

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие



Самара
Самарский государственный технический университет
2018

Кафедра «Органическая химия»

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

Самара
Самарский государственный технический университет
2018

Печатается по решению учёного совета СамГТУ (протокол № 9 от 27.04.2018 г.)

УДК 547 (075.8)

ББК 242.2я73

Ф 947

Земцова М.Н.

Ф 947 Функциональные производные углеводов: учебное пособие / *М.Н. Земцова, Ю.А. Журавлева, К.М. Бормашева, В.А. Осянин.* – 2-е изд., переработанное и дополненное. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 237 с.

В учебном пособии по органической химии «Функциональные производные углеводов» рассмотрены различные классы производных углеводов: галогенпроизводные, спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, азотсодержащие соединения, гетероциклы, аминокислоты. Для каждого класса приведены гомологический ряд, номенклатура, изомерия, способы получения, строение, физические и химические свойства. Кратко представлены сведения по применению отдельных представителей каждого класса.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 19.03.01 «Биотехнология», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»; 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания»; 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 18.03.01 «Химическая технология» (профили: «Технология переработки пластических масс и эластомеров», «Технология органических красителей, пигментов и лакокрасочных материалов»); по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов».

Рецензент: канд. хим. наук Д.В. Осипов

УДК 547 (075.8)

ББК 242.2я73

Ф 947

© М.Н. Земцова, Ю.А. Журавлева,
К.М. Бормашева, В.А. Осянин, 2018

© Самарский государственный
технический университет, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

В условиях быстрого развития науки и обновления технологических процессов все большую роль начинает играть фундаментальная и, в частности, химическая подготовка инженеров. В основе этой системы лежит подготовка бакалавров, приобретающих высшее образование широкого профиля и способных надежно адаптироваться в новых, быстро меняющихся условиях.

Органическая химия является одной из наиболее быстро развивающихся химических дисциплин и влияет на все стороны жизни человека. Новейшие достижения органической химии существенно изменили современную медицину, производство продуктов питания, обеспечение человека материалами, необходимыми для создания комфортных условий.

Предлагаемое вниманию студентов учебное пособие знакомит их с современным уровнем органической химии в области функциональных производных углеводов и является весьма доступным для лучшего самостоятельного изучения отдельных тем и разделов студентами всех химических специальностей вуза. В основу данного учебного пособия взят ранее изданный текст лекций по органической химии с одноименным названием авторов М.Н. Земцовой, О.Н. Нечаевой, И.К. Моисеева 2006 года издания. В настоящем издании материал доработан и расширен, добавлена современная трактовка некоторых механизмов реакций, введены новые разделы «Простые эфиры», «Циклические эфиры», «Аминокислоты».

В пособии изложены способы получения и химические свойства отдельных классов органических соединений. Избранная последовательность классов такова, что позволяет постепенно знакомить читателя с новыми реакциями, понятиями и концепциями органической химии.

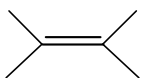
Для закрепления теоретического материала по химии отдельных классов органических соединений в конце каждой главы приводятся контрольные вопросы для проверки и закрепления полученных знаний.

ВВЕДЕНИЕ

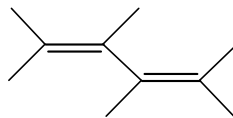
Большинство органических соединений может быть синтезировано путем введения в молекулы углеводородов функциональных групп. Другими словами, углеводороды являются исходным сырьём для синтеза функциональных производных.



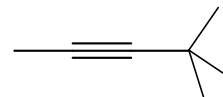
алканы



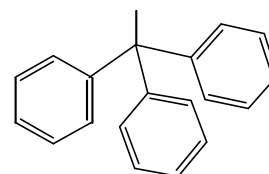
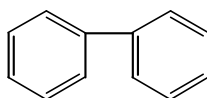
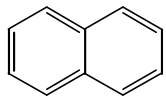
алкены



алкадиены



алкины



ароматические соединения

Понятие «**функциональная группа**» включает в себя атом или группу атомов, ответственных за определённый набор химических свойств.

Наиболее распространенные функциональные группы органических соединений приведены в табл. 1:

Таблица 1

Некоторые функциональные группы органических соединений

Группа	Структурная формула	Класс
Галоид- (фтор, хлор, бром, йод)	-F, -Cl, -Br, -I	Галогенпроизводные углеводородов
Гидрокси-	-OH	Спирты, фенолы
Альдегидная		Альдегиды
Карбоксильная		Карбоновые кислоты
Амино		Амины

Группа	Структурная формула	Класс
Нитро	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$	Нитросоединения
Сульфо	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Сульфоокислоты

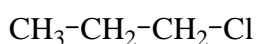
1. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

1.1. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ

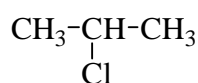
Галогеналканами называют производные алканов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов: фтора, хлора, брома, йода. В зависимости от числа атомов галогена различают моно-, ди-, три- и т.д. галогенпроизводные.

1.1.1. Изомерия моногалогеналканов

Изомерия галогенпроизводных углеводородов зависит от строения углеводородного скелета и положения атома галогена в цепи. Например, из пропана может быть получено два изомерных галоидных соединения:



n-пропилхлорид



изопропилхлорид

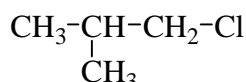
Два изомерных бутана дают 4 изомерных галогенпроизводных соединения:



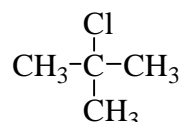
n-бутилхлорид
(1-хлорпропан)



втор-бутилхлорид
(2-хлорпропан)



изобутилхлорид
(2-метил-1-хлорпропан)



трет-бутилхлорид
(2-метил-2-хлорпропан)

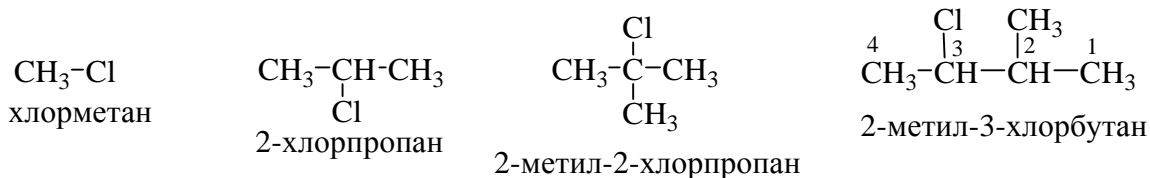
1.1.2. Номенклатура моногалогеналканов

Название моногалогеналканов строится от названия соответствующего одновалентного радикала с прибавлением слов: хлористый, бромистый и т.д. или с добавлением окончания хлорид, бромид и т.д.

CH_3Cl – хлористый метил (метилхлорид)

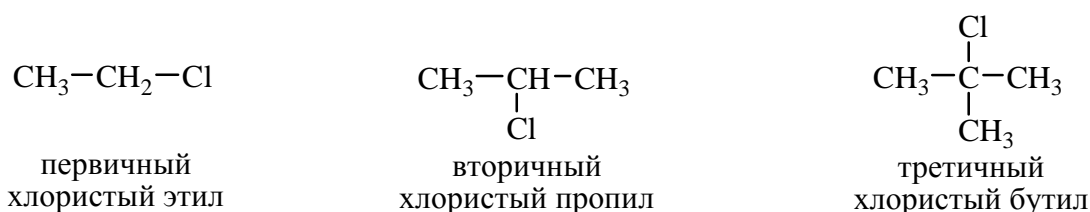
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ – йодистый этил (этилиодид)

По номенклатуре IUPAC названия строятся следующим образом. На первом месте ставится название галогена и число, обозначающее, при каком атоме углерода от начала цепи он находится, затем добавляется название углеводорода.



Тривиальные названия: CHCl_3 – хлороформ, CHI_3 – йодоформ, CCl_4 – четыреххлористый углерод, CH_2Cl_2 – хлористый метилен.

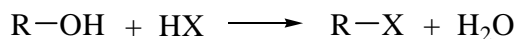
Галоидные соединения называются первичными, вторичными и третичными в зависимости от того, с каким атомом углерода связан атом галогена.



1.1.3. Методы получения моногалогеналканов

Среди многочисленных методов получения галогеналканов можно выделить следующие:

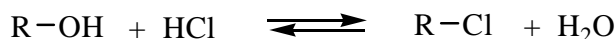
1. галогенирование алканов (см. химические свойства алканов),
2. присоединение галогеноводородных кислот к алкенам (см. химические свойства алкенов),
3. замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген.



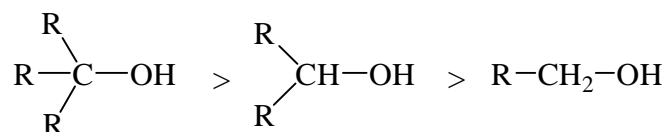
где X = Cl, Br, I

Для замещения гидроксильной группы в спиртах используют галогеноводородные кислоты, а также галогениды фосфора и серы.

Реакция спиртов с галогеноводородными кислотами относится к реакциям нуклеофильного замещения (S_N):

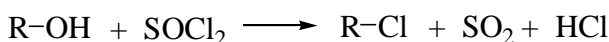
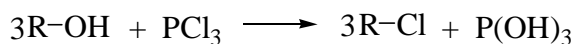
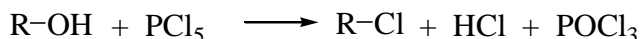


По реакционной способности в реакции замещения с $HNaI$ спирты располагаются в следующий ряд:

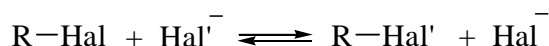


Для спиртов с низкой реакционной способностью используют катализаторы, например $ZnCl_2$. Раствор $ZnCl_2$ в соляной кислоте называют реактивом Лукаса.

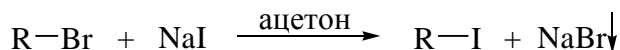
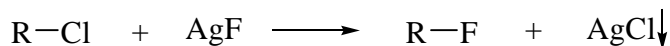
В лабораторной практике часто используются методы замещения гидроксильной группы при взаимодействии с галогенидами фосфора и тионилгалогенидами, например:



4. Замещение одного галогена на другой (реакция Финкельштейна).



Обычно используют замещение брома или хлора на фтор или иод:



1.1.4. Физические свойства

Физические свойства галогенпроизводных зависят от природы галогена, состава и строения углеводородного радикала.

При обычных условиях фтористые метил, этил, пропил и бутил, хлористые метил и этил, бромистый метил являются газами. Все

остальные галогеналканы – жидкости, высшие представители – твердые вещества.

Температуры кипения галогеналканов с одинаковым углеродным скелетом возрастают от фтористых к йодистым алкилам. При одном и том же числе углеродных атомов температура кипения ниже всего у третичных галогеналканов.

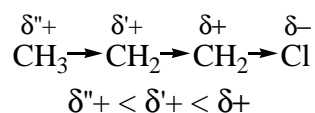
Плотность галогеналканов возрастает при переходе от фторидов к йодидам.

Низшие галогеналканы практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами часто являются растворителями.

1.1.5. Химические свойства

Химические свойства галогеналканов определяются характером связи C–X.

Атомы галогенов более электроотрицательные, чем атом углерода, поэтому электронная плотность в молекуле смещена к галогену, что определяет полярность галогенпроизводных.



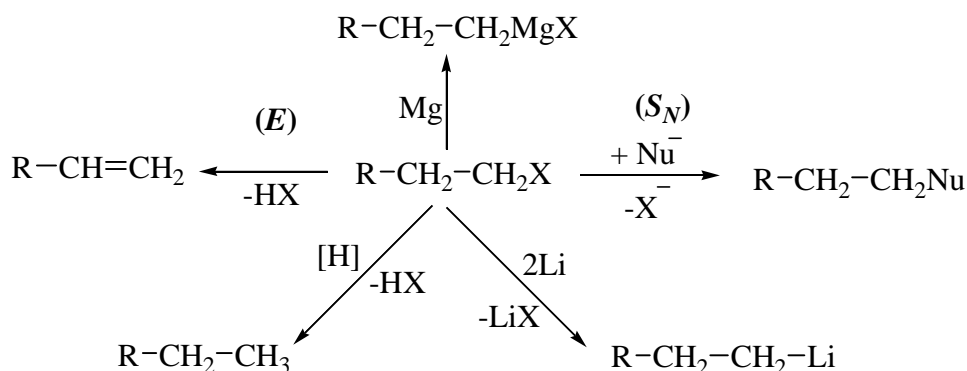
В табл. 2 приведены данные по длинам, энергиям и дипольным моментам связей H₃C–X в зависимости от типа галогена.

Таблица 2

Некоторые характеристики связей H₃C–X

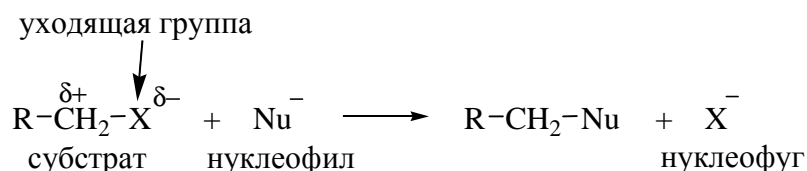
Тип связи	Длина связи, нм	Энергия, ккал/моль	Дипольный момент, Д
C–I	0.210	46.5	1.60
C–Br	0.191	54.0	1.79
C–Cl	0.176	66.5	1.83
C–F	0.144	107.0	1.81

Для галогеналканов характерны реакции замещения (S_N), минирования (E), восстановления, реакции с активными аллами.



1) Нуклеофильное замещение

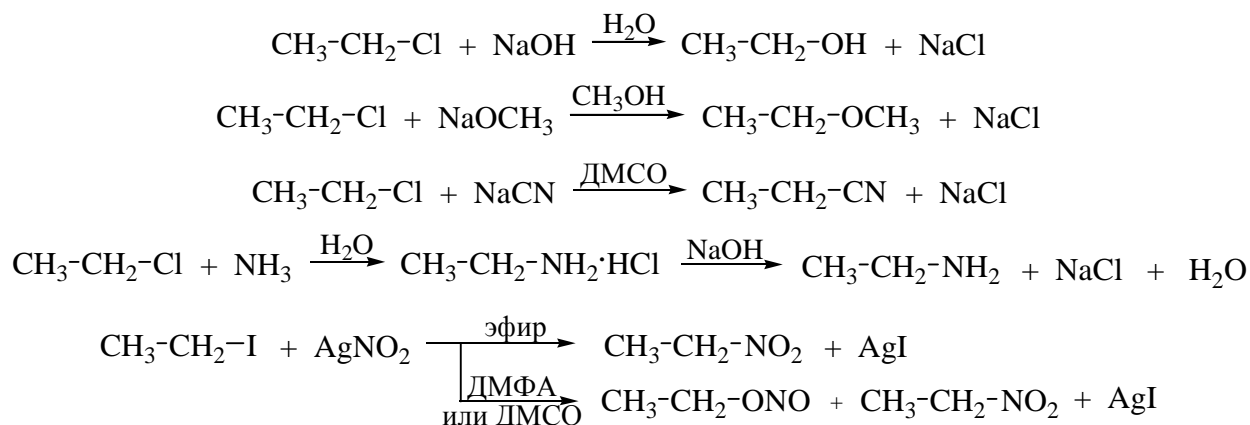
Реакции замещения галогена в галогеналканах протекают под действием нуклеофильных реагентов:



Нуклеофилом называется атом (или группа, частица), который может отдать пару электронов любому элементу, отличному от водорода. Фрагмент молекулы, который вытесняется (замещается), называется *уходящей группой*.

Реакцию нуклеофильного замещения проводят в различных растворителях, в том числе, ацетон, спирты, вода, диоксан, аммиак (ж.), ДМСО, ДМФА.

Примеры:

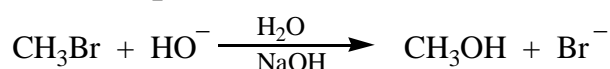


Нитрит-анион обладает двойственной реакционной способностью (амбидентностью). При использовании нитрита серебра в неполярном растворителе образуются нитроалканы, а в полярных – смесь нитросоединений и сложных эфиров азотистой кислоты и спирта (нитритов). Эфиры азотистой кислоты можно отделить от нитросоединений перегонкой, так как они кипят ниже соответствующих нитросоединений.

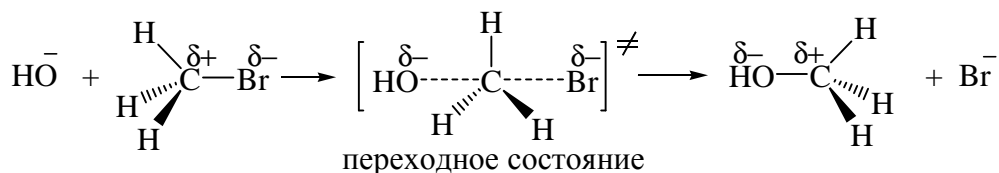
Реакция нуклеофильного замещения может протекать по механизму S_N1 (мономолекулярное нуклеофильное замещение) или S_N2 (бимолекулярное нуклеофильное замещение).

Реакции, протекающие по механизму S_N2

Примером реакции, протекающей по механизму S_N2 , может служить взаимодействие бромистого метила со щелочью:



Механизм этой реакции может быть представлен следующей схемой:



Гидроксид-ион атакует атом углерода, несущий частичный положительный заряд со стороны, противоположной атому брома. Реакция протекает синхронно через переходное состояние, представляющее тригональную бипирамиду.

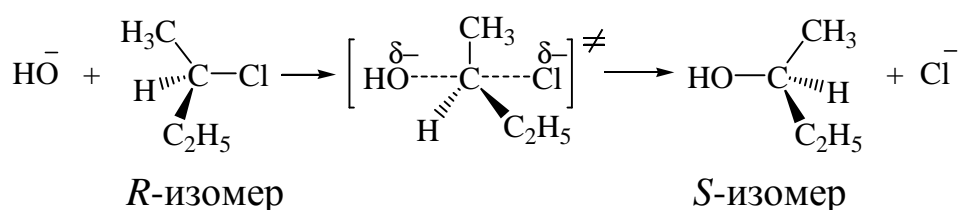
Энергетический профиль реакции S_N2 представлен на рис. 1.

При образовании переходного состояния участвуют две частицы: гидроксид-ион и метилбромид. Скорость реакции подчиняется классическому уравнению второго порядка $v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$.



Рис. 1. Энергетический профиль реакции S_N2

Если атом галогена связан с углеродным атомом, имеющим четыре различных заместителя (хиральный атом углерода), то реакция S_N2 протекает с полным обращением конфигурации:

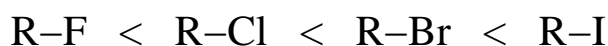


Факторы, влияющие на скорость реакции S_N2

1) Строение алкильного радикала.

Реакция S_N2 наиболее легко протекает у первичного sp^3 -гибридизованного атома углерода. Чем разветвленнее радикал, тем меньше скорость реакции из-за пространственных факторов.

2) Влияние природы уходящей группы.



Алкилиодиды наиболее реакционноспособны.

3) Влияние растворителя.

Увеличение полярности растворителя несколько понижает скорость замещения галогена под действием анионных нуклеофилов. Это связано с большей стабилизацией исходных соединений, чем активированного комплекса (рис. 2).

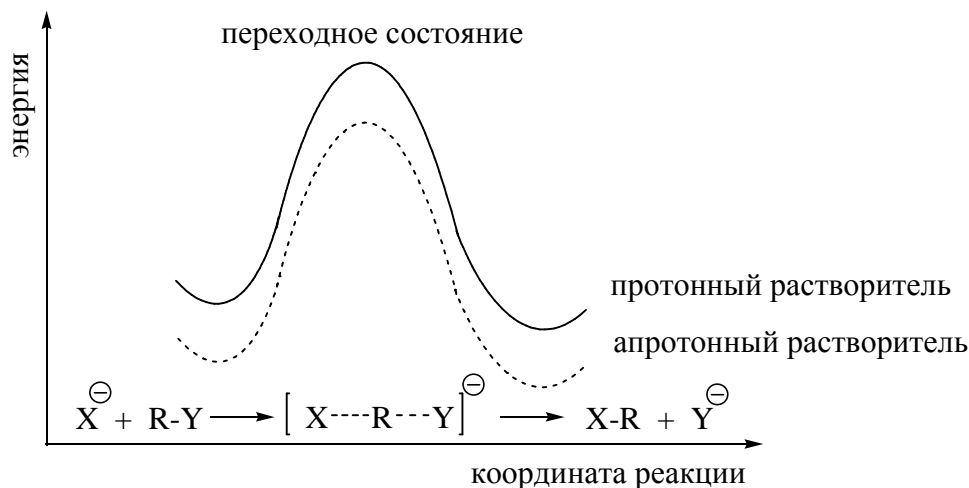
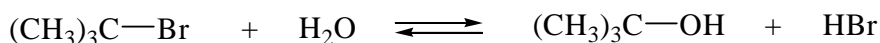


Рис. 2. Влияние природы растворителя на энергию переходного состояния

Новые возможности в синтезе открылись при использовании биполярных апротонных растворителей, т.е. растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, но не способных к образованию водородных связей. В настоящее время широко используют такие растворители для S_N2 -реакции, как диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), гексаметилфосфотриамид (ГМФТА).

Реакции, протекающие по механизму S_N1

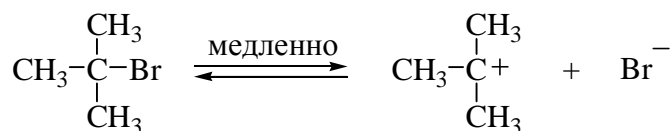
Примером реакции, протекающей по механизму S_N1 , является взаимодействие *трет*-бутилбромида с водой.



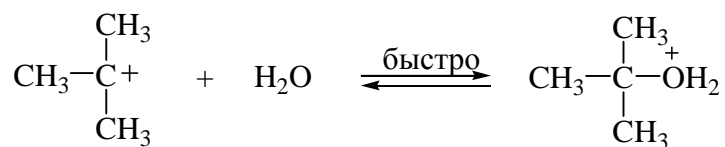
Механизм реакции S_N1 .

Реакция S_N1 является несогласованным процессом и состоит из трех отдельных стадий:

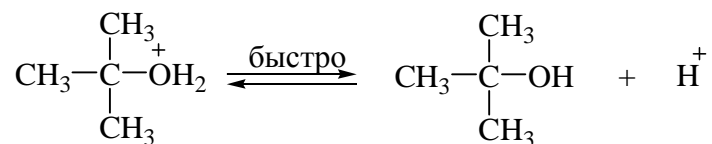
1. образование карбокатиона



2. образование алкилоксониевого катиона



3. депротонирование алкилоксониевого катиона



По механизму S_N1 реагируют субстраты, способные образовывать стабильные карбокатионы (третичные, бензильные, аллильные).

Скорость реакции зависит только от концентрации бромистого алкила и подчиняется уравнению первого порядка $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$.

Ниже приведен энергетический профиль реакции S_N1 (рис. 3):

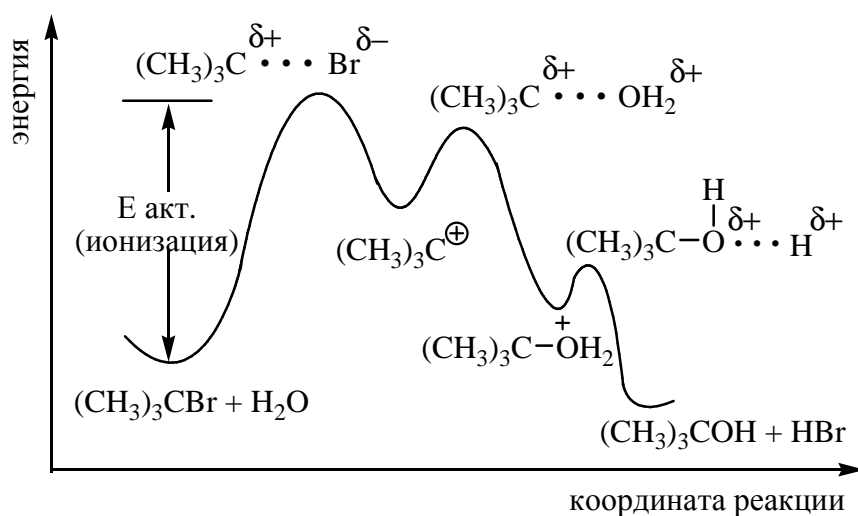


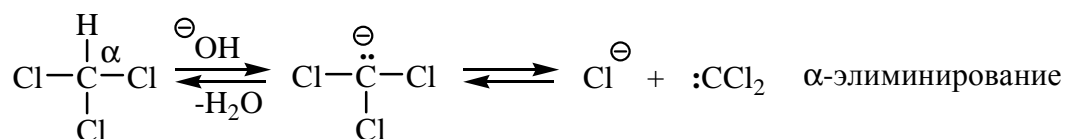
Рис. 3. Энергетический профиль реакции S_N1

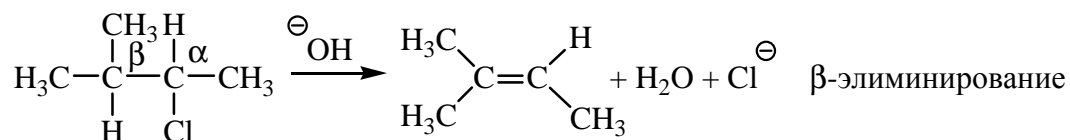
Скорость S_N1 -реакций алкильных производных в противоположность скоростям S_N2 -реакций изменяется в ряду: третичный > вторичный > первичный.

