ЧАСТЬ V
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ. МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

Глава 21. Одно- и многоатомные спирты 254
21.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 254
21.2. Способы получения 258
21.3. Физические свойства 263
21.4. Спектральные методы идентификации 266
21.5. Электронное и пространственное строение 270
21.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 273
21.7. Химические свойства 275
21.8. Отдельные представители. Применение 299
21.9. Глицерин 303

Глава 22. Одно- и многоатомные фенолы 310
22.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 310
22.2. Способы получения 311
22.3. Физические свойства 315
22.4. Спектральные методы идентификации 317
22.5. Электронное и пространственное строение 320
22.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 321
22.7. Химические свойства 322
22.8. Отдельные представители. Применение 338

Глава 23. Простые эфиры 351
23.1. Классификация. Номенклатура. Изомерия 351
23.2. Способы получения 353
23.3. Физические свойства 356
23.4. Спектральные методы идентификации 358
23.5. Электронное и пространственное строение 361
23.6. Прогноз направлений химических превращений и реакционной способности 363
23.7. Химические свойства 364
23.8. Отдельные представители. Применение 372
23.9. Макроциклические полиэфиры 376

Предметный указатель 390

Александр Иванович ГАЛОЧКИН,
Ирина Викторовна АНАНЬИНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Книга 2.
Карбоциклические и элементоорганические соединения.
Галогено- и гидроксипроизводные углеводородов
Учебное пособие
Издание второе, исправленное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*
Выпускающие *Т. С. Симонова, Е. С. Крюков*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 09.10.18.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 $^{1}/_{16}$.
Печать офсетная. Усл. п. л. 32,83. Тираж 100 экз.

Заказ № 619-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»
РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 1
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82
тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru
ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню **«Где купить»**
раздел **«Прайс-листы, каталоги»**

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»
109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30
e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»
350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35
e-mail:lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: http://www.lanbook.com

магазин электронных книг

Global F5

http://globalf5.com/

Издательство
«ЛАНЬ»

ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Мы издаем новые
и ставшие классическими учебники
и учебные пособия по общим
и общепрофессиональным
направлениям подготовки.

Бо́льшая часть литературы
издательства «ЛАНЬ»
рекомендована Министерством образования
и науки РФ и используется вузами
в качестве обязательной.

Мы активно сотрудничаем
с представителями высшей школы,
научно-методическими советами
Министерства образования и науки РФ,
УМО по различным направлениям
и специальностям по вопросам грифования,
рецензирования учебной литературы
и формирования перспективных планов издательства.

Наши адреса и телефоны:

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1
(812) 336-25-09, 412-92-72
www.lanbook.com

Издательство
«ЛАНЬ»

Мы будем благодарны Вам
за пожелания по издаваемой нами литературе,
а также за предложения по изданию книг
новых авторов или переизданию
уже существующих трудов.

Мы заинтересованы в сотрудничестве
с высшими учебными заведениями
и открыты для Ваших предложений
по улучшению нашего взаимодействия.

Теперь Вы можете звонить нам бесплатно
из любых городов России по телефону

8-800-700-40-71

Дополнительную информацию
и ответы на вопросы Вы также можете получить,
обратившись по электронной почте:

market@lanbook.ru