Реакции нуклеофильного замещения могут сопровождаться реакциями отщепления (E).

2) Реакция элиминирования (отщепление)

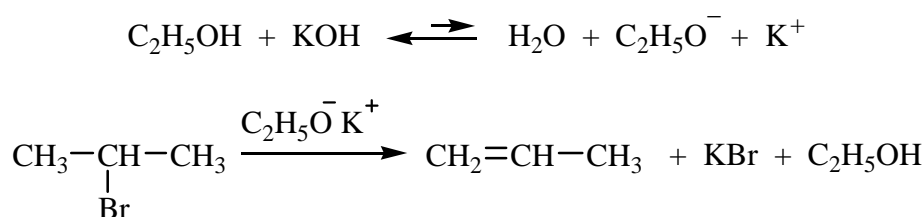
Различают реакции α -, β -, γ - и т.д. элиминирования.



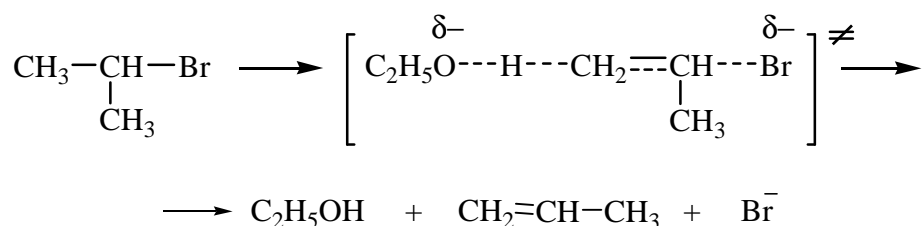


Наиболее часто встречающимся типом реакций отщепления является β -элиминирование, которое может протекать по механизмам $E2$ и $E1$.

Реакции $E2$ протекают при действии на галогеналканы сильных оснований (спиртовой раствор KOH):



Механизм реакции $E2$



Реакции $E2$ часто конкурируют с реакциями S_N2 .

Кинетика реакций отщепления $E2$ описывается уравнением второго порядка: $v = k [(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$.

Энергетический профиль реакции $E2$ имеет следующий вид (рис. 4):

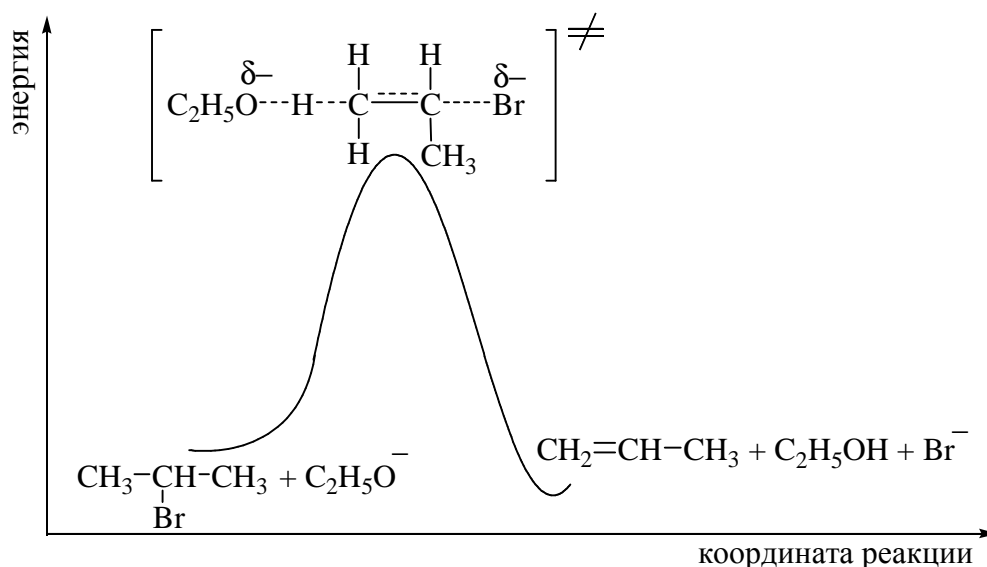
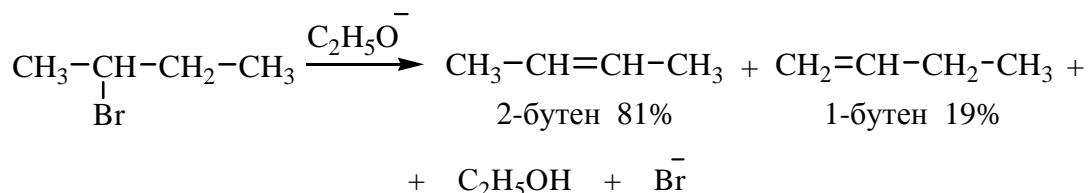


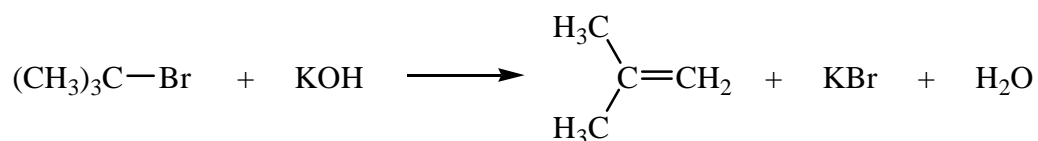
Рис. 4. Энергетический профиль реакции $E2$

Реакция $E2$ представляет собой одностадийный согласованный процесс β -элиминирования, протекающий через переходное состояние, в котором разрыв связей $C_\alpha-X$ и $C_\beta-H$ и образование π -связи происходят одновременно.

Реакция $E2$ подчиняется правилу Зайцева: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C_β -атома:

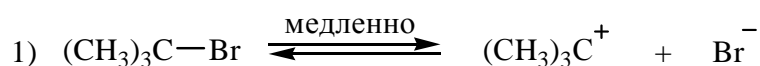


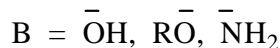
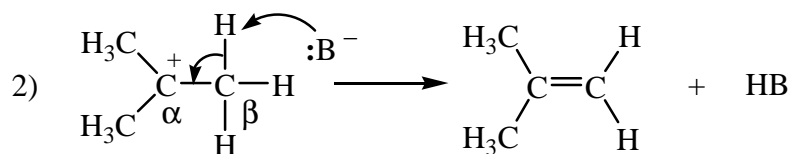
Механизм реакции $E1$



Реакции $E1$ часто конкурируют с S_N1 и подчиняются тем же закономерностям.

Механизм элиминирования $E1$ включает 2 стадии: отщепление галогена с образованием карбокатиона и отщепление протона от атома углерода (C_β), соседнего с катионным центром (C_α):



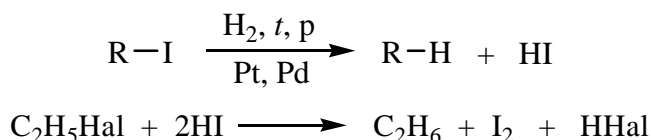


Как видно из схемы, для удаления протона необходимо основание.

Реакция *E1* также протекает по правилу Зайцева.

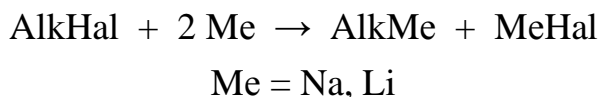
3) Восстановление галогеналканов

При каталитическом гидрировании галогеналканов или действии на них водорода в момент выделения, а также йодоводорода происходит замещение атома галогена водородом:

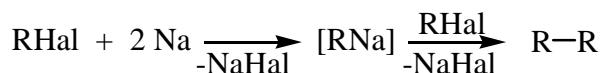


4) Металлоорганические соединения

Алкилгалогениды реагируют со щелочными металлами в инертных растворителях, образуя соответствующие металлоорганические соединения:

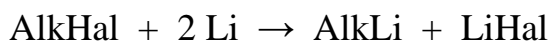


При взаимодействии алкилгалогенидов с натрием реакция не останавливается на стадии образования алкилнатрия. Вследствие очень высокой реакционной способности последний сразу реагирует с исходным алкилгалогенидом с образованием алкана (*реакция Вюрца*)

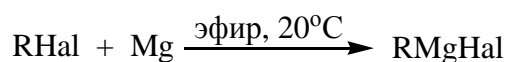


Натрийорганические соединения обычно горят на воздухе, плохо растворимы в большинстве органических растворителей и поэтому не находят широкого применения.

Литийорганические соединения получают по той же схеме, что и натрийорганические. Они не столь активны и лучше растворимы в органических растворителях.



Из металлоорганических соединений подробнее других изучены магнийорганические. Их получают взаимодействием алкилгалогенидов с магнием в эфире.



По имени открывшего и впервые изучившего их исследователя эти соединения называют *реактивами Гриньяра*.

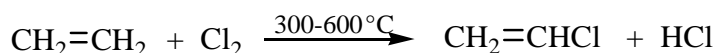
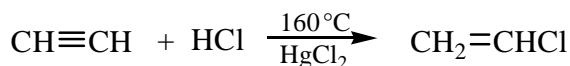
1.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ненасыщенные галогенпроизводные в зависимости от удаления атома галогена от кратной связи делят на три группы:

- 1) атом галогена находится при атоме углерода с кратной связью ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hal}$) – винилгалогенид,
- 2) галоген удален от кратной связи на одну метиленовую группу ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hal}$) – аллилгалогенид,
- 3) галоген удален более, чем на один атом углерода в sp^3 -гибридизации ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Hal}$).

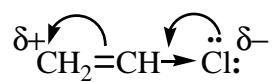
1) Галоген находится при атоме углерода с кратной связью

Хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ можно получить в результате следующих химических превращений:



Химические свойства винилгалогенидов целесообразно рассматривать в двух аспектах: а) влияние двойной связи на реакционную способность галогена, б) влияние галогена на реакционную способность двойной связи.

Галогенпроизводные этой группы отличаются малой подвижностью галогена, что объясняется эффектом сопряжения неподеленной пары электронов галогена с электронами кратной связи, что приводит к изменению кратности связи (больше 1) C–Cl, увеличению энергии связи и уменьшению ее длины.



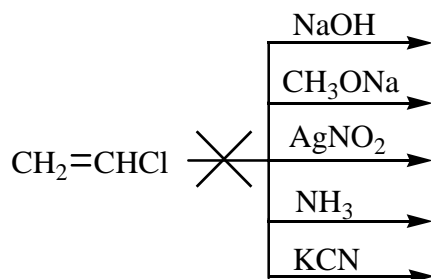
Данные по дипольным моментам и длинам связей (табл. 3) подтверждают этот тезис.

Таблица 3

Дипольные моменты, энергии и длины связей хлорэтана и хлорэтилена

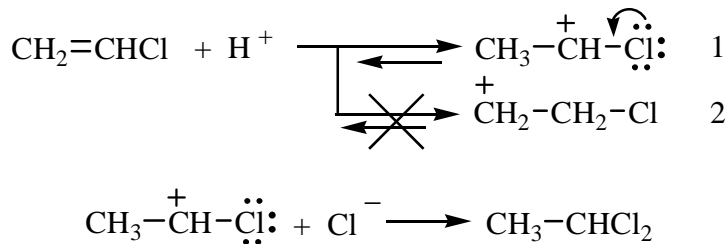
Соединение	Длина связи C–Cl, нм	Дипольный момент, Д	Энергия связи, ккал/моль
CH ₃ –CH ₂ Cl	0.177	2.02	83
CH ₂ =CHCl	0.169	1.44	104

Обычные реакции нуклеофильного замещения, характерные для алкилгалогенидов, невозможны для хлористого винила и подобных ему соединений.



С другой стороны, атом галогена в значительной степени снижает электронную плотность связи C=C благодаря своему отрицательному индукционному эффекту, и реакции электрофильного присоединения по C=C связи также затрудняются.

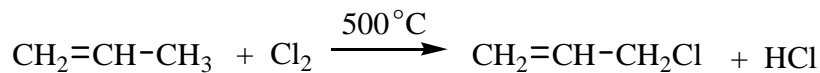
Присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова и протекает через стадию образования более стабильного катиона (1):



2) Галоген находится в α -положении по отношению к кратной связи:



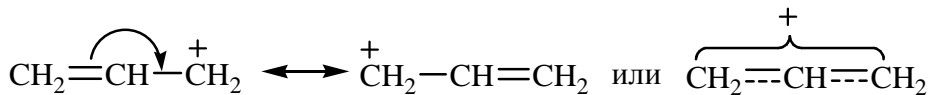
Хлористый аллил получают в промышленности высокотемпературным хлорированием пропилена:



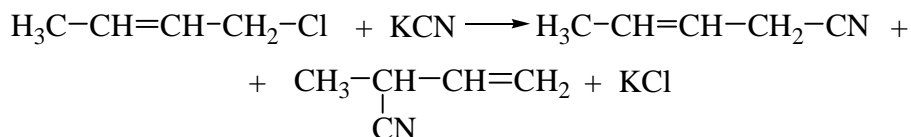
Для галогена этой группы соединений характерна высокая реакционная способность (подвижность) в реакциях нуклеофильного замещения. Это связано со способностью аллилгалогенидов к диссоциации.



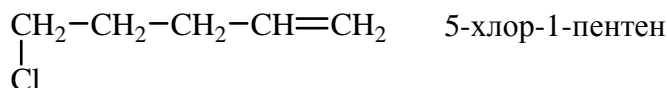
Способность к диссоциации объясняется бóльшей устойчивостью образующегося карбениевого катиона по сравнению с алкильным карбениевым катионом:



В этом случае π -электроны С=С связи в большей степени уменьшают положительный заряд, чем положительный индукционный эффект алкильной группы и эффект сверхсопряжения в алкилгалогенидах. Реакция замещения атома галогена в аллилгалогенидах может протекать по механизмам S_N1 и S_N2 , при этом возможны перегруппировки.



3) Галоген и двойная связь разделены двумя и более sp^3 -гибридизованными атомами углерода.

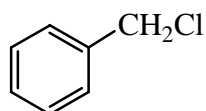


Свойства подобных соединений аналогичны свойствам галоидных алкилов, а свойства двойной связи аналогичны свойствам кратной связи в алкенах.

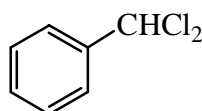
1.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ

Ароматические галогенпроизводные делятся на две группы:

1. Соединения, содержащие галоген в боковой цепи:

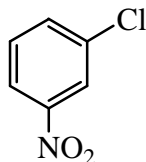


бензилхлорид

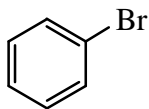


бензилиденхлорид

2. Соединения, содержащие галоген в ароматическом ядре:



м-нитрохлорбензол

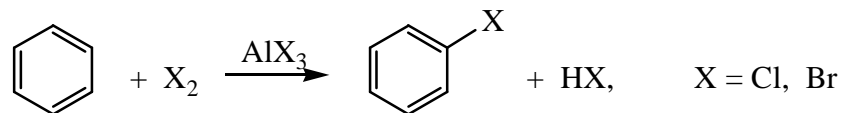


бромбензол

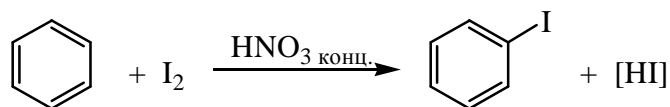
1.3.1. Способы получения ароматических галогенпроизводных с галогеном в ядре

1) Галогенирование

Хлор- и бромпроизводные бензола получают реакцией галогенирования в присутствии кислот Льюиса (электрофильное ароматическое замещение S_E)



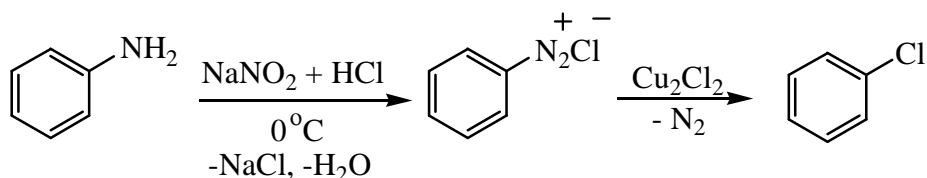
Иодпроизводные получить таким образом не удастся. Реакцию обычно проводят в присутствии окислителя.



Присутствие окислителя (HNO_3) необходимо для окисления HI до иодноватистой кислоты и смещения равновесия в прямом направлении.



2) Из солей диазония.

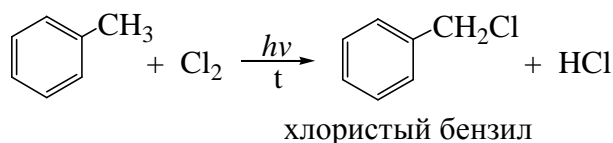


1.3.2. Способы получения ароматических галогенпроизводных с галогеном в боковой цепи

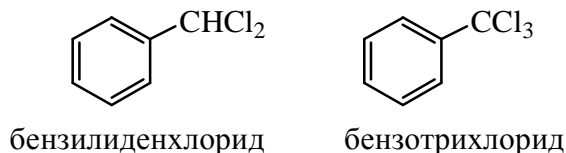
Для получения таких соединений пригодны все методы получения алкилгалогенидов.

1) Прямое галогенирование

Наиболее распространенным является способ прямого галогенирования.



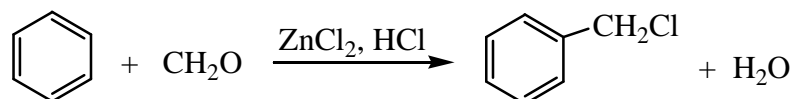
Можно ввести второй и третий атомы галогена. При этом образуются ди- и тризамещенные галогенпроизводные.



Реакция протекает по радикальному механизму.

2) Хлорметилирование (реакция Блана)

Реакция хлорметилирования в присутствии кислот Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2) относится к реакциям электрофильного замещения.



1.3.3. Физические свойства

Галогенпроизводные бензола и его гомологов – жидкости или кристаллические вещества. Из дихлорпроизводных бензола кристаллическим является *n*-дихлорбензол (т. пл. 53°C). Плотность галогенпроизводных бензола больше 1. Температура кипения повышается от фторпроизводных к йодпроизводным.

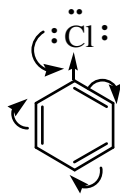
Соединения с галогеном в ядре имеют «ароматический» запах. Соединения с галогеном в боковой цепи в α -положении к ядру обладают раздражающим действием (лакриматоры).

В воде все соединения этого ряда нерастворимы, растворяются в большинстве органических растворителей.

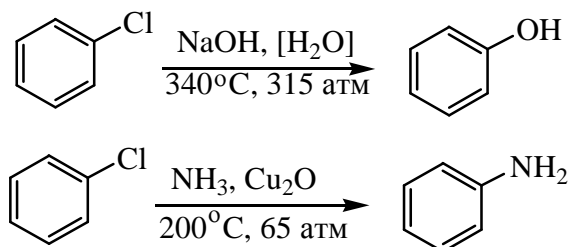
1.3.4. Химические свойства

Галогенпроизводные, содержащие галоген в ароматическом ядре, неактивны также, как и винилгалогениды.

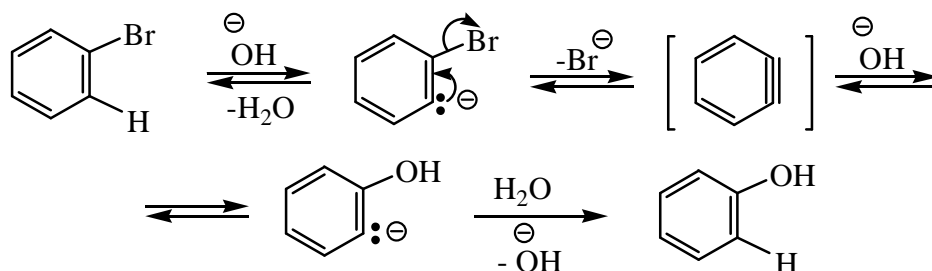
1) Инертность галогенпроизводных **в реакциях нуклеофильного замещения** объясняется сопряжением неподеленных электронных пар галогена с π -системой бензольного кольца, что приводит к увеличению кратности связи $\text{C}-\text{Hal}$.



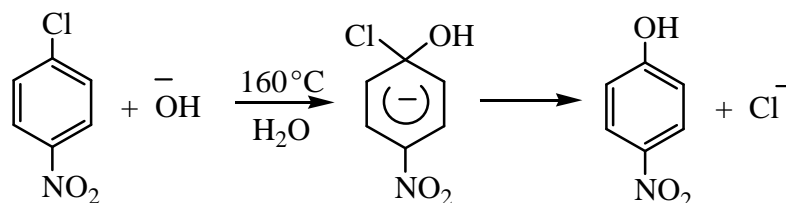
Реакции замещения галогена протекают, как правило, в жестких условиях:



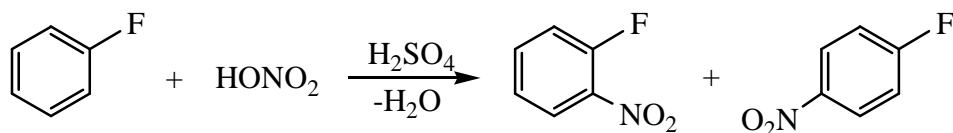
Предполагают, что реакция в этом случае протекает через последовательные стадии отщепления протона и аниона галогена с образованием неустойчивого промежуточного соединения – дегидробензола и последующим присоединением к нему нуклеофила. Образовавшийся карбанион стабилизируется протонированием.



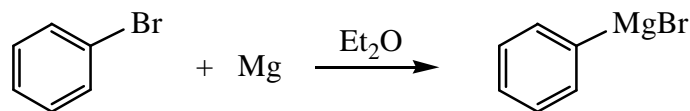
Способность к реакциям нуклеофильного замещения повышается в случае, если в *орто*- и *пара*-положениях к галогену находится сильная электроноакцепторная группа, которая стабилизирует отрицательно заряженный промежуточный σ -комплекс.



2) Галоген в ядре дезактивирует бензольное кольцо **в реакциях электрофильного замещения** и направляет электрофильный агент в *орто*- и *пара*-положения.

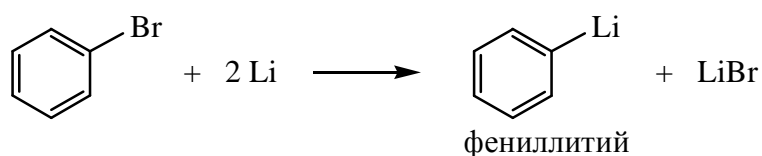


3) Арилгалогениды легко **образуют реактивы Гриньяра**:



Фенилмагнийбромид – очень реакционноспособное вещество. Группа MgBr легко замещается на другие группировки.

4) Легко получают и **литийпроизводные** бензола:



1.3.5. Отдельные представители

В технике из галогеналканов наибольшее применение имеют **хлористый метил** и **хлористый этил**. В химической промышленности их применяют как алкилирующие средства. В медицине в настоящее время хлорэтан редко используется для наркоза, однако он нашел применение для кратковременного обезболивания поверхности кожных покровов, в частности, при спортивных травмах.

Из галогенпроизводных непредельных углеводородов наибольшее техническое значение имеют **хлористый винил**, **хлористый аллил**, **тетрафторэтилен**, **хлоропрен**.

Полимеры на основе хлористого винила широко применяются в производстве изоляционных материалов и других изделий.

Хлоропрен используется для получения синтетического каучука, устойчивого к истиранию, огню, плохо пропускающего газы.

Тetraфторэтилен полимеризуется с образованием продукта, известного под названием **тефлон**. Из тефлона, благодаря его

исключительной химической и биологической инертности, изготавливают стойкие к действию агрессивных сред детали аппаратуры, а также искусственные кровеносные сосуды.

В ряду ароматических галогенпроизводных углеводородов наибольшее значение имеют *хлорбензол*, *п-дихлорбензол*, *хлористый бензил*.

Хлорбензол применяется в химической промышленности в качестве промежуточного продукта в производстве анилина, фенола, инсектицидов.

п-Дихлорбензол используют в качестве «лярвицида» (средство, убивающее личинок насекомых-вредителей сельскохозяйственных культур) и средства против моли.

Хлористый бензил является промежуточным продуктом в производстве бензилового спирта – важного полупродукта парфюмерной промышленности.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

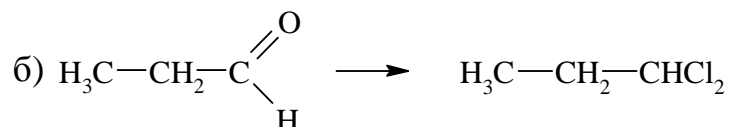
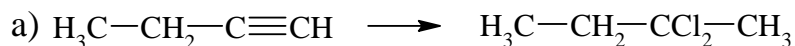
1.1. Из ацетиленов получите:

- | | |
|------------------------|-------------------|
| а) хлористый винил; | б) трихлорэтилен; |
| в) хлористый этилиден; | г) пентахлорэтан. |

1.2. Из этилового спирта получите:

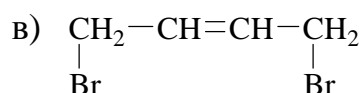
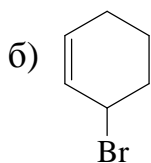
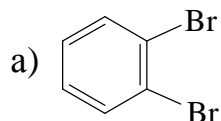
- | | |
|--------------------|--------------------|
| а) бромистый этил; | б) йодистый этил; |
| в) хлороформ; | г) 1,2-дихлорэтан. |

1.3. Осуществите следующие превращения (укажите условия):

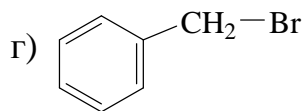
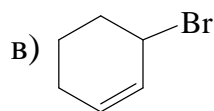
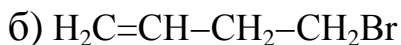


1.4. Получите бромистый изопропил из: а) пропилена; б) пропана; в) метилацетиленов; г) пропилового спирта; д) изопропилового спирта.

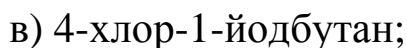
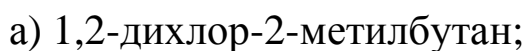
1.5. Используя в качестве одного из исходных веществ ацетилен, получите и назовите следующие соединения:



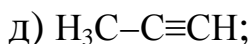
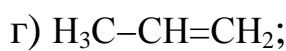
1.6. Укажите, какие из следующих соединений наиболее реакционноспособны в S_N -реакциях (ответ поясните).



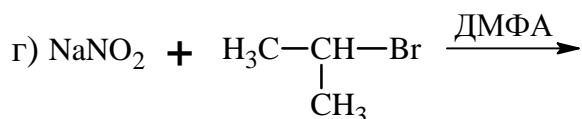
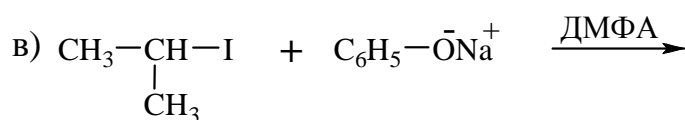
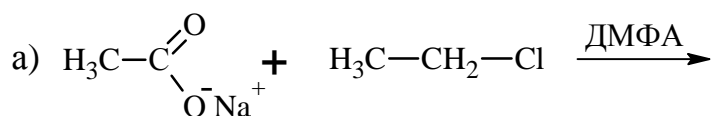
1.7. Какой из атомов галогена легче замещается в следующих соединениях:



1.8. Каким образом, исходя из йодистого пропила, можно получить следующие соединения:



1.9. Допишите уравнения следующих реакций алкилирования:



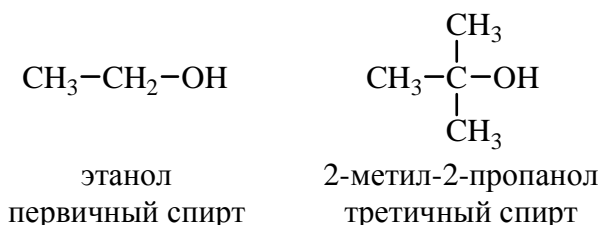
Укажите алкилирующие агенты, сравните их активность.

1.10. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в S_N -реакциях следующие соединения: а) *o*-бромтолуол; б) бромбензол; в) *n*-бромнитробензол; г) 2,4-динитробромбензол.

Согласно *карбинольной* (рациональной) номенклатуре, метанол называют карбинолом, а остальные спирты рассматривают как производные карбинола. Например, этанол по карбинольной системе называют метилкарбинолом, а 2-метил-2-пропанол – триметилкарбинолом и т.д.

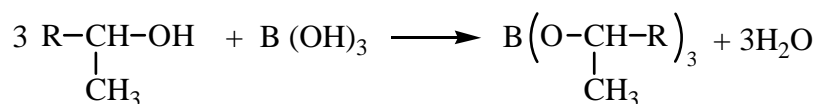
Часто спирты называют, прибавляя к названию соответствующей алкильной группы слово «спирт». Низшие спирты обычно имеют тривиальные названия. Например, метанол (метиловый спирт) – древесный спирт, этанол (этиловый спирт) – винный спирт, $C_5H_{11}OH$ – амиловые спирты, $n-C_{16}H_{33}OH$ – цетиловый спирт.

Спирты классифицируют как первичные, вторичные, третичные по типу атома углерода, с которым связана гидроксильная группа.



2.1.1. Промышленные способы получения спиртов

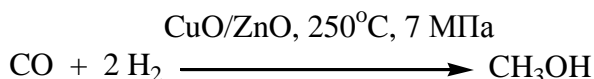
1) Окисление алканов (синтез спиртов $C_{10}-C_{20}$). Спирты нормального строения $C_{10}-C_{20}$ представляют интерес в качестве сырья для синтеза поверхностно-активных веществ. Производство этих спиртов путем окисления парафина по методу А.Н. Башкирова было впервые разработано и реализовано в СССР. Окисление ведут кислородом воздуха в присутствии 4-5% борной кислоты, которая связывает образующиеся спирты в эфиры, не подвергающиеся дальнейшему окислению:



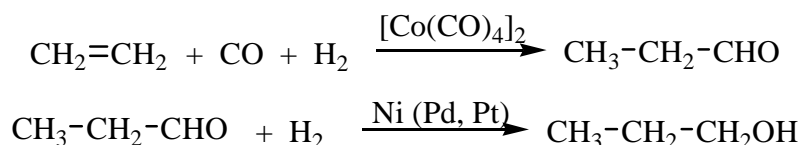
Полученные спирты являются преимущественно вторичными, с примесью гликолей и кетоспиртов.

2) Синтез спиртов по методу Фишера-Тропша. При высоком давлении CO и H_2 образует смесь кислородсодержащих соединений

(синтол) – спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров. Этот метод нашел широкое применение для синтеза метанола:



3) Процесс оксосинтеза. Реакция открыта Реленом в 1938 г. Назначение процесса – получение из алкенов и синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) альдегидов и их гидрирование до спиртов:

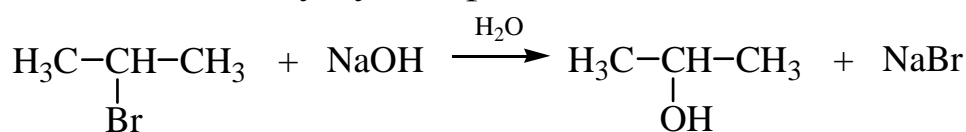


Первичные спирты C_{10} - C_{18} линейного строения являются сырьем для производства ПАВ типа алкилсульфатов, которые отличаются высоким индексом биоразлагаемости, спирты C_7 - C_9 служат полупродуктами для получения сложноэфирных пластификаторов, особенно фталатов.

4) Ферментативный гидролиз углеводов под действием бактерий *Clostridium acetobutylicum*.

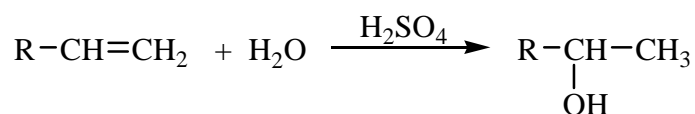
2.1.2. Лабораторные способы получения спиртов

1) Гидролиз галогеналканов в водных растворах щелочей происходит по механизму нуклеофильного замещения.

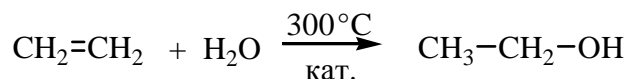


2) Гидратация алкенов

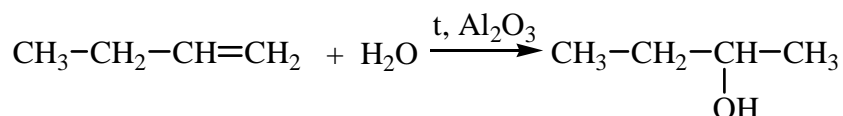
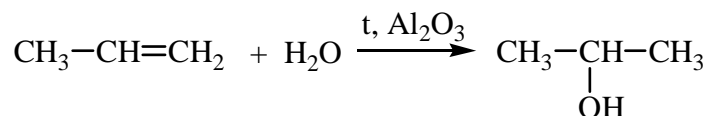
Присоединение воды к алкену протекает в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 , оксид алюминия и другие носители, обработанные кислотами).



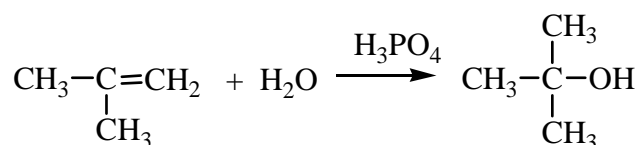
Этим методом в крупных масштабах получают низшие спирты, из них важнейшим продуктом является этанол:



из пропилена и *n*-бутилена – изопропиловый и *втор*-бутиловый спирты:



а из изобутилена – *трет*-бутиловый спирт:

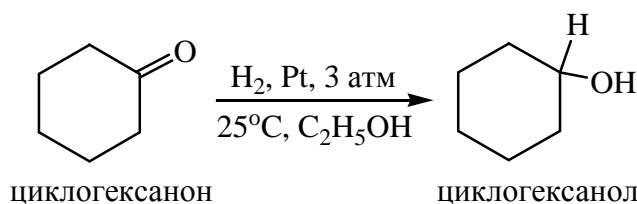
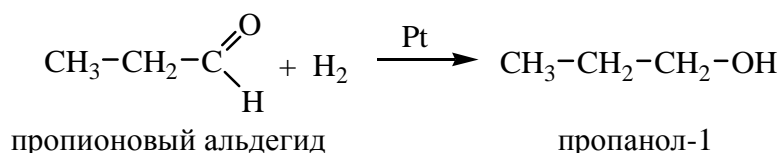
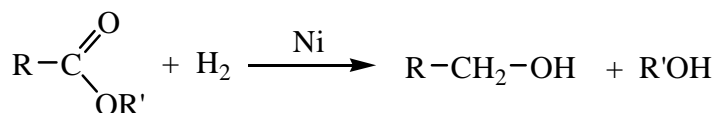
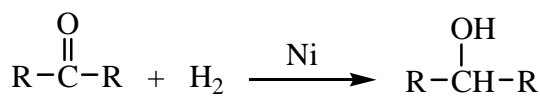


Электрофильный механизм гидратации уже рассматривался ранее. Присоединение протекает по правилу Марковникова, реакционная способность алкенов определяется сравнительной стабильностью образующихся карбокатионов и изменяется в ряду:



3) Восстановление карбонильных соединений (кетонов и альдегидов, сложных эфиров)

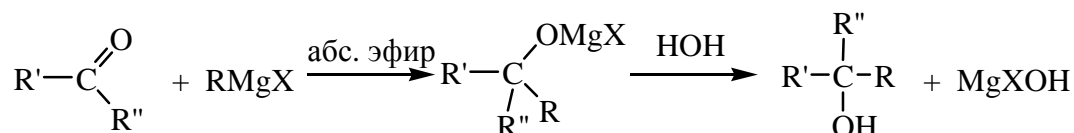
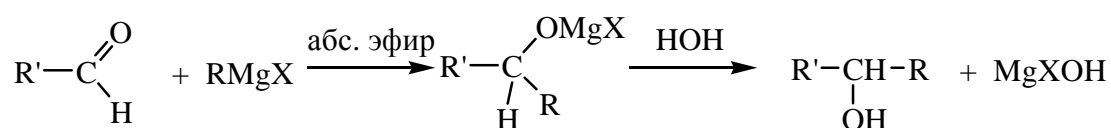
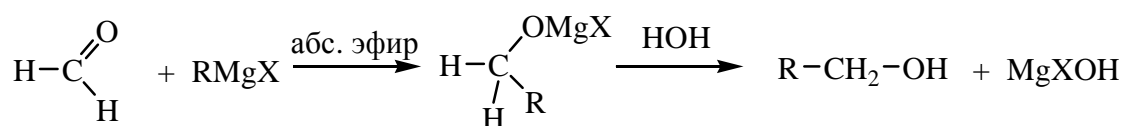
Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии катализаторов (например, Ni, Pd, Pt) в соответствующие первичные и вторичные спирты:



Для восстановления карбонильной группы также широко используются комплексные гидриды металлов – боргидрид натрия NaBH_4 (растворитель – вода, этанол) или алюмогидрид лития LiAlH_4 (растворитель – абсолютный эфир, ТГФ). Карбонильные соединения также можно восстанавливать атомарным водородом, образующимся при взаимодействии металлического натрия с этиловым спиртом.

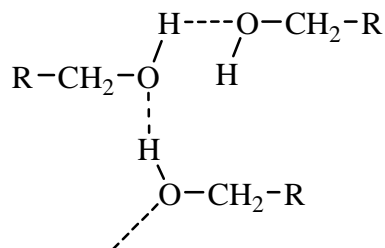
4) Синтезы спиртов с использованием реактивов Гриньяра

При взаимодействии реактивов Гриньяра (RMgHal) и литийорганических соединений с карбонильными производными образуются алколюлаты металлов, которые при действии воды или разбавленной кислоты можно превратить в соответствующие спирты. Взаимодействие реактивов Гриньяра с формальдегидом, другими альдегидами и кетонами представляет собой прекрасный способ получения первичных, вторичных и третичных спиртов:



2.1.3. Физические свойства спиртов

Многие физические и химические свойства спиртов, особенно низкомолекулярных (относительно высокие температуры кипения, значительная растворимость в воде), обусловлены способностью гидроксильной группы образовывать межмолекулярные водородные связи.



По мере удлинения углеводородной цепи относительное влияние водородных связей уменьшается, и одноатомные спирты с длинной углеродной цепью приближаются по своим физическим свойствам к соответствующим алканам. Так, только низшие спирты – метиловый, этиловый, изопропиловый и третичный бутиловый – смешиваются с водой в любых соотношениях, а, например, *n*-гексано́л растворяет лишь 0.6% воды.

Таблица 4

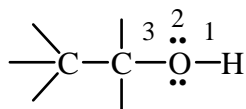
Температуры кипения спиртов

Спирт	Температура кипения, °С
CH ₃ OH	64.5
C ₂ H ₅ OH	78.3
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	97.8
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ OH	82.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	117.7
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ OH	99.5
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ OH	231.0

Спирты нормального строения кипят выше, чем спирты с разветвленной цепью (табл. 4). При одинаковом числе углеродных атомов первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные, а вторичные спирты – при более высокой, чем третичные. Температуры плавления, наоборот, выше у третичных спиртов. Плотность спиртов меньше 1.

2.1.4. Химические свойства спиртов

В молекуле спирта можно выделить три реакционных центра:



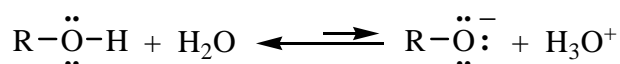
- 1) О–Н-связь: обладает выраженной полярностью вследствие высокой электроотрицательности кислорода по сравнению с водородом, реакции с разрывом О–Н-связи определяют кислотность спирта;
- 2) неподеленная электронная пара атома кислорода определяет основность и нуклеофильность спирта;
- 3) С–О-связь: также обладает полярностью из-за различия электроотрицательности кислорода и углерода, разрыв С–О-связи характерен для реакций нуклеофильного замещения и β-элиминирования.

В соответствии с перечисленными реакционными центрами для спиртов можно выделить следующие реакции:

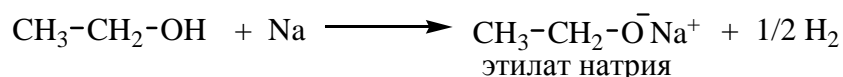
1. Кислотно-основные
2. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы
3. Дегидратация спиртов
4. Окисление спиртов.

1) Кислотные и основные свойства спиртов

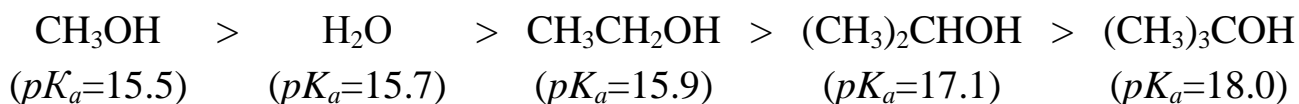
Спирты способны проявлять себя как кислоты и как основания. Константа диссоциации этанола K_a ($pK_a=15.9$) в $\sim 10^9$ раз выше, чем K_a ацетилена ($pK_a=25$).



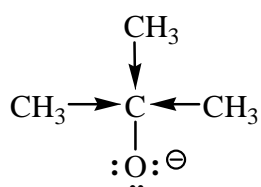
В силу своих кислотных свойств спирты легко взаимодействуют со щелочными металлами, образуя соли (алкоголяты):



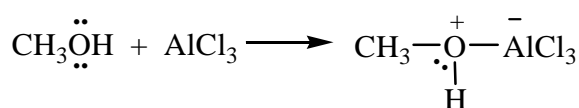
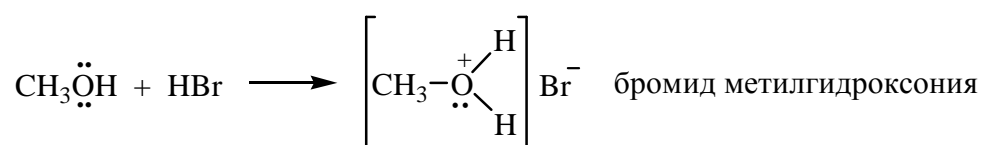
Кислотность спиртов определяется строением алкильного радикала. Так, кислотность в ряду низших спиртов меняется (в воде) следующим образом:



Наименьшую кислотность в воде имеет *трет*-бутиловый спирт, так как соответствующий алкоксид-анион наименее устойчив из-за электронодонорного влияния метильных групп и по пространственным причинам затруднена сольватация *трет*-бутилат-аниона молекулами воды:



Основные свойства спиртов проявляются по отношению к протонным и апротонным кислотам. Донором электронов в молекуле спирта является атом кислорода:

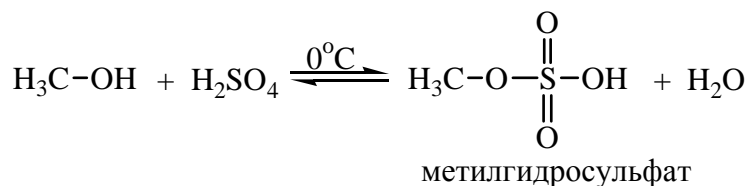


Основность спиртов изменяется в ряду:

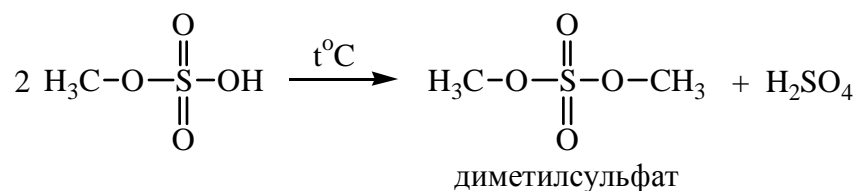


2) Взаимодействие с неорганическими кислотами

Спирты взаимодействуют с кислородсодержащими минеральными кислотами с образованием сложных эфиров неорганических кислот. Многоосновные кислоты образуют кислые и средние эфиры. Взаимодействие с серной кислотой проводят при низких температурах:



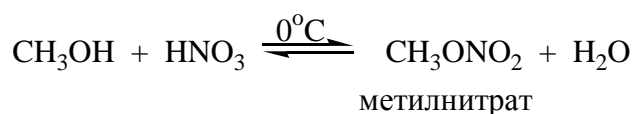
При нагревании этил- и метилсульфатов образуются соответствующие средние эфиры – диэтил- и диметилсульфаты:



Диметилсульфат – хороший метилирующий агент, однако обладает канцерогенными свойствами.

Высшие спирты, особенно вторичные и третичные, под действием серной кислоты легко образуют алкены и не образуют эфиров в этих условиях.

Метилнитрат получают взаимодействием метилового спирта с азотной кислотой:



Для получения нитратов двух- и трехатомных спиртов применяют смесь азотной и серной кислот. Многие полинитраты неустойчивы и при ударе взрываются.

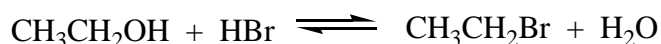
Некоторые моноэфиры фосфорной кислоты широко распространены в природе, например, фосфаты углеводов. ДНК и РНК являются полимерными эфирами фосфорной кислоты.

3) Нуклеофильное замещение гидроксильной группы на галоген

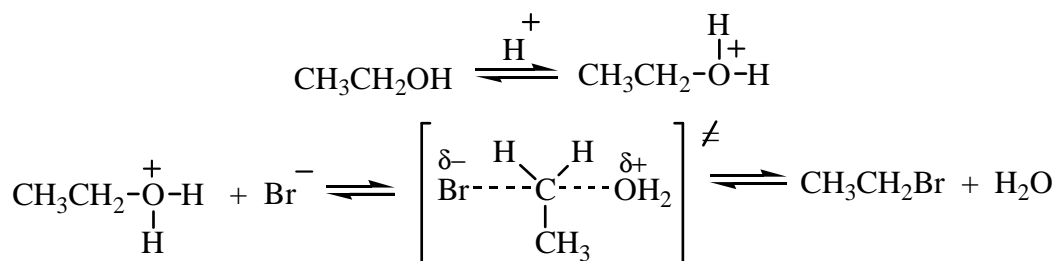
К реакциям нуклеофильного замещения относятся замещение гидроксильной группы на галоген, амино-, алкоксигруппу и др. Гидроксид-анион, который выступает в роли уходящей группы, относится к числу трудно замещаемых групп. Чтобы осуществить нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах, последние необходимо модифицировать таким образом, чтобы гидроксид-анион не выступал в роли уходящей группы. Часто реакции проводят в присутствии сильных кислот, в этом случае гидроксильная группа протонируется и отщепляется в виде молекулы воды.

Замещение гидроксильной группы на галоген возможно под действием галогенводородных кислот (HCl, HBr) и галогенидов фосфора и серы.

Наиболее важной химической реакцией является замена гидроксильной группы на галоген под действием галогенводородных кислот:

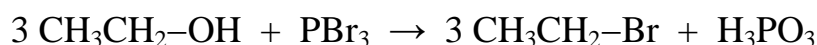


Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. В случае первичных спиртов реализуется S_N2 механизм:



Третичные спирты реагируют по S_N1 механизму.

При действии PBr_3 и PBr_5 на спирты образуются соответствующие галогенпроизводные:



Взаимодействие спиртов с тионилхлоридом SOCl_2 также приводит к галогенпроизводным.



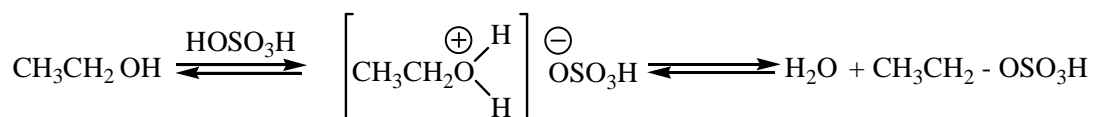
4) Реакции отщепления

В реакциях *отщепления* (элиминирования) E проявляются основные свойства спиртов:

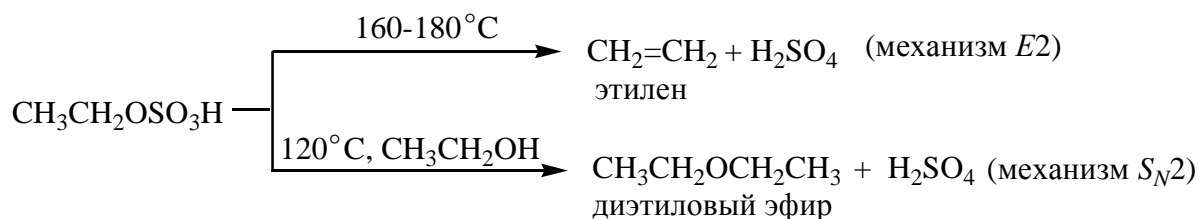


В качестве катализаторов используют минеральные кислоты (серная, фосфорная), кислые соли (KHSO_4), ангидриды кислот (P_2O_5), оксид алюминия и т.д. Подробно эти превращения рассмотрены в методах получения алкенов. Кислотная дегидратация спиртов является практически важной реакцией: этим способом в промышленности получают изобутилен (из *трет*-бутанола), стирол (дегидратацией метилфенилкарбинола), а также изопрен (известный метод синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида включает в себя заключительную стадию – дегидратацию диола и ненасыщенного спирта).

Например, этиловый спирт образует этилен по следующей схеме:



Отщепление молекулы серной кислоты может происходить как внутримолекулярно (образуется алкен), так и межмолекулярно (образуется простой эфир):

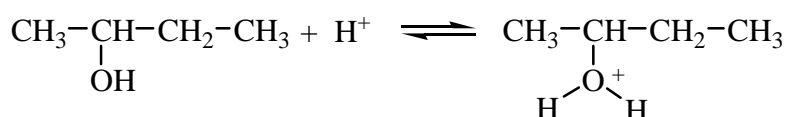


Вторичные и третичные спирты в кислой среде легко отщепляют воду по механизму *E1*.

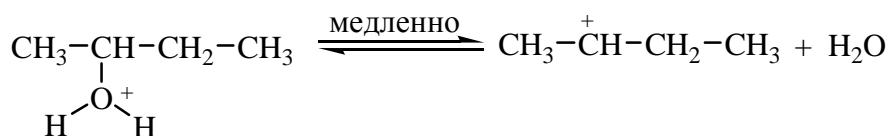
Направление реакции элиминирования определяется **правилом Зайцева**: водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, соседнего с углеродом, несущим гидроксильную группу.

Реакция отщепления по механизму *E1* протекает в несколько стадий:

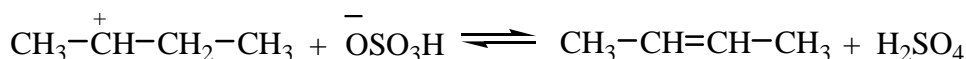
1. Протонирование молекулы спирта:



2. Отщепление молекулы воды с образованием алкил-катиона:

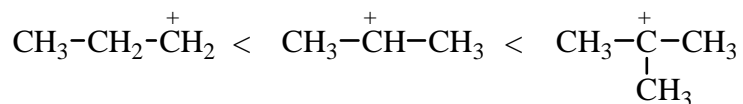


3. Отщепление протона с образованием алкена:

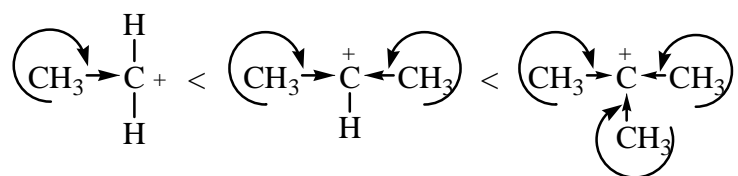


В зависимости от строения спирта образуются вторичные и третичные карбокатионы.

По увеличению стабильности катионы располагаются в следующий ряд:

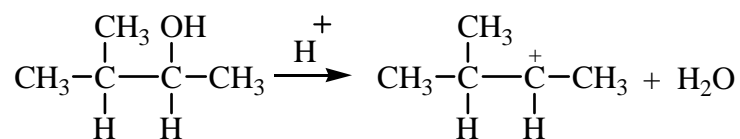


Делокализация положительного заряда в карбокатионе, обусловленная *индуктивным эффектом* алкильных групп и сопряжением σ C–H связей с вакантной *p*-орбиталью атома углерода, несущего положительный заряд (сверхсопряжение), приводит к увеличению стабильности карбокатиона:

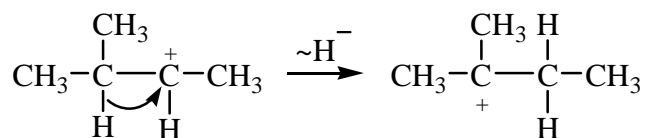


Образующиеся катионы в зависимости от их строения способны к перегруппировкам. Так, например, 3-метил-2-бутанол дает вторичный карбениевый катион, склонный к перегруппировке в более стабильный третичный.

Стадия 1:

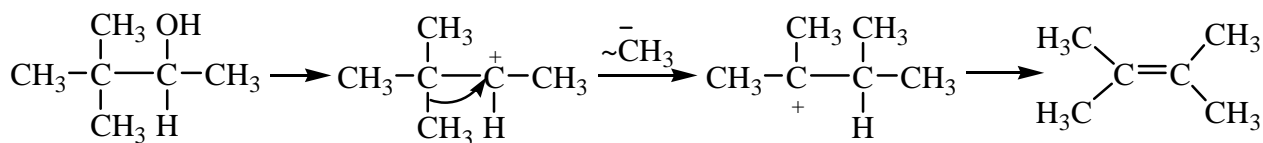


Стадия 2:



Образование последнего связано с гидридным сдвигом (H^-) из положения 3 в положение 2.

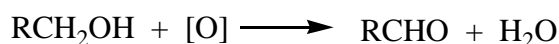
Может происходить миграция и алкильной группы:



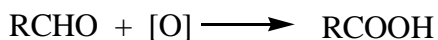
5) Окисление

Первичные и вторичные спирты могут быть окислены соответственно до *альдегидов* и *кетонов*. Третичные спирты устойчивы к окислению в мягких условиях.

Первичные спирты окисляются до альдегидов под действием окислителей, содержащих Cr (VI). Это обычно хромовая кислота H_2CrO_4 , оксид хрома (VI), реагент Джонса и т.д.:



Полученный альдегид далее окисляется до кислоты.

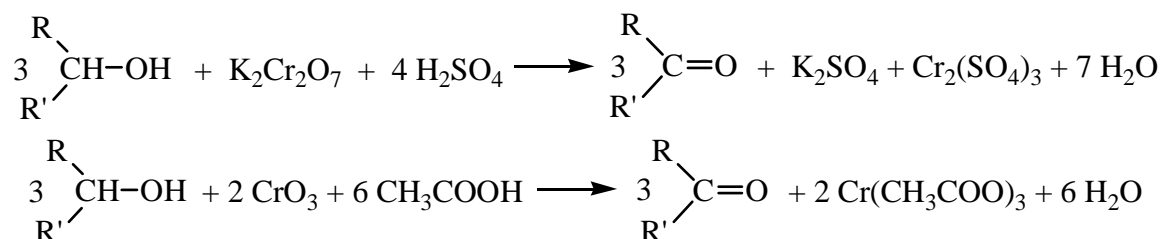


Чтобы избежать окисления альдегида его отгоняют из реакционной среды. Это возможно, так как получающиеся альдегиды неспособны к ассоциации за счет водородных связей и кипят значительно ниже соответствующих спиртов. Этот метод применим только для получения низших альдегидов.

Альдегиды можно также получить окислением первичных спиртов *реагентом Саветта* (комплекс CrO_3 с пиридином).

В относительно мягких условиях происходит окисление спирта раствором оксида хрома (VI) в разбавленной серной кислоте (*окисление по Джонсу*).

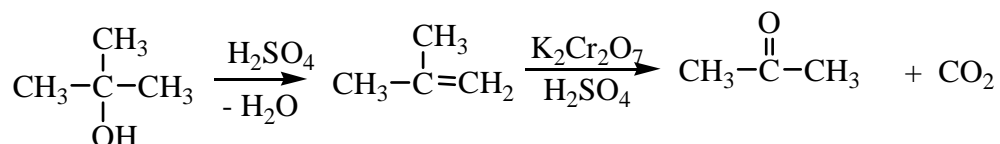
Вторичные спирты легко окисляются до кетонов под действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в разбавленной серной кислоте, CrO_3 в уксусной кислоте и KMnO_4 в кислой среде:



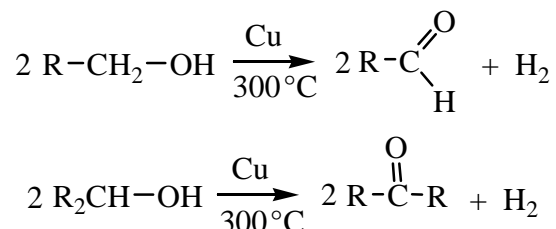
Хромовая смесь окисляет и первичные, и вторичные спирты.

Механизм окисления вторичных спиртов подобен окислению первичных спиртов в альдегиды, поэтому для получения кетонов пригодны методы, описанные выше.

Третичные спирты устойчивы к действию окислителей: они не окисляются ни в нейтральной, ни в щелочной средах, однако, они окисляются в кислой среде. В качестве промежуточного продукта образуется алкен, который далее окисляется с разрывом двойной связи:



б) Дегидрирование спиртов. Этим способом получают многие альдегиды и кетоны, пропуская пары первичного или вторичного спирта над медным катализатором при 300°C:



В промышленности этот процесс реализован для получения формальдегида из метанола.

2.1.5. Отдельные представители

Метанол (метиловый, древесный спирт) – бесцветная жидкость со слабым спиртовым запахом. Большое количество его используют в производстве формальдегида, муравьиной кислоты, метил- и диметиланилина, метиламинов и многих красителей, фармацевтических препаратов, душистых веществ. Метанол – хороший растворитель, поэтому он широко применяется в лакокрасочной промышленности, а также в нефтяной при очистке бензинов от меркаптанов, при выделении толуола азеотропной ректификацией.

Этанол (этиловый, винный спирт) – бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом. Этиловый спирт в больших количествах используется в производстве дивинила (перерабатывается в синтетические каучуки), диэтилового эфира, хлороформа, хлораля, этилена высокой чистоты, этилацетата и других сложных эфиров, применяемых в качестве растворителей лаков и душистых веществ (фруктовые эссенции). В качестве растворителя этиловый спирт широко используется в производстве

фармацевтических, душистых, красящих и других веществ. Этанол – хорошее антисептическое средство.

Пропиловый и изопропиловый спирты. Эти спирты, а также их сложные эфиры применяются как растворители. В ряде случаев они заменяют этиловый спирт. Изопропиловый спирт используют для получения ацетона.

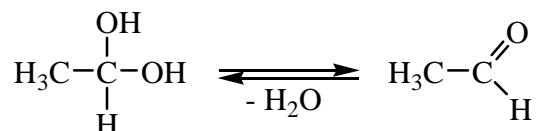
Изобутиловый спирт применяется для получения изобутилена, изомасляного альдегида, изомасляной кислоты, а также в качестве растворителя.

Первичные амиловые и изоамиловые спирты составляют основную часть сивушного масла (побочные продукты при получении этилового спирта из картофеля или злаков). Амиловые спирты и их эфиры – хорошие растворители. Изоамилацетат (грушевая эссенция) применяется при изготовлении прохладительных напитков и некоторых кондитерских изделий.

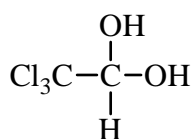
2.2. ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, называются многоатомными спиртами. Двухатомные спирты называются **гликолями** или **диолами**, общая формула таких соединений $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Соединения, в которых две гидроксильные группы находятся у одного атома углерода легко теряют воду, превращаясь в альдегиды или кетоны:



Это свойство типично для всех *гем*-диолов. Устойчивость *гем*-диолов повышается при наличии электроноакцепторных заместителей. Примером устойчивого *гем*-диола является хлоральгидрат:

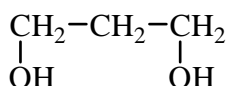


2.2.1. Изомерия и номенклатура

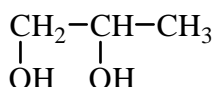
Изомерия гликолей связана с изомерией углеродного скелета и взаимным расположением гидроксильных групп (α -, β -, γ -гликоли и т.д.)

В двухатомных спиртах гидроксильные группы могут быть соединены с первичными, вторичными и третичными атомами углерода, поэтому различают гликоли дупервичные, первично-вторичные и т.д.:

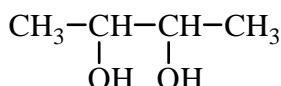
1) дупервичный пропиленгликоль



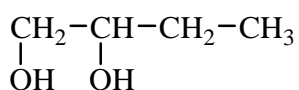
2) первично-вторичный пропиленгликоль



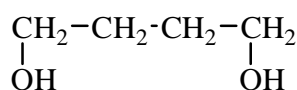
3) двувторичный бутиленгликоль



Тривиальные названия двухатомных спиртов производятся от названия двухатомного радикала с прибавлением слова *гликоль*, например этиленгликоль, пропиленгликоль. По систематической номенклатуре названия двухатомных спиртов образуются от названий соответствующих алканов с прибавлением окончания *диол*, положения $-\text{OH}$ групп указывается числами:



бутандиол-1,2

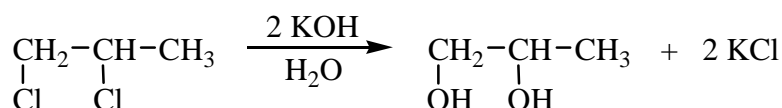


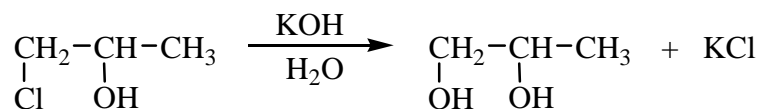
бутандиол-1,4

2.2.2. Способы получения

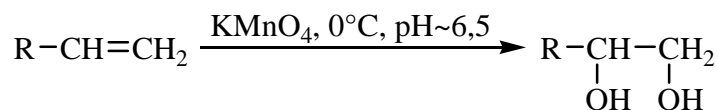
Способы получения двухатомных спиртов аналогичны способам получения одноатомных спиртов.

1) Гидролиз вицинальных дигалогенпроизводных или галогенгидринов:

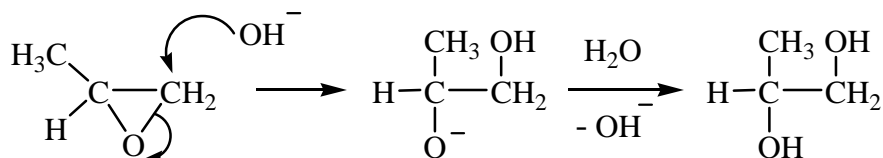




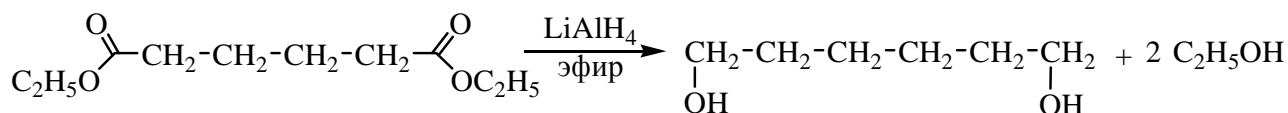
2) Окисление алкенов водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера) или пероксидом водорода:



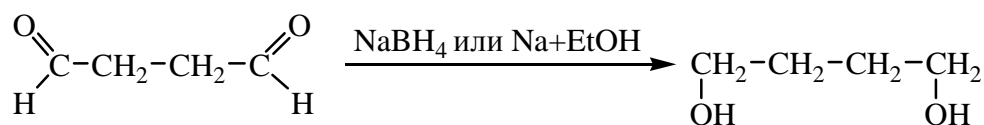
3) Гидратация α -окисей (эпоксидов):



4) Восстановление эфиров двухосновных кислот.



5) Восстановление диальдегидов:



2.2.3. Физические свойства

Благодаря наличию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и полярных групп гликоли имеют более высокие температуры кипения, чем одноатомные спирты, хорошо растворимы в воде. Низкомолекулярные диолы – вязкие жидкости, а высокомолекулярные – твердые вещества. Например,

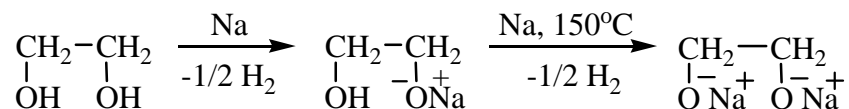


2.2.4. Химические свойства

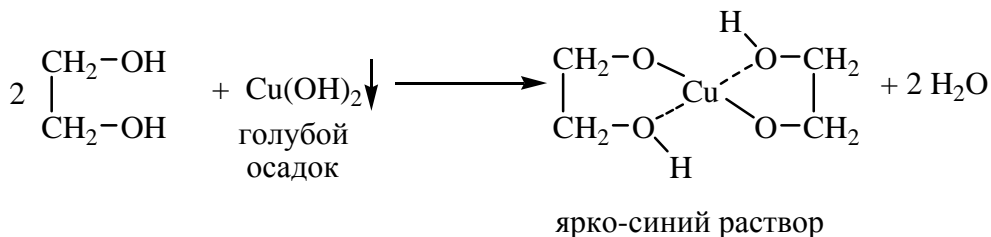
Химические свойства диолов аналогичны свойствам одноатомных спиртов, но они могут вступать в реакции с участием одной или обеих гидроксильных групп. Со щелочными металлами

образуют полные и неполные гликоляты, а с минеральными и органическими кислотами – полные и неполные эфиры.

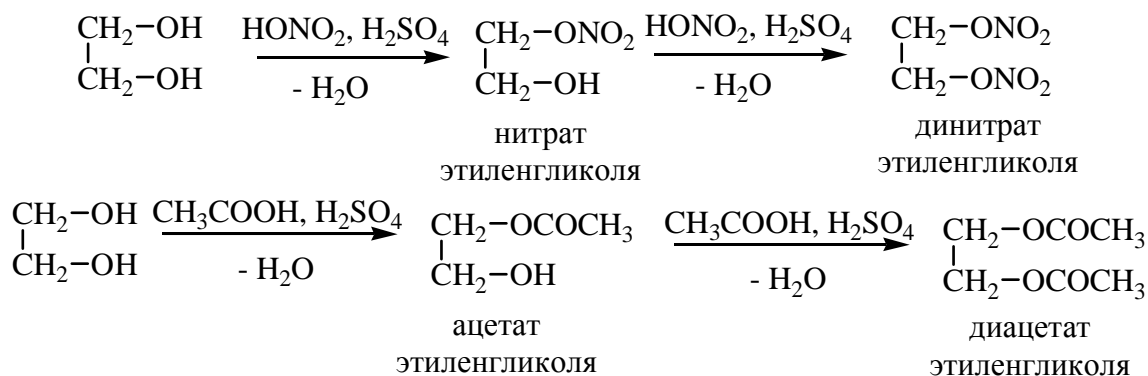
1) Образование гликолятов



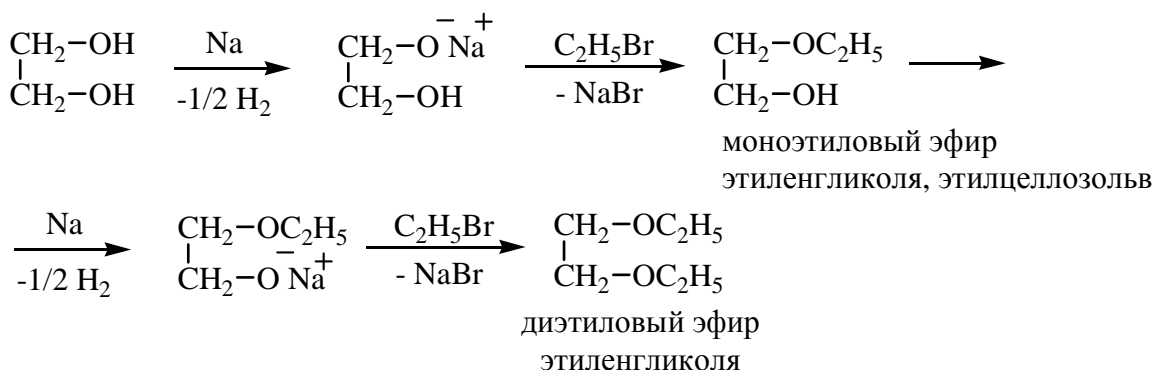
Отличительной особенностью гликолей является реакция с гидроксидом меди с образованием гликолята меди (II) (качественная реакция на вицинальные диолы).



2) Образование сложных эфиров



3) Образование простых эфиров



4) Реакции дегидратации

Для гликолей характерны внутримолекулярная и межмолекулярная реакции дегидратации:

2.2.5. Отдельные представители

Этиленгликоль и *пропиленгликоль* широко используются в производстве антифризов. Этиленгликоль применяется также в синтезе полимерных материалов – полиэтилентерефталата (лавсан), ненасыщенных полиэфиров, полиуретанов, алкидных полимеров и т.д. Из него получают этиленгликольдинитрат (для производства взрывчатых веществ и порохов), а также моно- и диацетаты этиленгликоля, являющиеся хорошими растворителями.

Простые моноэфиры этиленгликоля общей формулы $\text{ROCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ называются *целлозольвами*. Например, *этилцеллозольв* – это 2-этоксиэтанол. Эти вещества обладают хорошими растворяющими свойствами в отношении эфиров целлюлозы. *Бутилцеллозольв* используется в гидравлических тормозных жидкостях и добавляется к авиационному топливу в качестве антифриза.

Карбитолы – моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля применяются в качестве растворителей, а также при изготовлении лаков. Их получают реакцией целлозольва с эквивалентным количеством этиленоксида.

Карбоваксы (полимеры с различными молекулярными массами) получают реакцией этиленоксида с вицинальными диолами (например, этиленгликолем). Карбоваксы находят применение в качестве смазочных масел, компонентов мазей и жидкой фазы в газожидкостной хроматографии.

2.3. ТРЕХАТОМНЫЕ СПИРТЫ

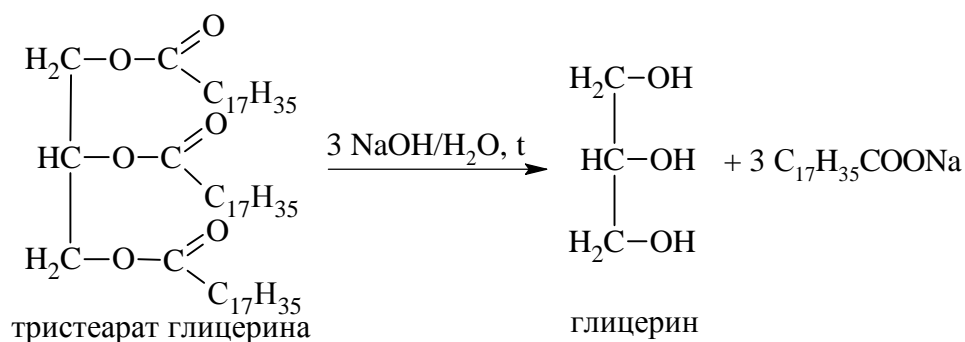
Родоначальником гомологического ряда трехатомных спиртов является глицерин (пропантриол-1,2,3). Это вязкая нетоксичная жидкость с т. кип. 290°C , гигроскопична, смешивается с водой. Используется в пищевой, текстильной промышленности для получения пластмасс и лаков, порохов, взрывчатых веществ, косметических и лекарственных препаратов.

2.3.1. Способы получения

1) Гидролиз жиров

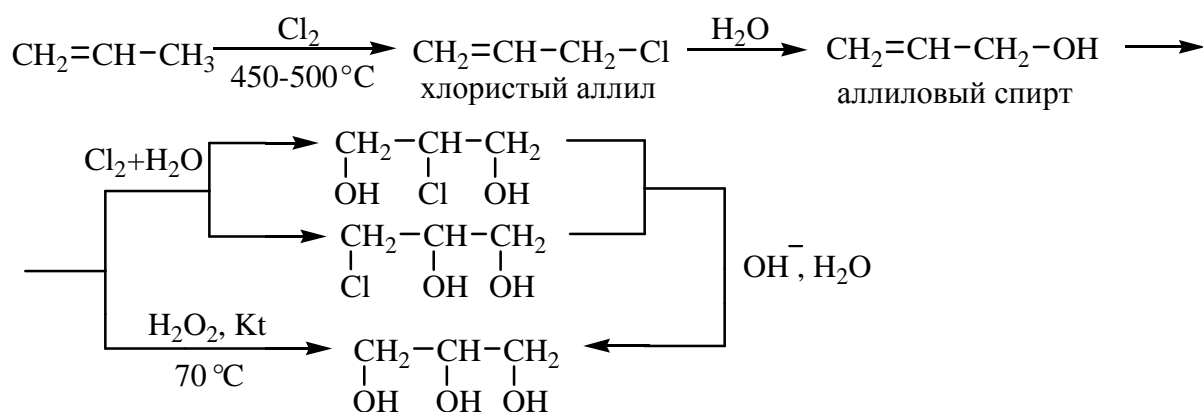
Долгое время единственным источником получения глицерина в промышленных масштабах служило мыловаренное производство.

В результате гидролиза жиров – сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот – образуются глицерин и соответствующие соли.

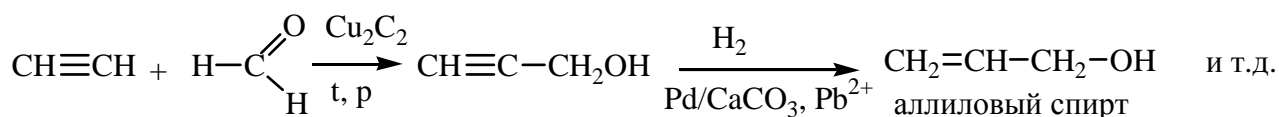


2) Из пропилена

В настоящее время глицерин получают из пропилена по схеме:



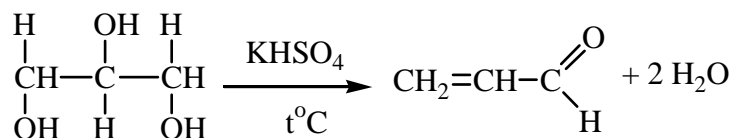
3) Из ацетилена:



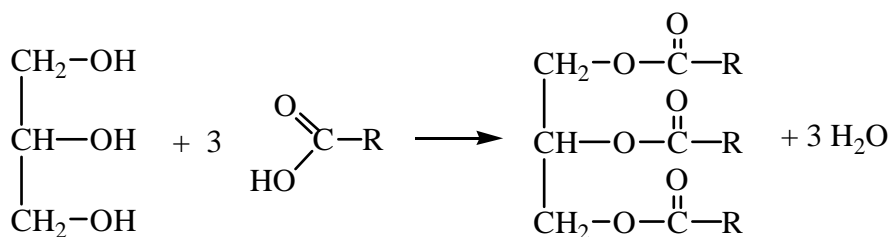
2.3.2. Химические свойства

По химическим свойствам глицерин похож на одно- и двухатомные спирты. Со щелочными металлами, гидроксидами железа, меди, кальция и бария образует глицераты. С HCl, HBr дает моно- и дигалогенгидрины, с HI – трийодпропан. При действии PCl₃,

PI₃, PBr₃ все гидроксильные группы замещаются на галоген. При дегидратации глицерин образует акролеин (непредельный альдегид, образование которого наблюдается при поджаривании жиров):



С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры – жиры животного и растительного происхождения:

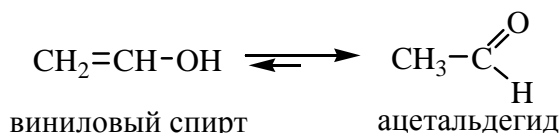


Интересны и сложные эфиры минеральных кислот, например, полный эфир азотной кислоты и глицерина – тринитрат глицерина, нитроглицерин (тривиальное название химически неверно) – взрывчатое вещество, применяемое для изготовления динамита и бездымного пороха. Динамит – это пропитанный нитроглицерином кизельгур, был предложен Нобелем, что принесло ему целое состояние, которое он завещал на ежегодные премии ученым (Нобелевские премии).

Тринитрат глицерина применяют в медицине в качестве сосудорасширяющего средства. Сам глицерин играет важную роль в обмене веществ, входит в состав липидов.

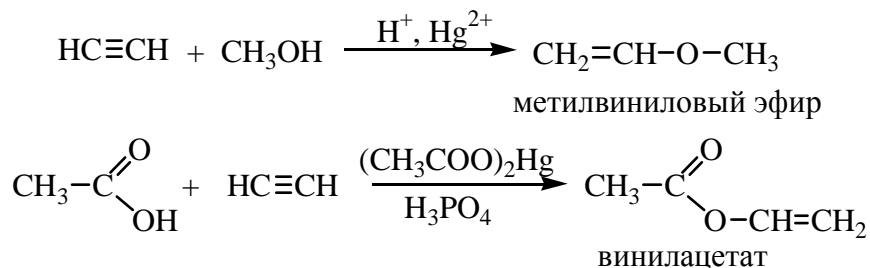
2.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ

Простейший ненасыщенный спирт – виниловый – неустойчив и превращается в ацетальдегид:



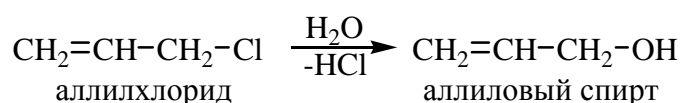
Другие виниловые спирты также претерпевают аналогичное превращение в соответствующие карбонильные соединения. Известны, однако, простые и сложные эфиры виниловых спиртов,

которые могут быть получены путем присоединения спиртов и карбоновых кислот к алкинам:

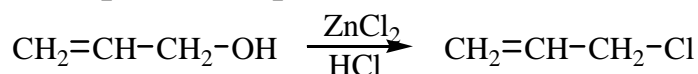


Сложные эфиры виниловых спиртов находят применение при получении многих промышленно важных полимеров.

Аллиловый спирт может быть легко получен гидролизом аллилхлорида:



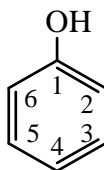
Он вступает в большинство реакций, характерных для алкенов. Аллиловые спирты оказываются значительно более реакционноспособными, чем насыщенные первичные спирты, по отношению к нуклеофильным реагентам:



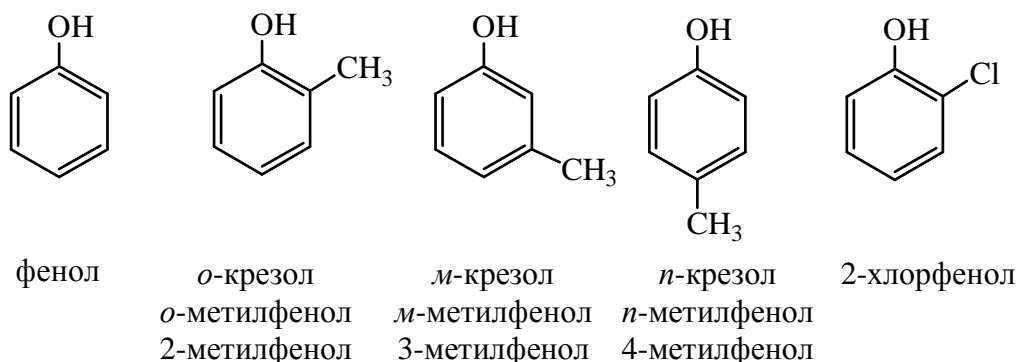
Двойная связь не оказывает влияния на реакционную способность гидроксильной группы в том случае, если они разделены двумя или большим числом метиленовых групп, как в 3-бутен-1-оле: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

2.5. ФЕНОЛЫ

Фенолы — органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы –ОН связаны с атомами углерода ароматического кольца:



Фенол – тривиальное название, которое принято и в номенклатуре IUPAC. Многие фенолы сохраняют тривиальные названия:



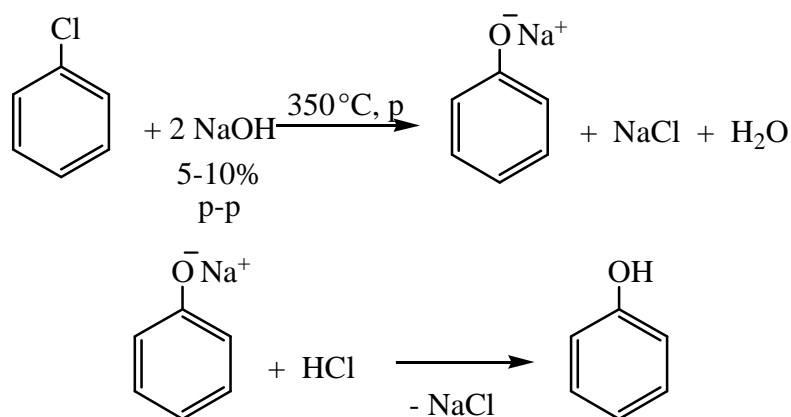
По числу гидроксильных групп фенолы делят на одно-, двух-, трех- и многоатомные.

2.5.1. Способы получения одноатомных фенолов

1) Коксование каменного угля

Основная цель этого процесса состоит в производстве металлургического кокса. Побочно образуются жидкие продукты коксования и газ. Перегонкой жидких продуктов коксования наряду с бензолом, толуолом и нафталином получают фенол, тиофен, пиридин и их гомологи, а также более сложные аналоги с конденсированными ядрами. Доля каменноугольного фенола по сравнению с получаемым кумольным методом незначительна.

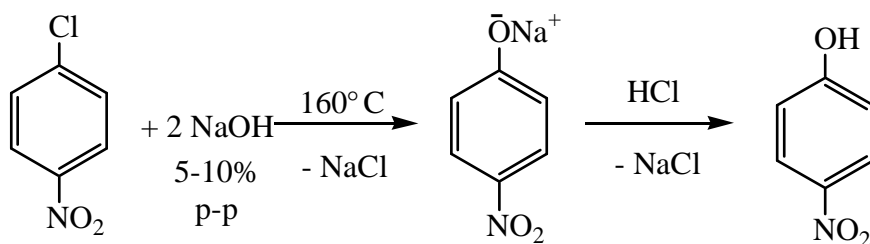
2) Замещение галогена в ароматических соединениях



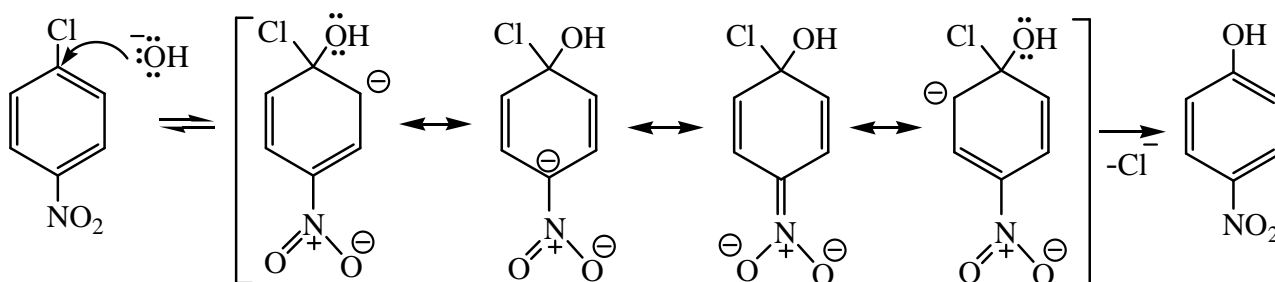
Замещение галогена на гидроксильную группу протекает в жестких условиях и известно как «Дау»-процесс (1928 г.)

Раньше этим способом получали фенол (из хлорбензола), но теперь его значение снизилось в связи с разработкой более экономичных способов, несвязанных с затратами хлора и щелочи и образованием большого количества сточных вод.

В активированных галогенаренах (содержащих наряду с галогеном нитрогруппу в *o*- и *p*-положениях) замещение галогена протекает в более мягких условиях:

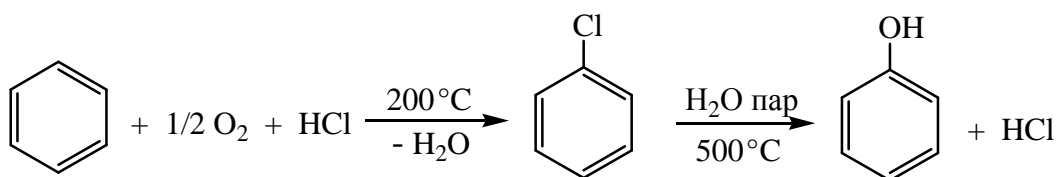


Это можно объяснить электроноакцепторным влиянием нитрогруппы, которая оттягивает на себя электронную плотность бензольного кольца и таким образом участвует в стабилизации σ -комплекса:



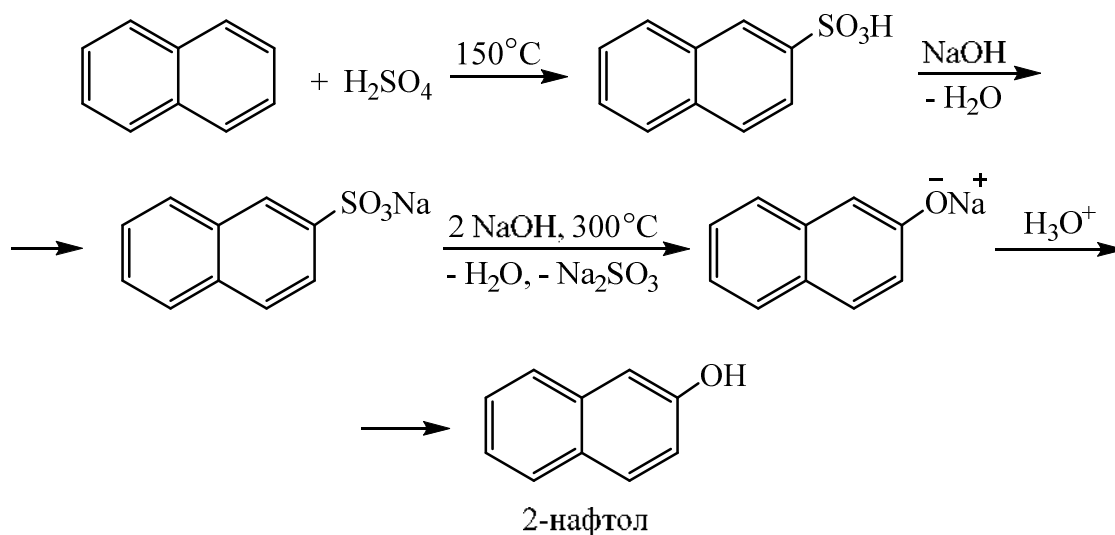
3) Способ Рашига

Это видоизмененный хлорный метод: бензол подвергается окислительному хлорированию действием хлористого водорода и воздуха, и затем, не выделяя образовавшийся хлорбензол, гидролизуют его водяным паром в присутствии солей меди. В результате хлор вообще не расходуется, а суммарный процесс сводится к окислению бензола в фенол:



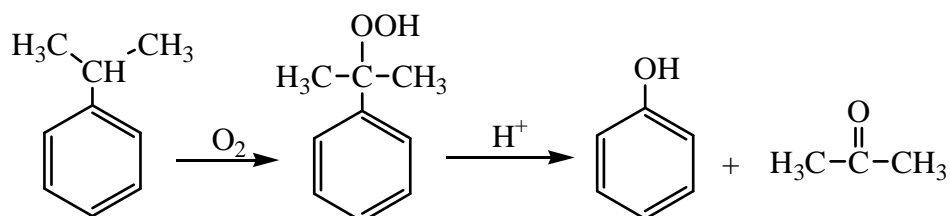
4) Сульфонатный способ

Фенолы можно получить с хорошим выходом при сплавлении ароматических сульфокислот $\text{Ar-SO}_3\text{H}$ со щелочами (реакция *щелочного плавления*) при 300°C с последующей нейтрализацией образующегося фенолята:



5) Кумольный метод

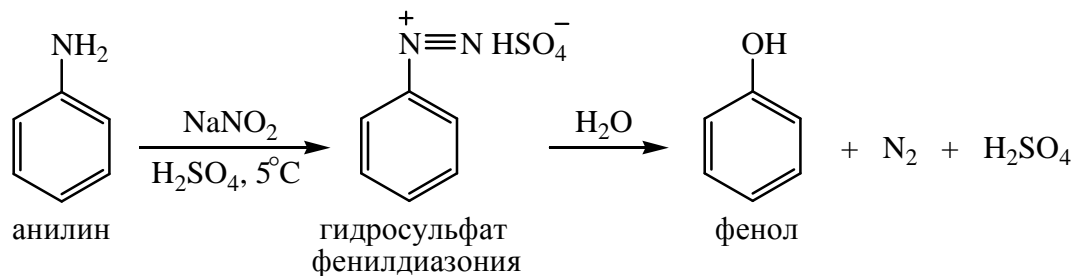
Метод включает две стадии: окисление изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха до гидропероксида и его кислотное расщепление:



Преимуществом данного метода является отсутствие побочных продуктов и востребованность обоих конечных продуктов – фенола и ацетона. Метод был разработан в нашей стране Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Круталовым и др. в 1949 г.

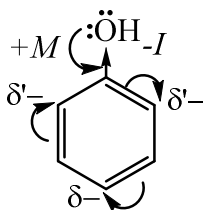
6) Из солей диазония

Метод заключается в нагревании солей диазония в разбавленной серной кислоте, что приводит к замене диазогруппы на гидроксигруппу. Синтез весьма удобен для получения гидроксиаренов в лабораторных условиях:



2.5.2. Строение фенолов

Распределение электронной плотности в молекуле фенола можно изобразить следующей схемой:



Дипольный момент фенола составляет 1.55 Д и направлен в сторону бензольного кольца. Гидроксильная группа по отношению к бензольному кольцу проявляет $-I$ -эффект и $+M$ -эффект. Так как мезомерный эффект гидроксигруппы преобладает над индукционным, сопряжение неподеленных электронных пар атома кислорода с π -орбиталями бензольного кольца оказывает электронодонорное влияние на ароматическую систему, что повышает ее реакционную способность в реакциях электрофильного замещения.

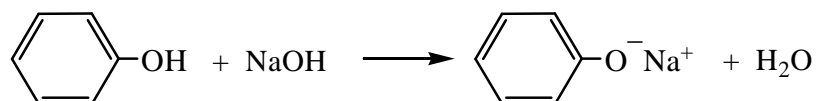
2.5.3. Химические свойства фенолов

Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца.

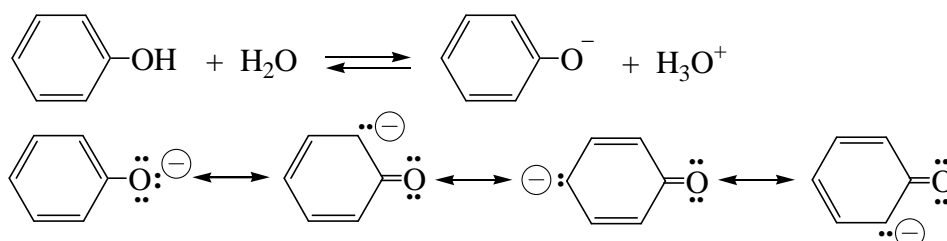
1) Реакции по гидроксильной группе

Фенолы, как и алифатические спирты, обладают кислотными свойствами, т.е. способны образовывать соли – *феноляты*. Однако они более сильные кислоты и поэтому могут взаимодействовать не

только со щелочными металлами (натрий, литий, калий), но и со щелочами:

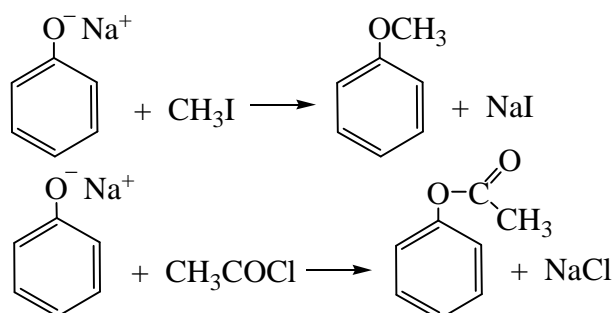


Показатель константы кислотности pK_a фенола равен 10. Высокая кислотность фенола связана с акцепторным влиянием бензольного кольца (*эффект сопряжения*) и объясняется резонансной стабилизацией образующегося фенолят-аниона. Отрицательный заряд на атоме кислорода фенолят-аниона за счет эффекта сопряжения может перераспределяться по ароматическому кольцу, этот процесс можно описать набором резонансных структур:



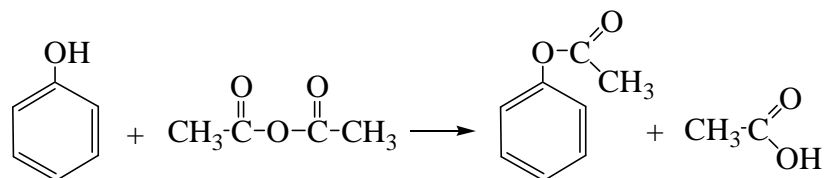
Ни одна из этих структур в отдельности не описывает реального состояния молекулы, но их использование позволяет объяснять многие реакции.

Феноляты легко взаимодействуют с галогеналканами и галогенангидридами:



Взаимодействие фенолятов с галогеналканами – реакция О-алкилирования фенолов. Это способ получения простых эфиров фенолов (реакция Вильямсона, 1852 г.).

Фенол способен взаимодействовать с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот с получением сложных эфиров (О-ацилирование):



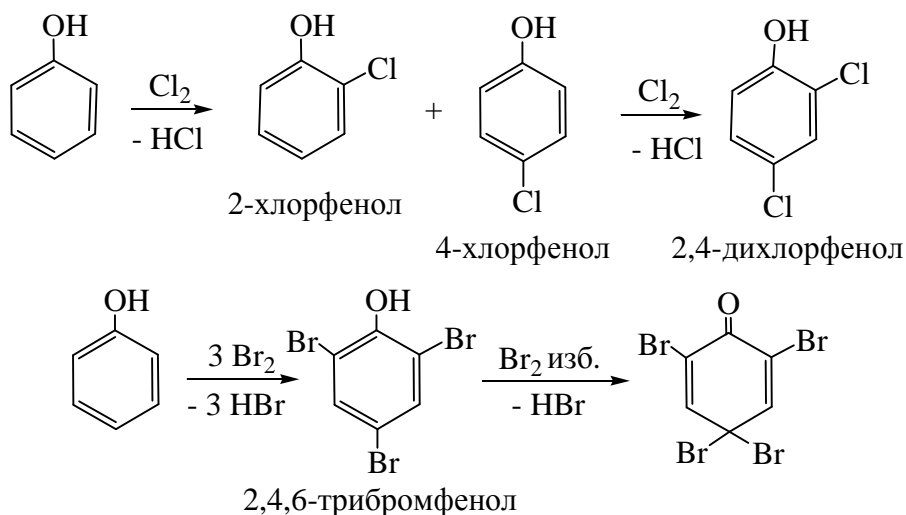
Реакция протекает в присутствии небольших количеств минеральной кислоты или при нагревании.

2) Реакции по бензольному кольцу

Гидроксильная группа является электронодонорной группой и активирует *орто*- и *пара*-положения в реакциях электрофильного замещения.

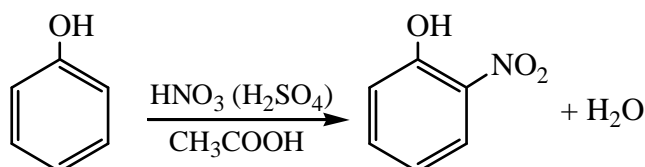
а) Галогенирование

Галогенирование фенолов под действием галогенов или других галогенирующих агентов протекает с большой скоростью:



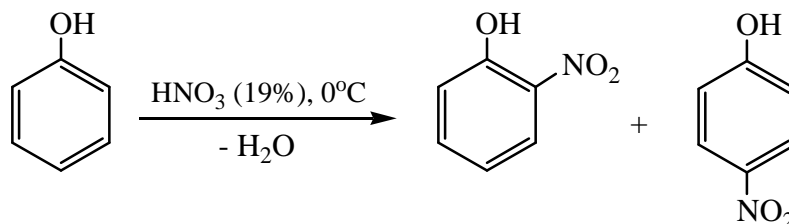
б) Нитрование

При взаимодействии фенола с азотной кислотой в уксусной кислоте (в присутствии небольшого количества серной кислоты) образуется в основном 2-нитрофенол:

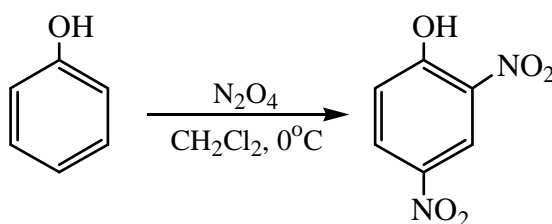


Под действием концентрированной азотной кислоты или нитрующей смеси фенол интенсивно окисляется. При использовании разбавленной азотной кислоты нитрование сопровождается сильным

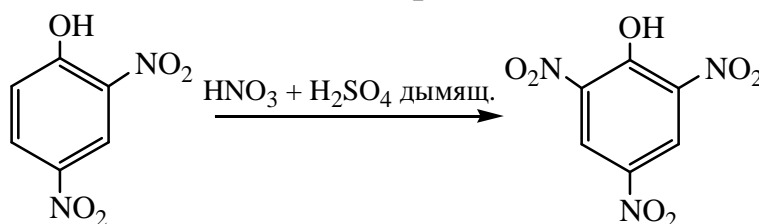
осмолением даже при пониженной температуре и приводит к образованию *o*- и *p*-изомеров с преобладанием первого из них:



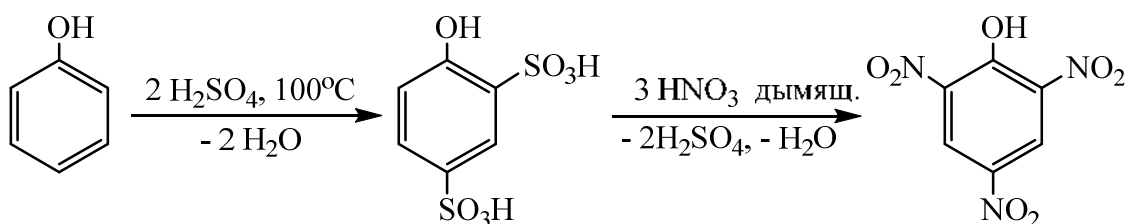
При нитровании фенола тетраоксидом азота в инертном растворителе (бензол, дихлорэтан, дихлорметан) образуется 2,4-динитрофенол:



Нитрование последнего нитрующей смесью протекает легко и может служить методом синтеза пикриновой кислоты:



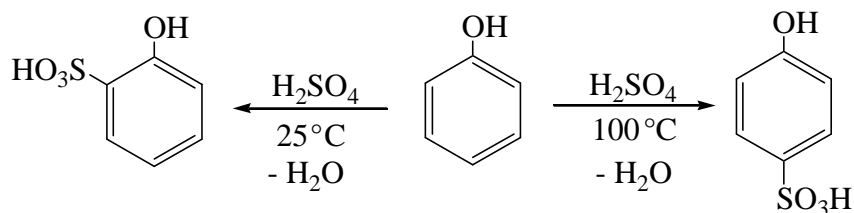
Пикриновую кислоту получают также через стадию сульфирования. Для этого обрабатывают фенол при 100°C серной кислотой, получают 2,4-дисульфопроизводное, которое, не выделяя из реакционной смеси, обрабатывают дымящей азотной кислотой:



Введение двух сульфогрупп (также как и нитрогрупп) в бензольное ядро делает его устойчивым к окисляющему действию дымящей азотной кислоты, реакция не сопровождается осмолением. Такой метод получения пикриновой кислоты удобен для производства в промышленном масштабе.

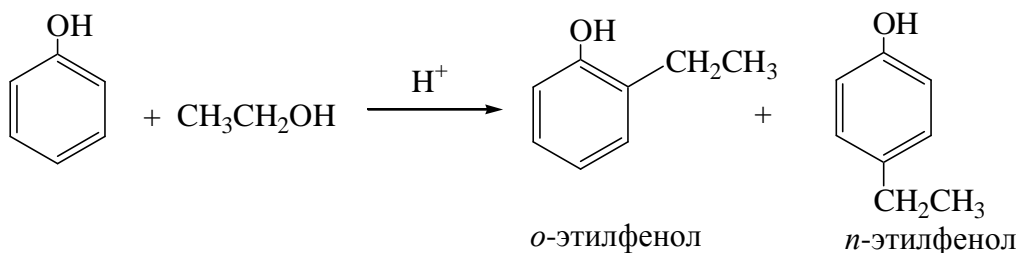
в) Сульфирование

Сульфирование фенола в зависимости от температуры протекает в *орто*- или *пара*-положения:

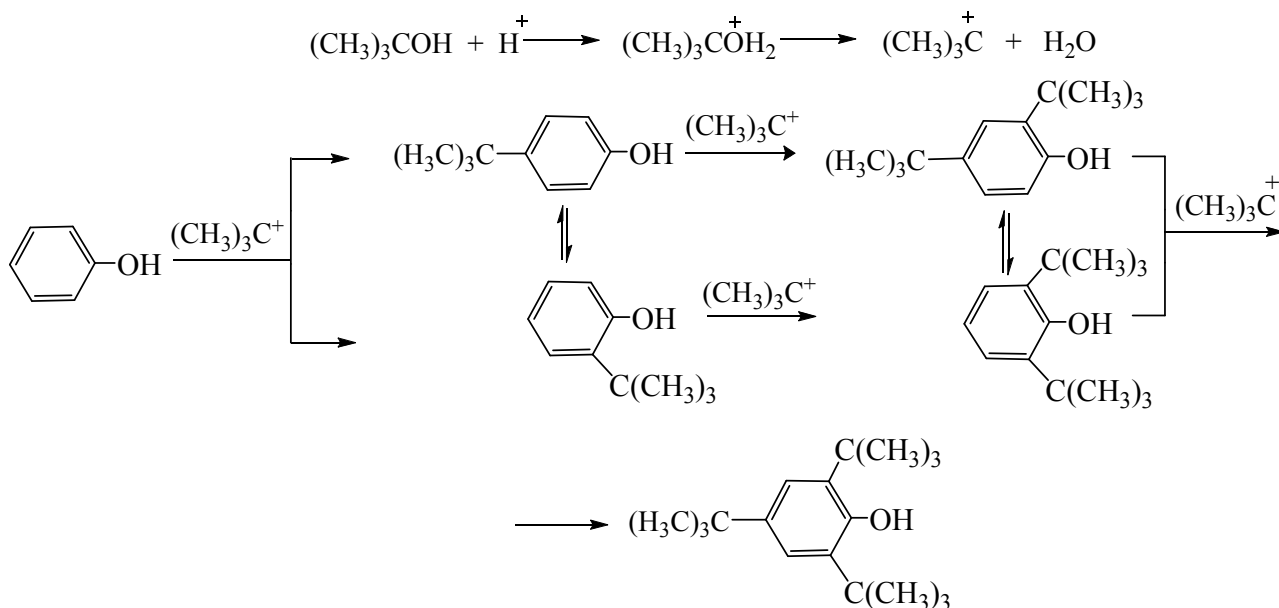


г) Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Фенолы образуют с хлористым алюминием неактивные соли ArOAlCl_2 , поэтому для алкилирования фенолов в качестве катализаторов применяют протонные кислоты (H_2SO_4) или металлооксидные катализаторы кислотного типа (Al_2O_3). В качестве алкилирующих агентов используются спирты и алкены:

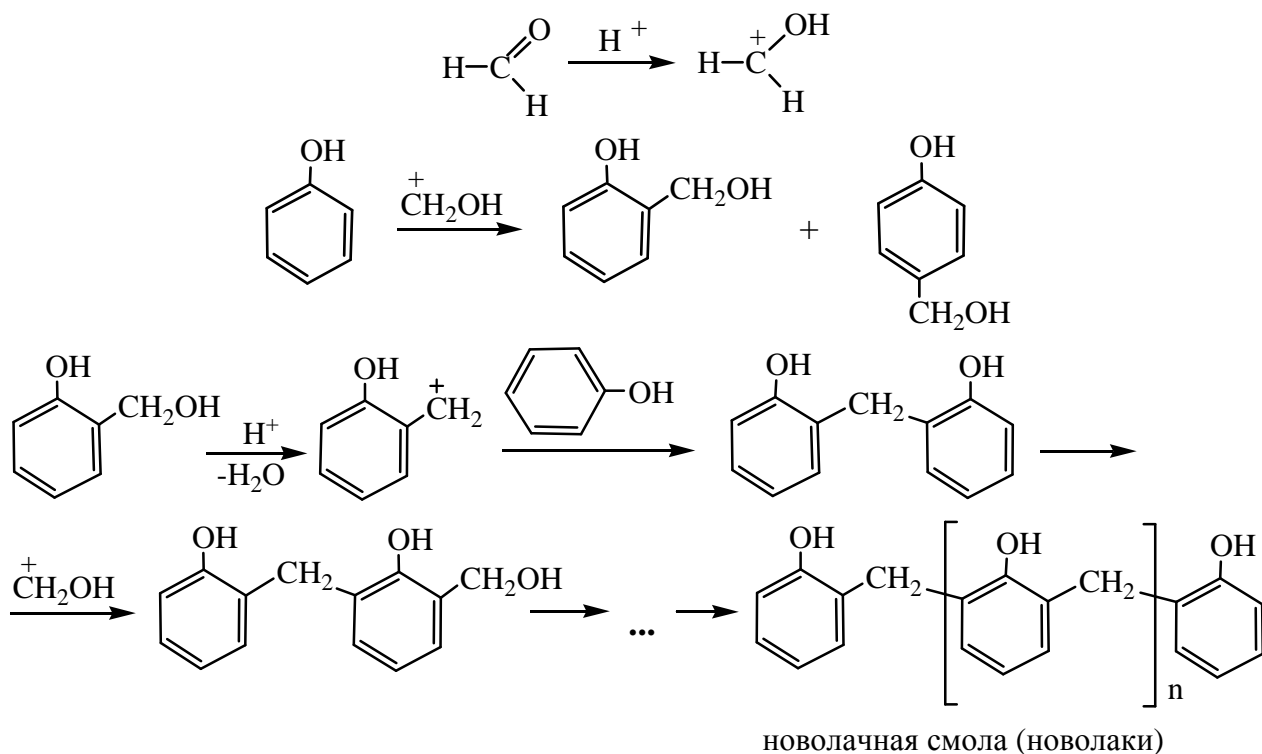


Алкилирование протекает последовательно с образованием моно-, ди- и триалкилфенолов. Одновременно происходит кислотно-катализируемая перегруппировка с миграцией алкильных групп:

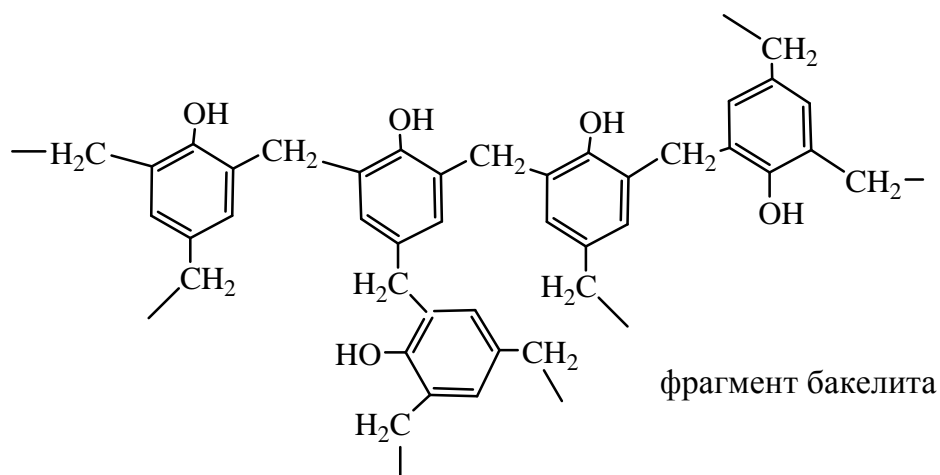


д) Конденсация с альдегидами и кетонами

При действии щелочных или кислотных катализаторов на смесь фенола и альдегида жирного ряда происходит гидроксиалкилирование в *o*- и *p*-положения бензольного кольца. Эта реакция имеет очень большое практическое значение, так как лежит в основе получения важных пластических масс и лаковых основ. При обычной температуре рост молекулы за счет конденсации идет в линейном направлении:



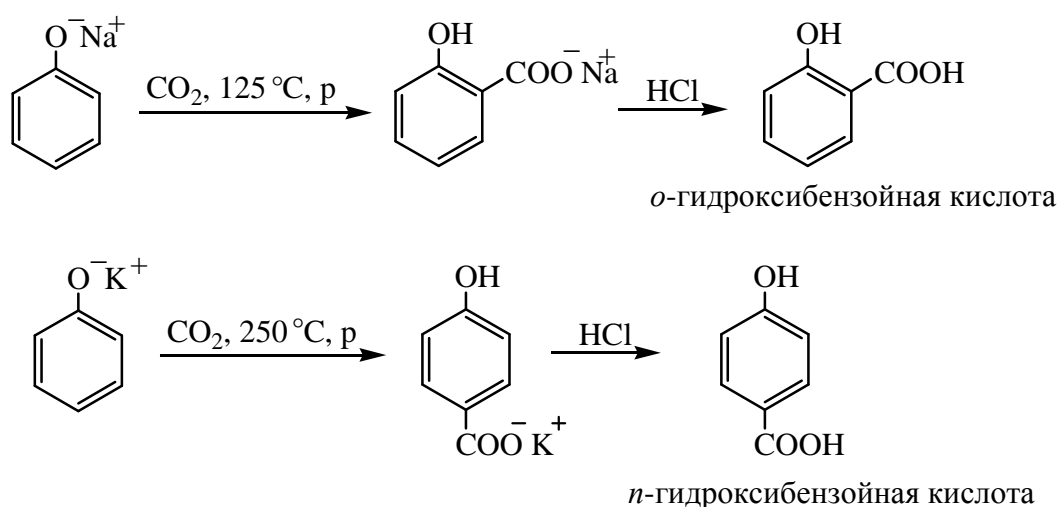
Если реакцию проводить при нагревании, начинается конденсация с образованием разветвленных молекул:



В результате присоединения по всем доступным *о*- и *п*-положениям бензольного кольца образуется трехмерный термореактивный полимер – **бакелит**. Бакелит отличается высоким электрическим сопротивлением и термостойкостью. Это один из первых промышленных полимеров.

е) Реакция Кольбе-Шмидта. Синтез гидроксibenзойных кислот

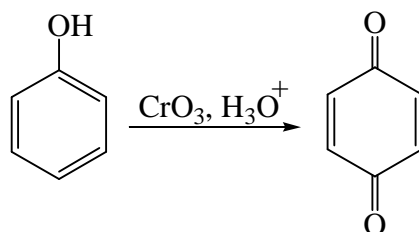
Феноляты натрия и калия реагируют с углекислым газом, образуя, соответственно, *орто*- или *пара*-изомеры фенолкарбоновых кислот:



Направление реакции зависит от того, какой фенолят используется в качестве исходного соединения. При введении в реакцию фенолята натрия образуется *орто*-замещённый продукт. Это объясняется тем, что ион натрия способен стабилизировать шестичленное переходное состояние с участием электрофила. При использовании фенолята калия образование шестичленного переходного комплекса менее выгодно по стерическим причинам, в связи с чем образуется *пара*-замещённый продукт.

3) Окисление

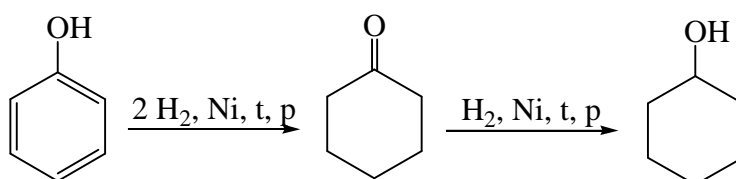
Фенол легко окисляется под действием хромовой кислоты до *п*-бензохинона:



Фенолы, содержащие разветвленные алкильные группы в *орто*- и *пара*-положении к гидроксильной группе, являются антиоксидантами, стабилизаторами полимерных материалов.

4) Восстановление

Восстановление фенола в циклогексанон используют для получения полиамида (наylon-6,6)



2.5.4. Отдельные представители

Фенол – кристаллическое вещество с т. пл. 43°C, обладает характерным едким запахом, вызывает ожоги на коже. Это один из первых используемых в медицине антисептиков. Применяется в больших количествах для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом), лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), красителей, взрывчатых веществ (пикриновая кислота).

Метилвый эфир фенола – *анизол* – применяется для получения душистых веществ и красителей.

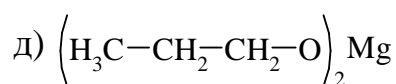
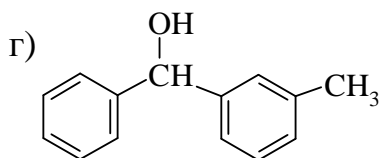
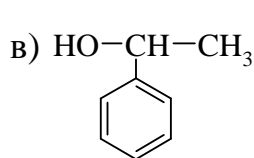
Этиловый эфир фенола – *фенетол*.

Крезолы (*метилфенолы*) применяются в производстве пластических масс, красителей, дезинфицирующих средств.

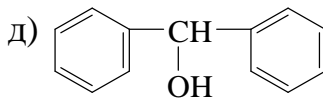
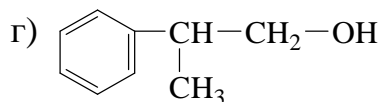
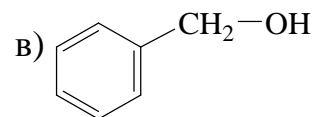
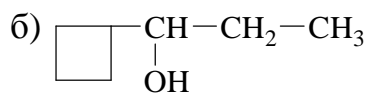
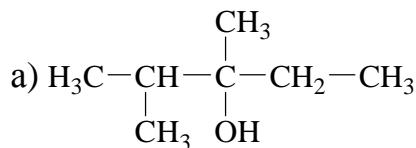
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

2.1. Назовите перечисленные ниже соединения по международной номенклатуре:

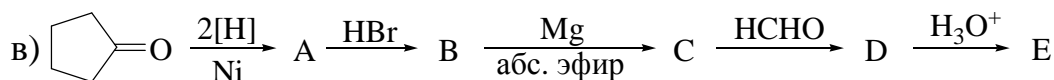
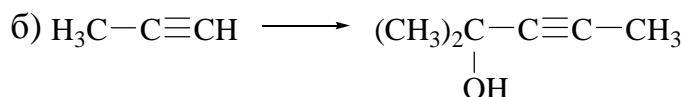
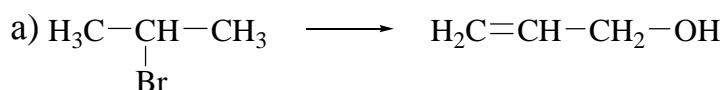
а) пропил-*трет*-бутилкарбинол; б) метил-*втор*-бутилкарбинол;



2.2. Получите реакцией Гриньяра следующие спирты и назовите их:



2.3. Осуществите превращения:



2.4. Какие спирты получают при гидратации следующих этиленовых углеводородов:

а) пропилен;

б) триметилэтилен;

в) изобутилен;

г) 2,2-диметил-3-гексен?

2.5. Напишите уравнение реакции между *втор*-бутиловым спиртом и следующими веществами:

а) металлический натрий;

б) трибромид фосфора;

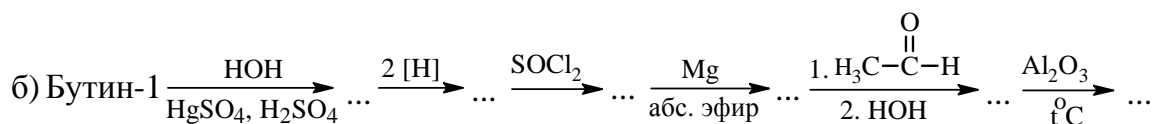
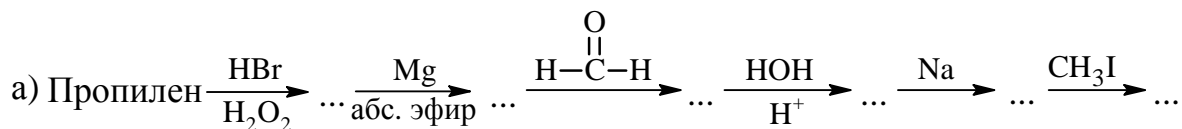
в) метилмагниййодид;

г) хлористый тионил;

д) бромистоводородная кислота.

2.6. *Определите строение вещества $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что с метилмагниййодидом оно дает метан, реагирует с металлическим натрием, довольно легко окисляется, а при жестком окислении дает смесь муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот.

2.7. Заполните схемы превращений и назовите образующиеся соединения.

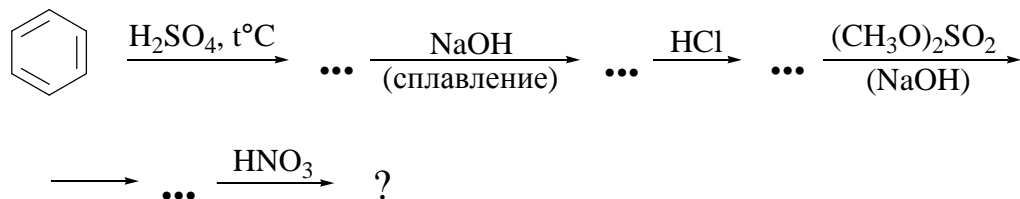


2.8. *Осуществите указанные превращения (а) и (б), используя необходимые неорганические и органические реагенты:

а) бутаналь \rightarrow 2-пентанол; б) этанол \rightarrow 2-бутанол.

2.9. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и фенолята натрия. Какое из этих соединений алкилируется: а) йодистым этилом; б) диметилсульфатом; в) метил-*n*-толуолсульфонатом? Напишите реакции, приведите механизм реакции (а). Что получится, если в качестве алкилирующего агента взять *трет*-бутилбромид?

2.10. Осуществите превращения:



2.11. С какими реагентами способны образовывать соли нижеприведенные О-Н-кислоты: а) водным раствором щелочи; б) металлическим натрием; в) водным раствором карбоната натрия? Почему? Запишите уравнения реакций.

а) 2,4,6-тринитрофенол; б) 1-бутанол; в) *n*-хлорфенол.

2.12. У каких соединений гидроксильная группа способна заместиться на галоген при нагревании с HCl: а) бензиловый спирт; б) *n*-крезол; в) пикриновая кислота? Почему? Запишите уравнения реакций.

2.13. Осуществите О-алкилирование фенола: а) йодистым метилом; б) диметилсульфатом. В какой среде и почему протекают эти реакции? Представьте их механизм, сравните скорости.

2.14. Расположите в порядке увеличения активности в S_E -реакциях фенол, фенолят натрия и бензол. Ответ обоснуйте. Подтвердите

эту закономерность на примере реакций бромирования, азосочетания и карбоксилирования.

2.15. Осуществите следующие превращения:

а) бензол \rightarrow *m*-нитрофенол; б) бензол \rightarrow *n*-бромфенол.

2.16. *Вещество C_7H_8O не дает окрашивания при взаимодействии с хлорным железом, не растворяется в водной щелочи, при окислении дает бензойную кислоту. Что это за соединение?

2.17. *Установите строение соединения $C_7H_8O_2$, которое обладает следующими свойствами: а) образует соли со щелочами; б) при нагревании с уксусным ангидридом превращается в вещество $C_{11}H_{12}O_4$; в) реагирует при нагревании с концентрированной HBr с образованием C_7H_7BrO . Исследуемое соединение можно получить из салицилового альдегида.

3. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на алкоксигруппу $R-O$, называют *простыми эфирами*.

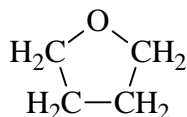


R и R' – насыщенные, ненасыщенные и ароматические радикалы.

$R=R'$ – симметричные эфиры

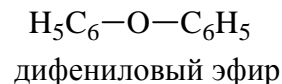
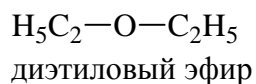
$R \neq R'$ – несимметричные эфиры или смешанные эфиры

Простые эфиры могут иметь и циклическое строение (циклические эфиры).

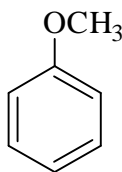


3.1. Номенклатура

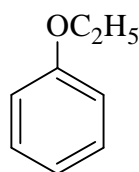
1. Простые эфиры можно называть по названиям соответствующих радикалов.



2. Тривиальные названия.

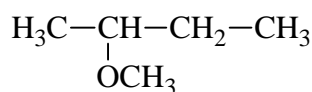


анизол

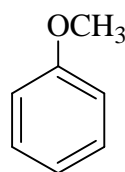


фенетол

По номенклатуре IUPAC простые эфиры называют как алкокси-производные углеводородов, например:



2-метоксибутан



метоксибензол

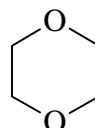
Для циклических эфиров номенклатурой IUPAC зарегистрированы следующие названия:



оксиран



тетрагидрофуран

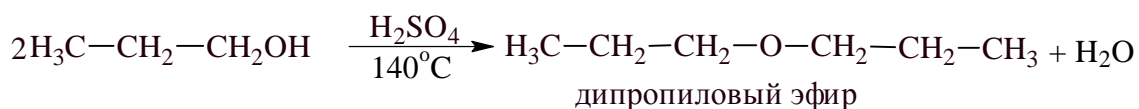


1,4-диоксан

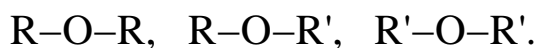
3.2. Способы получения

3.2.1. Межмолекулярная дегидратация

При нагревании простейших первичных спиртов с 96% H_2SO_4 при 130-140°C образуются простые эфиры.

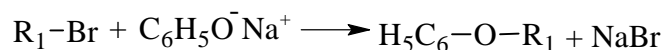
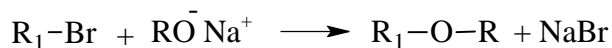


Этим способом получают диэтиловый, дипропиловый, дибутиловый эфиры и циклические простые эфиры. Вторичные и третичные спирты в этих условиях дегидратируются с образованием алкенов. Другой недостаток данного метода заключается в том, что он обычно неприемлем для получения несимметричных эфиров. В этом случае, как правило, образуется смесь трех продуктов:



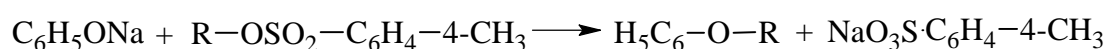
3.2.2. Реакция Вильямсона

В лабораторных условиях простые эфиры получают по Вильямсону взаимодействием галогенпроизводных с алкоксид- или феноксид-ионами.



R_1 – как правило, первичный или вторичный алкил и реакция протекает по механизму S_N2 .

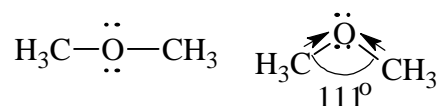
При применении алкилтозилатов ($R-OTs$) или алкилсульфонатов получение простых эфиров проходит еще более гладко.



Простые эфиры из третичных галогеналканов не образуются. В этом случае протекает реакция $E1$. Для вторичных галогеналканов образование простых эфиров сопровождается реакцией отщепления. Для получения простых эфиров в качестве алкилирующего агента лучше всего использовать первичные алкилгалогениды, сульфаты, а также аллил- и бензилгалогениды.

3.3. Строение простых эфиров

В простых эфирах валентный угол $C-O-C$ несколько больше, чем в спиртах и в воде. Простые эфиры обладают более высокой основностью, чем спирты.

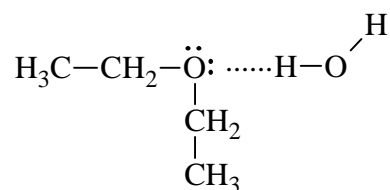


3.4. Физические свойства

Простые эфиры – бесцветные жидкости (кроме газообразного диметилового и метилэтилового эфиров) и имеют своеобразный запах, высшие представители – твердые вещества.

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения, чем спирты (отсутствуют водородные связи). Плохо растворимы в воде,

например, растворимость диэтилового эфира в воде $\approx 10\%$. Ограниченная растворимость связана с образованием слабой водородной связи с молекулами воды.



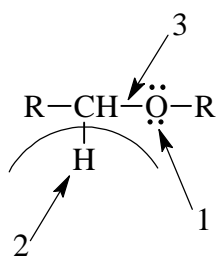
Простые эфиры менее полярны, чем спирты, их дипольный момент равен 1,2 – 1,3 Д.

3.5. Химические свойства

Простые эфиры отличаются низкой реакционной способностью. Устойчивы к действию оснований, восстановителей, окислителей. Не вступают в реакцию с NaOH (H_2O), Na, CH_3MgBr и т.д.

Реакцию с CH_3MgI и Na используют для качественного отличия простых эфиров от спиртов. Химическая инертность позволяет использовать простые эфиры в качестве растворителей в химических реакциях.

Однако простые эфиры, несмотря на их инертность, имеют 3 реакционных центра.

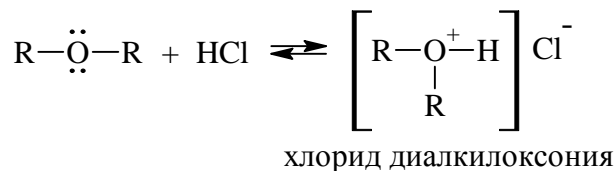


Реакционные центры в молекулах простых эфиров:

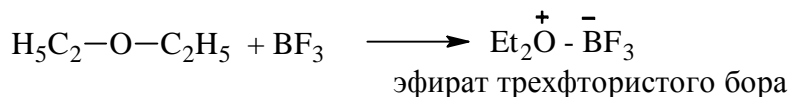
1. Неподделенная электронная пара (проявление основных свойств).
2. Реакции по атому H в α -положении.
3. Разрыв C–O-связи.

3.5.1. Основность простых эфиров (образование оксониевых соединений)

Простые эфиры реагируют с минеральными кислотами за счет неподделенной электронной пары на атоме кислорода с образованием солей оксония.



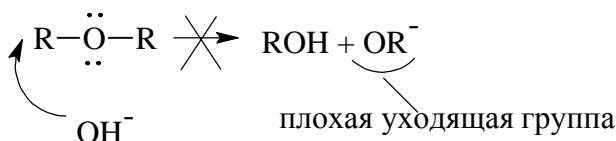
Взаимодействие с кислотами Льюиса приводит к образованию относительно устойчивых комплексов.



Простые эфиры образуют также комплексы со многими металлоорганическими соединениями (например, с реактивами Гриньяра).

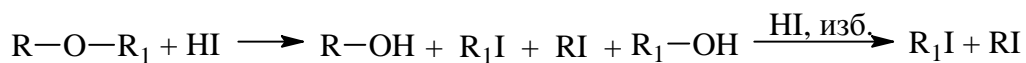
3.5.2. Расщепление простых эфиров

Простые эфиры в отличие от сложных, как правило, не гидролизуются ни водными растворами щелочей, ни разбавленными кислотами.

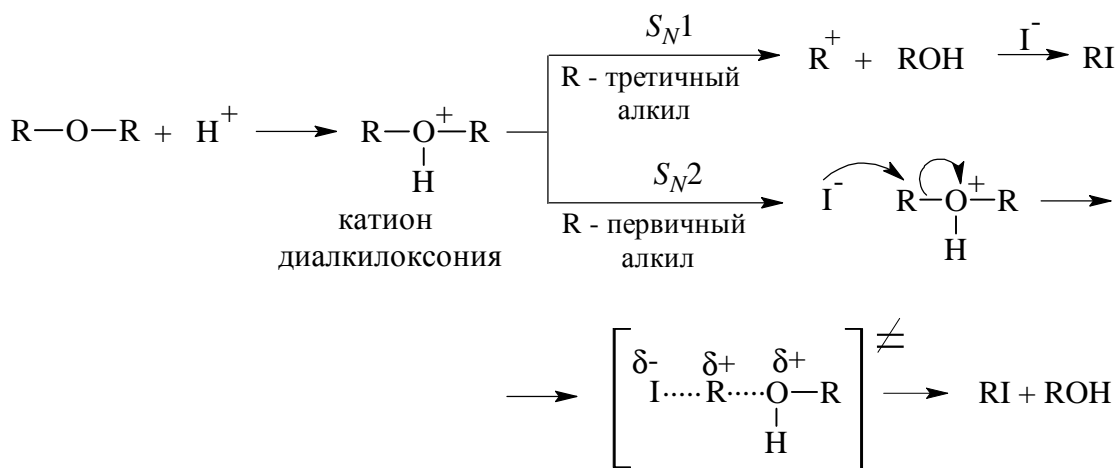


Расщепление простых эфиров становится возможным после превращения алкоксильной группы в хорошую уходящую группу. Это осуществляется, в частности, переводом эфира в оксониевое соединение. Поэтому реакция расщепления эфира требует присутствия сильной кислоты.

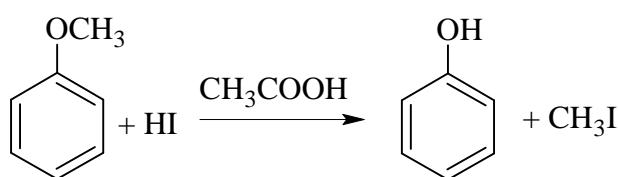
Простые эфиры расщепляются под действием HI или HBr в CH₃COOH.



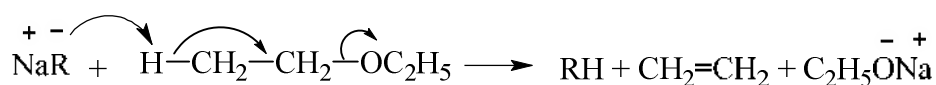
Реакция расщепления может идти либо по S_N1, либо по S_N2 механизму (S_N2 – для эфиров, полученных из первичных спиртов, S_N1 – из третичных спиртов).



Расщепление арилалкиловых эфиров всегда протекает только по связи O-Alk с образованием алкилйодида и фенола



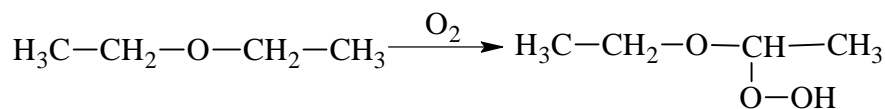
Натрийалкилы взаимодействуют с простыми эфирами и расщепляют их с образованием соответствующих алканов, алкенов и алкоголята.



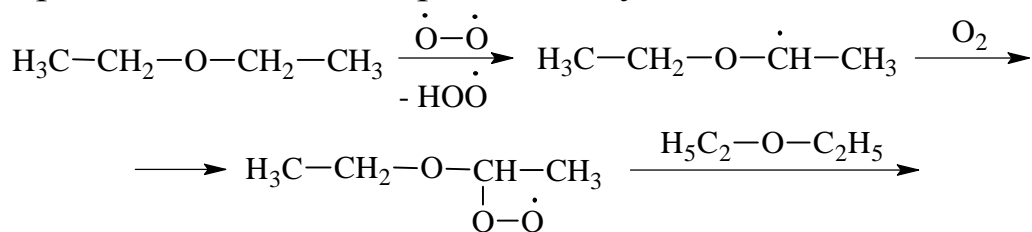
3.5.3. Расщепление по α-C-H-связи (образование гидропероксидов)

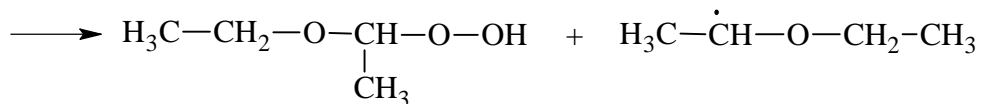
Простые эфиры реагируют со свободными радикалами и по этой причине не могут служить хорошими растворителями в S_R реакциях.

При длительном хранении в эфирах накапливаются взрывчатые пероксиды.

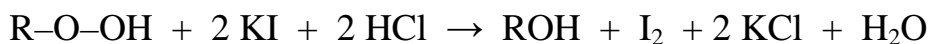


Эта реакция относится к реакциям аутоокисления:



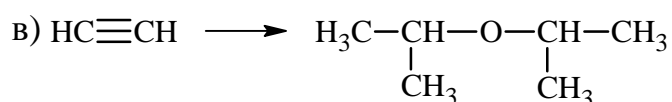
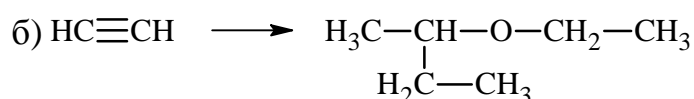
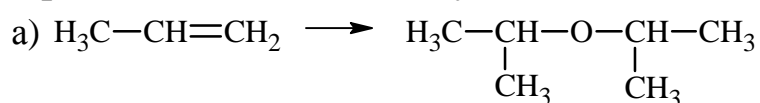


Перед работой необходимо проверять эфир на содержание в нем перекисей. Для этого добавляют подкисленный раствор KI. Побурение раствора свидетельствует о наличии пероксидов, которые окисляют HI до I₂.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

3.1. Предложите схемы следующих синтезов:



3.2. Что получится при действии хлористого водорода на диметиловый эфир?

3.3. Установите строение вещества, имеющего элементный состав C₅H₁₂O, если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре, при действии йодистоводородной кислоты образует йодистый алкил и спирт, превращающийся в ацетон при окислении.

3.4. Какие исходные компоненты необходимо использовать для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира по Вильямсону? Почему? Представьте уравнение и подробно рассмотрите механизм реакции. Осуществите расщепление полученного эфира при нагревании с концентрированной HI (запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм).

4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Циклические эфиры – представители гетероциклических соединений. В циклическом эфире один или более атомов кислорода входят в состав цикла.

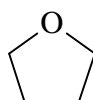
Циклические эфиры различаются величиной циклов.

4.1. НОМЕНКЛАТУРА

1. К названию соответствующего циклоалкана добавляют суффикс *окса*



оксациклопропан



оксациклопентан

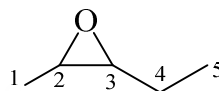
2. Название трехчленных эфиров получают путем добавления к названию соответствующего углеводорода префикса *эпокси*, либо рассматривают их как производные оксирана



эпоксиэтан
оксиран



метилоксиран
эпоксипропан



2,3-эпоксипентан

Трехчленные циклические эфиры часто называют *эпоксидами*.

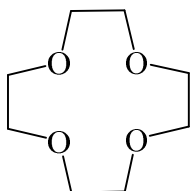
3. Названия циклических эфиров с большим размером цикла:



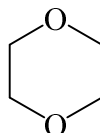
оксетан



тетрагидрофуран



[12]-краун-4



1,4-диоксан

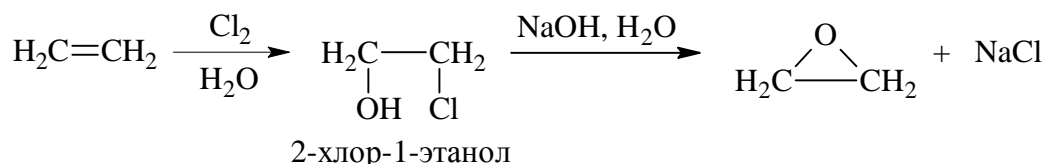
Краун-эфирами называют макроциклические полиэфиры с четырьмя и более кислородными атомами в цикле ([12] – общее число атомов в макроцикле, 4 – число атомов кислорода).

4.2. ОКСИРАНЫ

4.2.1. Способы получения

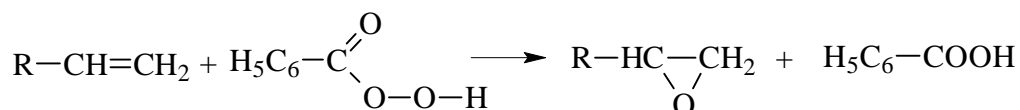
1) Циклизация β -галогенспиртов

В присутствии оснований β -галогенспирты претерпевают внутримолекулярное алкилирование. По существу это внутримолекулярная реакция Вильямсона.



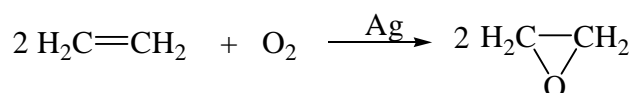
2) Окисление алкенов (реакция Прилежаева)

В качестве окислителя используются надкислоты.



3) Окисление этилена кислородом воздуха

Окисление этилена кислородом в присутствии серебра приводит к получению этиленоксида:



4.2.2. Строение и реакционная способность оксиранов

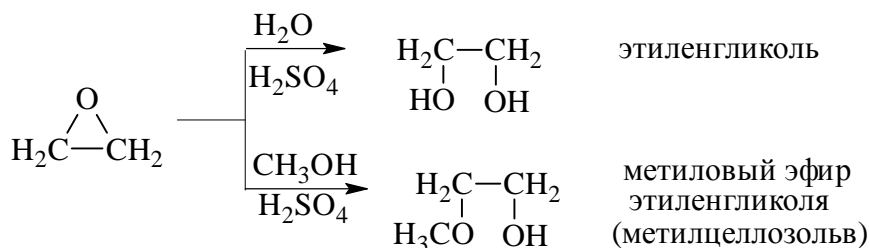
Оксираны характеризуются значительным угловым напряжением. Эпоксиды более полярные соединения, чем простые эфиры, что связано с полярностью связи С–О и небольшим валентным углом.

Эпоксиды имеют три реакционных центра:

1. неподеленная электронная пара атома кислорода;
2. две полярные связи С–О, разрыв одной из которых приводит к раскрытию цикла.

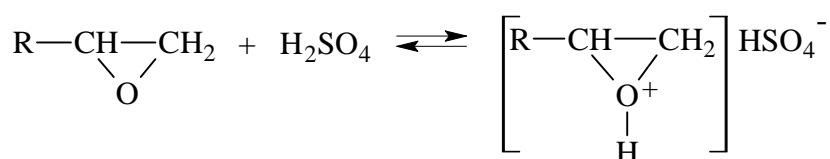
4.2.3. Химические свойства

1) Реакции оксиранов со слабыми нуклеофилами – водой и спиртами – в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4).

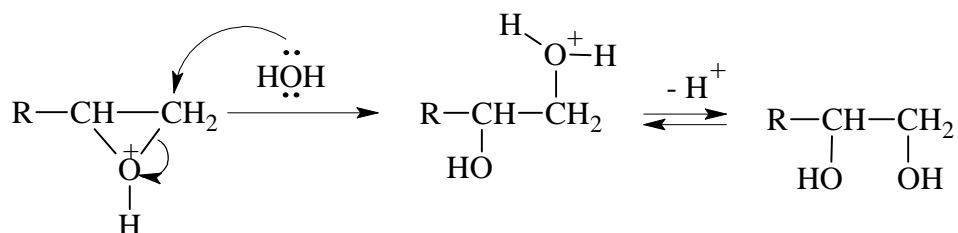


Реакция протекает чаще всего по механизму S_N2 и включает следующие стадии:

а) протонирование оксирана



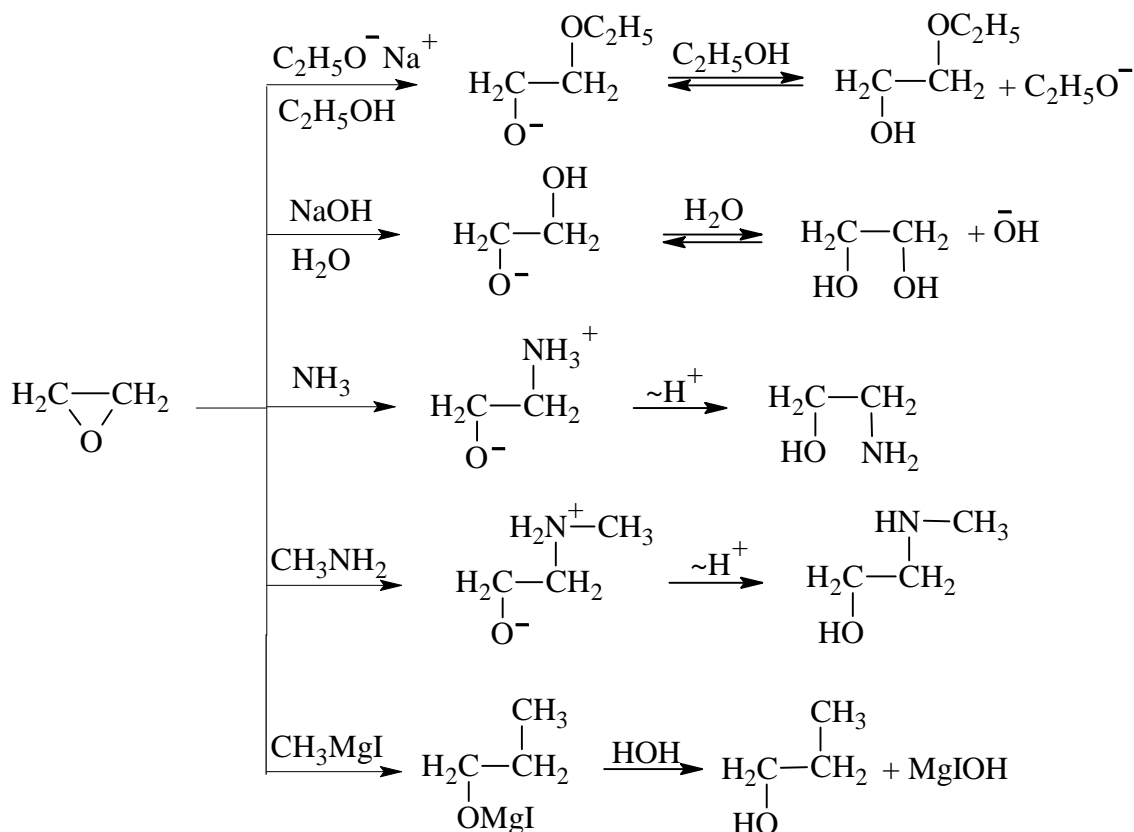
б) нуклеофильную атаку на менее замещенный атом углерода и быстрое депротонирование



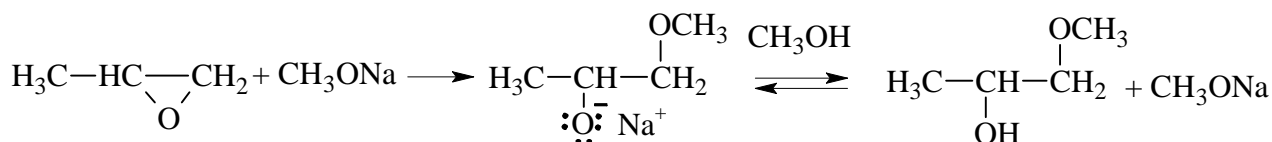
По аналогичному механизму протекает реакция со спиртами.

2) Реакция с сильными нуклеофильными реагентами

Такие реакции протекают по механизму S_N2 и в отсутствии катализаторов.

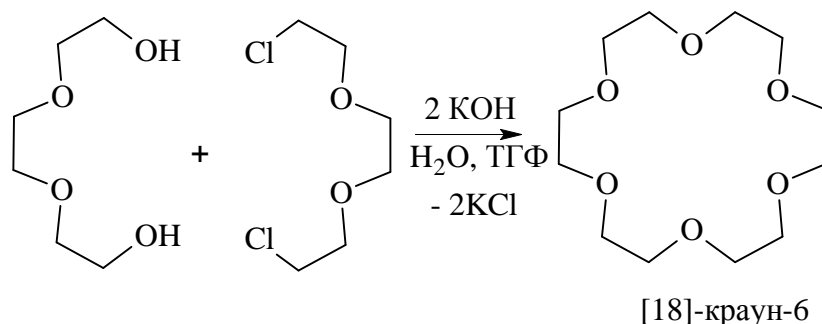


В случае замещенных оксиранов сложного строения сильный нуклеофил атакует наименее алкилированный (менее экранированный) атом углерода эпоксидного цикла.

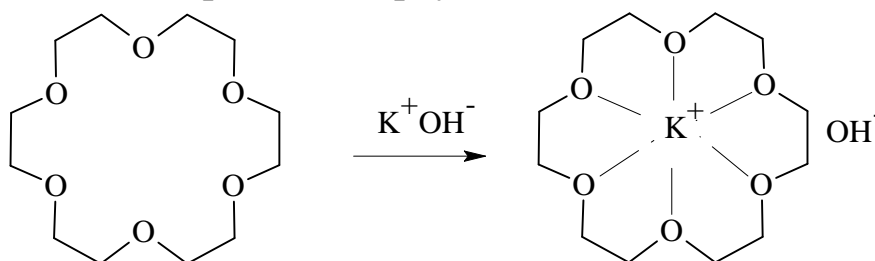


4.3. КРАУН-ЭФИРЫ

Краун-эфиры получают конденсацией дигалогеналканов или диэфиров *n*-толуолсульфокислоты с полиэтиленгликолями в тетрагидрофуране, 1,4-диоксане, *трет*-бутаноле в присутствии оснований (гидриды, гидроксиды, карбонаты), а также циклоолигомеризацией этиленоксида в присутствии BF_3 и борфторидов щелочных и щелочноземельных металлов.



Наиболее важным свойством краун-эфиров является их способность образовывать комплексы с ионами металлов, причем различные эфиры образуют комплексы с различными металлами, что определяется размером цикла краун-эфира и размером иона металла. Так, например, [18]-краун-6 дает комплекс с катионом калия, [15]-краун-5 – с ионом натрия, [12]-краун-4 – с катионом лития.

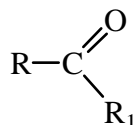


При наличии такого комплексообразования различные соли приобретают растворимость в неполярных органических растворителях. В бензоле, например, краун-эфиры можно использовать в качестве межфазных катализаторов, экстрагентов.

5. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

5.1. НАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

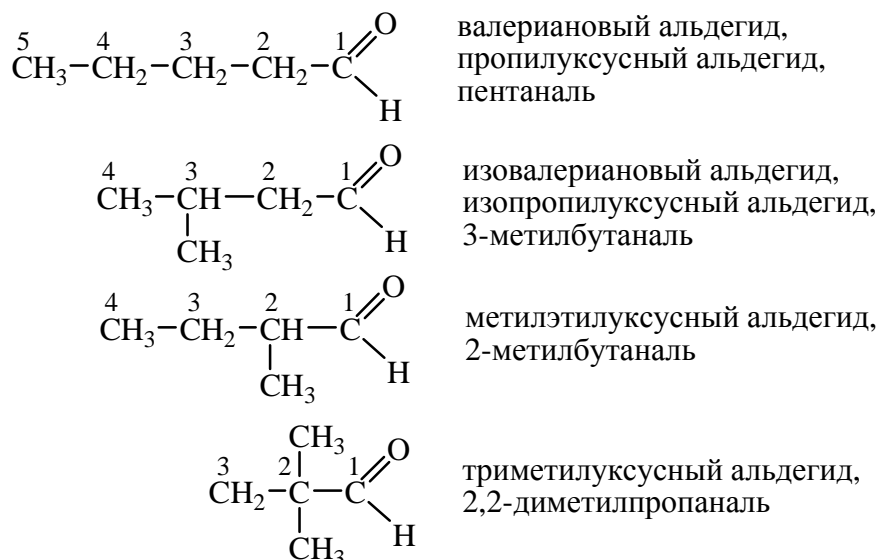
Альдегиды и кетоны относятся к *карбонильным соединениям* (содержат группу $>C=O$) и имеют общую формулу



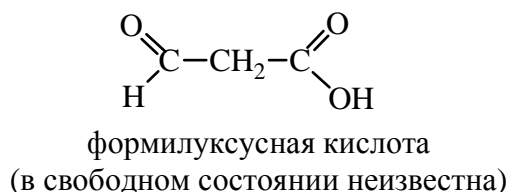
для альдегидов $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}=\text{Alk}$, для кетонов $\text{R}=\text{R}_1=\text{Alk}$

Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Альдегиды называют или по названию тех кислот, в которые они

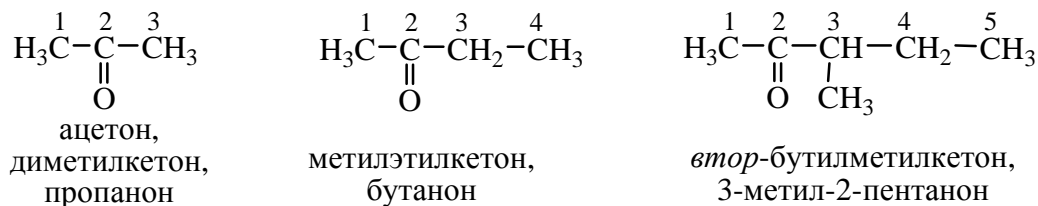
превращаются при окислении (тривиальная номенклатура), или, выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую альдегидную группу, прибавляют к названию соответствующего алкана окончание **-аль** (номенклатура IUPAC). Также альдегиды иногда называют как производные уксусного альдегида (рациональная номенклатура):



В префиксе альдегидную группу называют **формил-**:



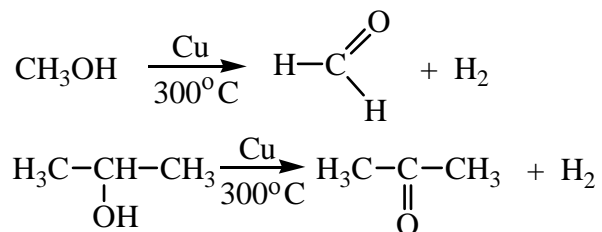
Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. Кетоны называют по номенклатуре IUPAC аналогично альдегидам, но прибавляют окончание **-он**. Помимо номенклатуры IUPAC кетоны называют как производные гипотетического соединения – «кетона». Кроме того, широко используются исторически сформировавшиеся (тривиальные) названия:



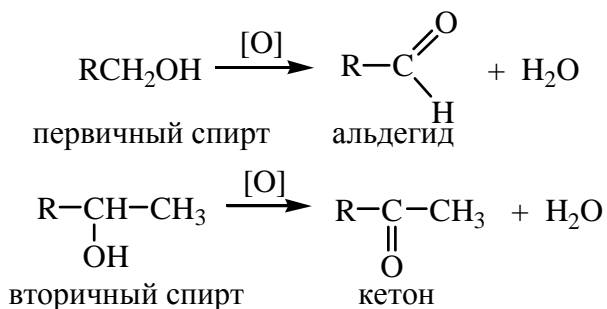
5.1.1. Способы получения альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны могут быть получены окислением алканов, алкенов, спиртов, гидратацией алкинов, гидролизом галогеналканов, из солей карбоновых кислот.

1) Из спиртов. Дегидрированием спиртов получают многие альдегиды и кетоны, но в настоящее время процесс сохранил свое значение только для получения формальдегида (катализатор Cu):

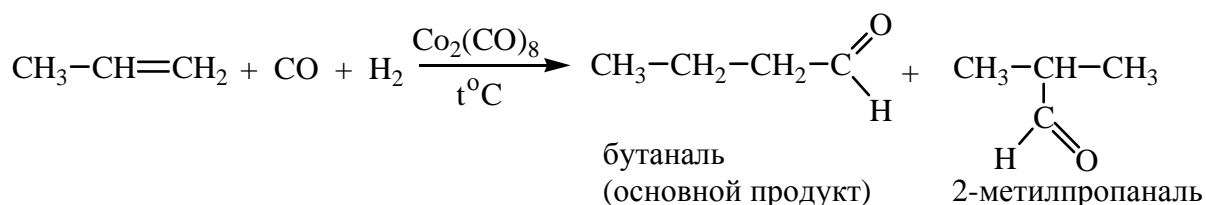


Промышленным способом получения является окисление спиртов. В качестве окислителей применяют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{разб. H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3/\text{разб. H}_2\text{SO}_4$. Окислением первичных спиртов получают альдегиды, вторичных – кетоны.



2) Гидроформилирование алкенов (оксосинтез). Метод имеет промышленное значение.

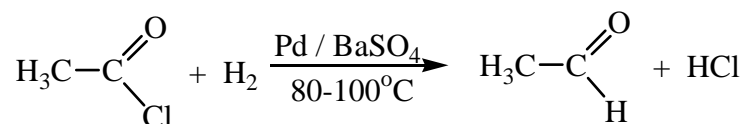
Реакция открыта Роеленом в 1938 г. ($100-200^\circ\text{C}$, 100-250 атм CO, катализатор – ThO_2+MgO на кизельгуре). Данная реакция также катализируется карбонилем кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Практическое значение имеет гидроформилирование этилена и пропилена с образованием пропионового, *n*- и изомасляного альдегидов.

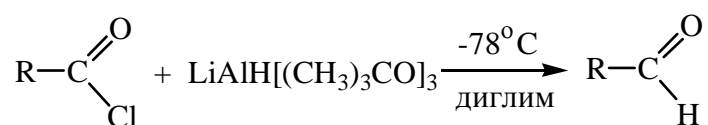
3) Восстановление карбоновых кислот и их производных.

Прямое восстановление карбоновых кислот для получения альдегидов не применимо, так как альдегиды восстанавливаются легче, чем соответствующие кислоты. Альдегиды можно получать восстановлением хлорангидридов карбоновых кислот (реакция Розенмунда):



Активность катализатора снижается добавкой контактных ядов, например, тетраметилтиомочевины (ТМТМ).

Одним из лучших методов восстановления хлорангидридов кислот является восстановление трис(*трет*-бутокс)алюмогидридом лития при -78°C . Специфический восстановитель и низкая температура затрудняют дальнейшее восстановление альдегида до спирта.

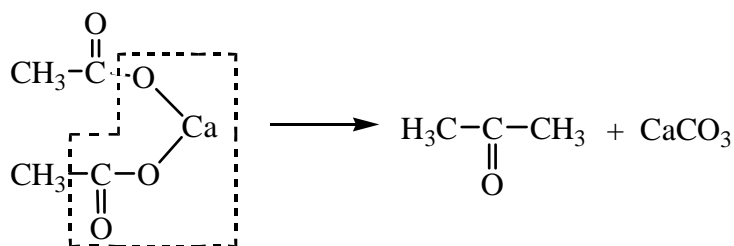


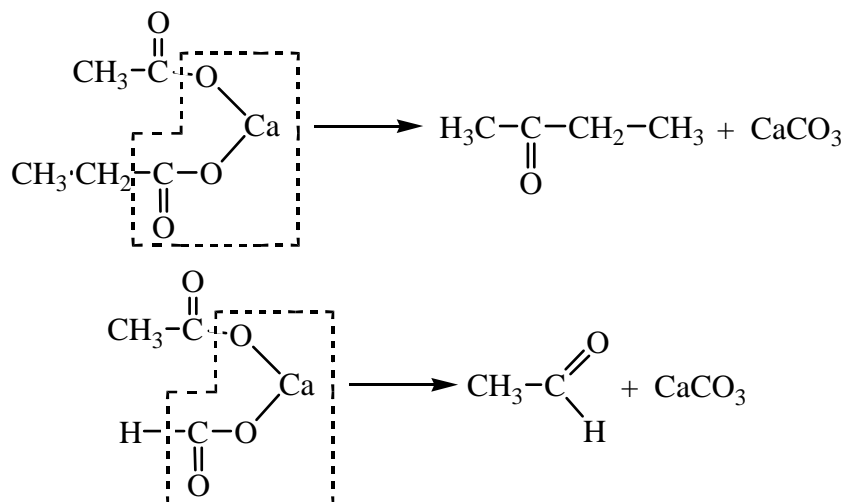
Восстановитель получают при взаимодействии 1 эквивалента алюмогидрида лития (LiAlH_4) с 3 эквивалентами *трет*-бутилового спирта.

4) Термическое разложение Са и Ва солей карбоновых кислот.

Кетоны и альдегиды могут быть получены термическим разложением кальциевых и бариевых солей одноосновных карбоновых кислот.

Для получения несимметричных кетонов в реакцию берут смесь солей двух кислот или смешанную соль. Если один из остатков – формиат, то получают альдегид:





В реакцию могут быть введены непосредственно кислоты. В этом случае реакцию проводят при температуре 400-450°C в присутствии оксидов металлов ThO₂, MnO, CaO, ZnO.

5.1.2. Физические свойства альдегидов и кетонов

Формальдегид – газ с резким запахом, растворим в воде. Водный раствор формальдегида называют *формалином*. Другие низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. Растворимость резко уменьшается с увеличением углеводородного радикала до пяти атомов углерода в молекуле и более. Низшие альдегиды имеют резкий неприятный запах, который при сильном разведении становится приятным (напоминает запах плодов). Высшие гомологи имеют запах цветов и фруктов. Кетоны также обладают сильным запахом.

Плотность альдегидов и кетонов меньше единицы.

При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при несколько более высоких температурах, чем альдегиды. Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением углеродной цепи выше, чем соединений изостроения. Альдегиды и кетоны кипят при более низкой температуре, чем спирты с близкой молекулярной массой. Это свидетельствует о слабой ассоциации между молекулами жидкости и отсутствии межмолекулярных водородных связей. В то же время температуры кипения карбонильных соединений значительно выше температур кипения

углеводородов с той же молекулярной массой, что связано с их высокой полярностью (табл. 5).

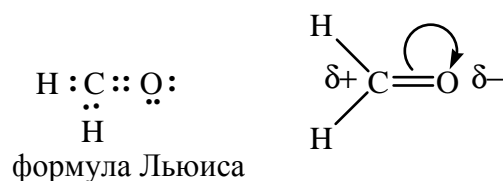
Таблица 5

Физические свойства альдегидов и кетонов

Альдегиды			Кетоны		
Формула	Т. пл.	Т. кип.	Формула	Т. пл.	Т. кип.
HCHO	-92	-21	-	-	-
CH ₃ CHO	-123.5	21	-	-	-
C ₂ H ₅ CHO	-81	49	CH ₃ COCH ₃	-95	56
C ₃ H ₇ CHO	-99	76	CH ₃ COC ₂ H ₅	-86	80
C ₄ H ₉ CHO	-92	103	CH ₃ COC ₃ H ₇	-78	102

5.1.3. Электронное строение и общая характеристика реакционной способности

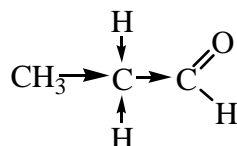
Электронное строение альдегидов и кетонов показано на примере муравьиного альдегида:



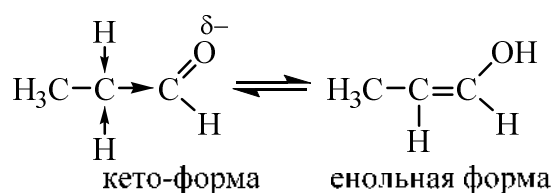
Связь углерод–кислород является одновременно более прочной и более реакционноспособной, чем двойная углерод–углеродная связь.

Повышенная реакционная способность связи C=O вызвана различием электроотрицательности углерода и кислорода. В связи с появлением частичного положительного заряда на атоме углерода альдегиды и кетоны проявляют склонность к реакциям с нуклеофильными реагентами, к ним относятся реакции нуклеофильного присоединения и присоединения–отщепления с N-нуклеофилами. Особенности электронного строения служат причиной и других реакций альдегидов и кетонов: протонирование карбонильной группы, СН-кислотность при наличии водородных атомов у α-углеродного атома. Явление СН-кислотности состоит в повышенной подвижности атома водорода в α-положении по

отношению к карбонильной группе, вызванной сильным $-I$ -эффектом последней:



Электронная плотность от атомов водорода смещена на α -углеродный атом, этим вызвана легкость его отщепления. Подвижностью атома водорода в α -положении объясняется и явление кето-енольной таутомерии альдегидов и кетонов

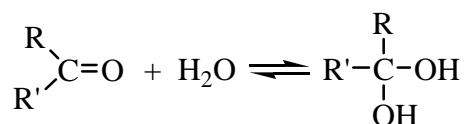


Кето-енольная таутомерия обуславливает многие реакции альдегидов и кетонов, которые будут рассмотрены ниже.

5.1.4. Химические свойства альдегидов и кетонов

1) Реакции присоединения

а) Присоединение воды. Вода присоединяется к альдегидам и кетонам, образуя неустойчивые *гем*-диолы:



Реакция обратима, *гем*-диолы легко образуются и снова распадаются с отщеплением воды, выделить их удастся очень редко. Устойчивость *гем*-диолов существенно повышается при наличии электроноакцепторных заместителей, связанных с карбонильным атомом углерода. Например, трихлорацетальдегид (хлораль) легко присоединяет воду с образованием устойчивого продукта:



Образующийся *хлоральгидрат* – кристаллическое вещество с т. пл. 57°C . Устойчивость этого соединения связана с наличием электроноакцепторной трихлорметильной группы.

Другие альдегиды и кетоны также существуют в водных растворах в гидратированной форме с различным содержанием гем-диола (табл. 6):

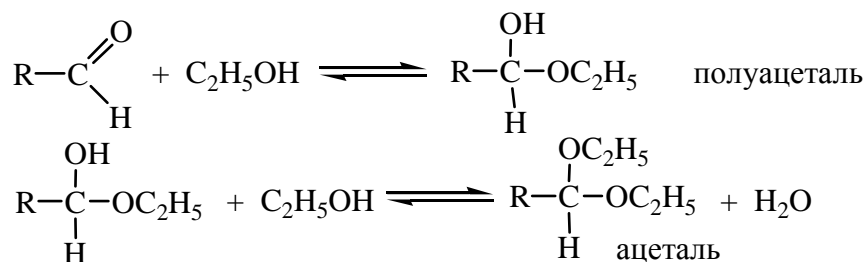
Таблица 6

Содержание карбонильной формы и гем-диола в водных растворах альдегидов и кетонов

Соединение	Карбонильная форма, %	Гем-диол, %
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	0.05	99.95
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	43	57
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	99.8	0.2
$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{O}$	3	97

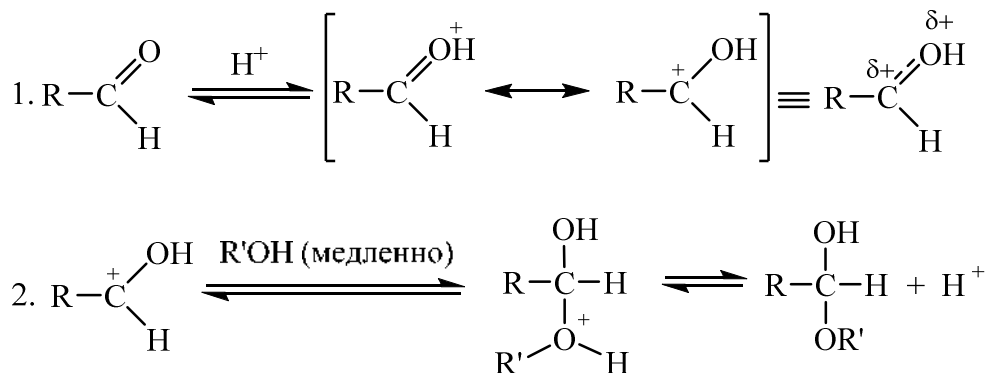
б) Присоединение спиртов.

Спирты, как и вода, реагируют с альдегидами и кетонами:



При этом образуются соединения, содержащие один алкоксильный остаток $-\text{OR}'$ (полуацетали, полукетали) или два – ацетали, кетали. Образование полуацеталей катализируется и кислотами, и основаниями:

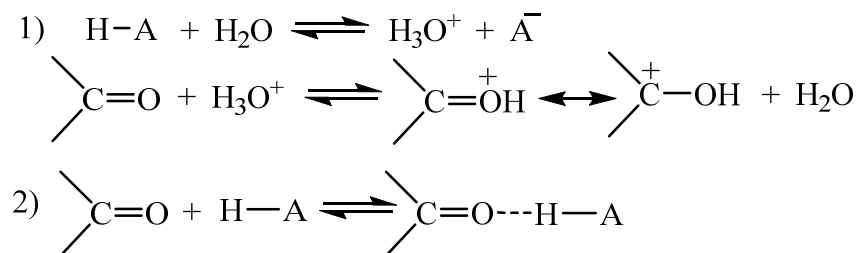
Кислотный катализ



На первой стадии происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы, на второй стадии образовавшийся катион

присоединяет молекулу спирта, реакция завершается депротонированием аддукта.

Активация карбонильной группы в реакциях присоединения воды и спиртов может происходить двумя способами:



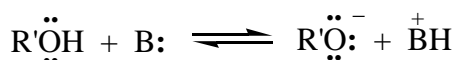
Первый путь – *специфический кислотный катализ*, когда реакция ускоряется H^+ . В этом случае скорость реакции изменяется с изменением рН среды (образование оксониевого катиона) и не зависит от природы кислоты.

Во втором случае реакция катализируется не протонами, а недиссоциированной кислотой. В этом случае говорят об ***общем кислотном катализе***. Положительный заряд на карбонильном атоме углерода увеличивается за счет образования водородной связи. Протон в этом случае переносится на карбонильный атом кислорода только при атаке нуклеофилом. В этом случае природа кислоты оказывает существенное влияние: чем сильнее кислота, тем выше скорость реакции.

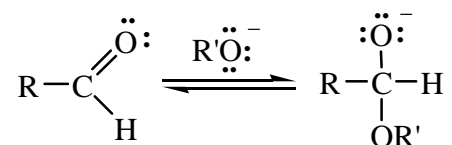
Необходимость активации карбонильной группы кислотным катализатором будет тем больше, чем слабее нуклеофил. По этой причине сильно основные азотистые соединения (аммиак, амины, гидроксилламин, гидразин и др.) легко реагируют с альдегидами и кетонами в нейтральной или даже слабощелочной среде, в то время как менее нуклеофильные спирты часто требуют добавления кислот, так же как и очень слабые азотистые основания, например, 2,4-динитрофенилгидразин.

Оснóвный катализ

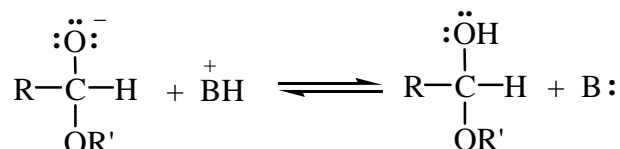
Стадия 1 – образование алкоксид-иона:



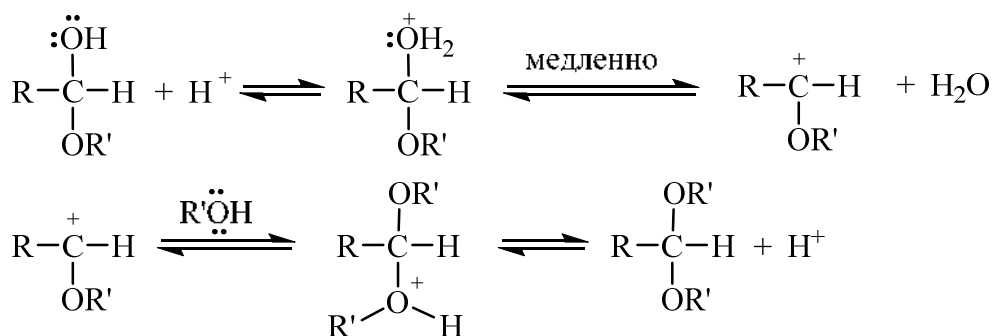
Стадия 2 – присоединение нуклеофильного реагента:



Стадия 3 – присоединение протона к образующемуся на второй стадии алкоксид-иону:



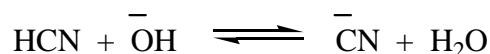
Реакция образования ацеталей (кеталей) катализируется только кислотами. В качестве исходного соединения может быть использован альдегид (кетон) или полуацеталь (полукеталь):



Реакции присоединения спиртов с образованием ацеталей и кеталей являются обратимыми. Они относятся к кислотнo-катализируемым реакциям. Ацетали и кетали устойчивы к действию оснований.

в) Присоединение синильной кислоты. Синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям с образованием *циангидринов*. Реакция катализируется только основаниями, которые позволяют получить активный нуклеофил CN^- из слабой кислоты HCN . Циангидрины встречаются в природе, например, содержатся в косточках сливы, вишни, персика и в миндале. Циангидрины приводят к тяжелому отравлению в результате высвобождения синильной кислоты внутри организма.

Стадия 1 – образование цианид-иона:

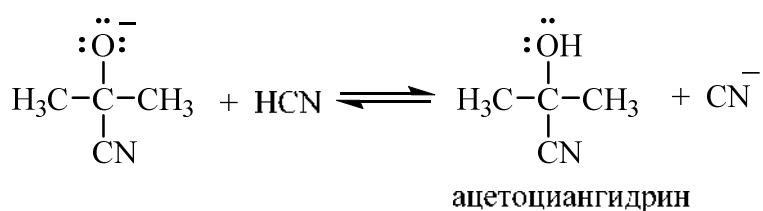


В качестве оснований в этой реакции используют NaOH, K₂CO₃, третичные амины, но чаще всего реакцию проводят с использованием водного раствора цианида натрия или калия.

Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе:

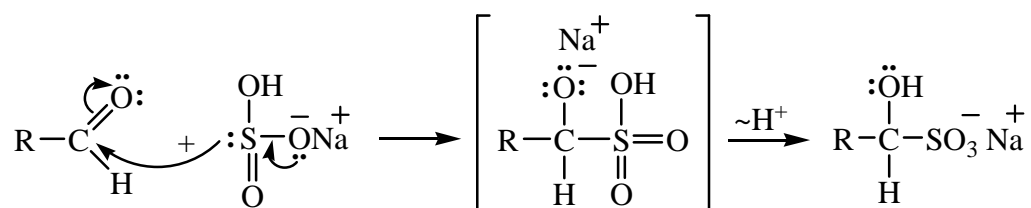


Стадия 3 – быстрое присоединение протона к алкоксид-иону:



Реакция обратима на всех стадиях. В щелочной среде образовавшийся циангидрин расщепляется на исходные соединения. Выход продукта реакции зависит от пространственного строения карбонильного соединения: альдегиды образуют циангидрины легко (выходы составляют 80–90%), метилкетоны, за исключением ацетона, более трудно.

г) **Присоединение бисульфита натрия.** Альдегиды и кетоны взаимодействуют с бисульфитом натрия, образуя хорошо растворимые в воде соли α-гидроксиалкансульфоновых кислот:



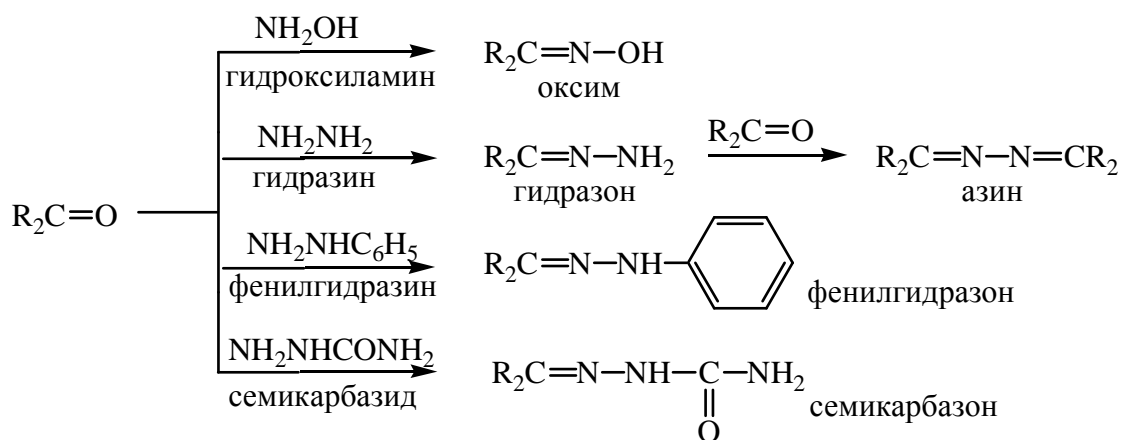
Этот метод используют для очистки альдегидов и кетонов. Для выделения их из гидросульфитных производных используют разбавленные кислоты и основания.

д) **Реакции присоединения-отщепления.** Большинство реакций присоединения-отщепления сводится к взаимодействию

карбонильной группы с N-нуклеофилами. К N-нуклеофилам относится аммиак и его производные:

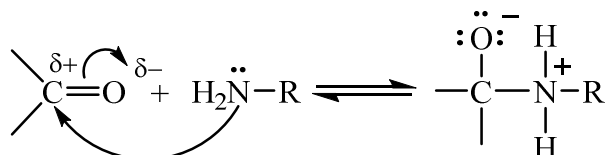


где R = H, Alk, Ar, OH, NH₂, NHC₆H₅, NHCONH₂, NHCSNH₂ и др.

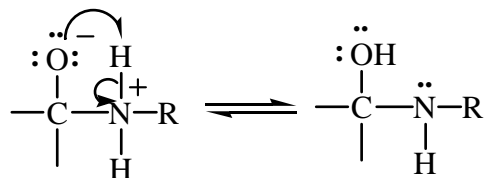


Конденсацию карбонильных соединений с этими реагентами проводят в присутствии протонных кислот. Реакции с сильными нуклеофилами протекают без катализатора, слабые нуклеофилы реагируют только в присутствии катализатора.

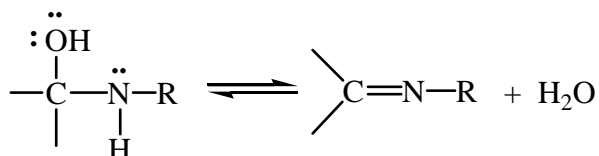
Стадия 1 – медленное присоединение N-нуклеофила к карбонильной группе:



Стадия 2 – быстрый перенос протона с атома азота на атом кислорода:



Стадия 3 – отщепление воды:

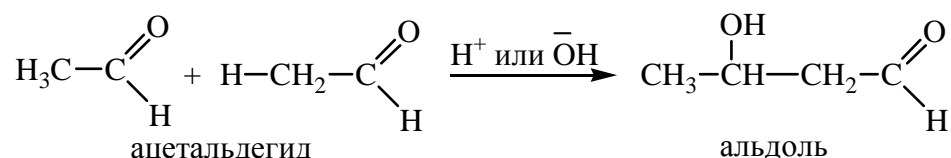


Продукт этой реакции называется *имином* ($R=N$) или *азометином* ($R=Alk, Ar$).

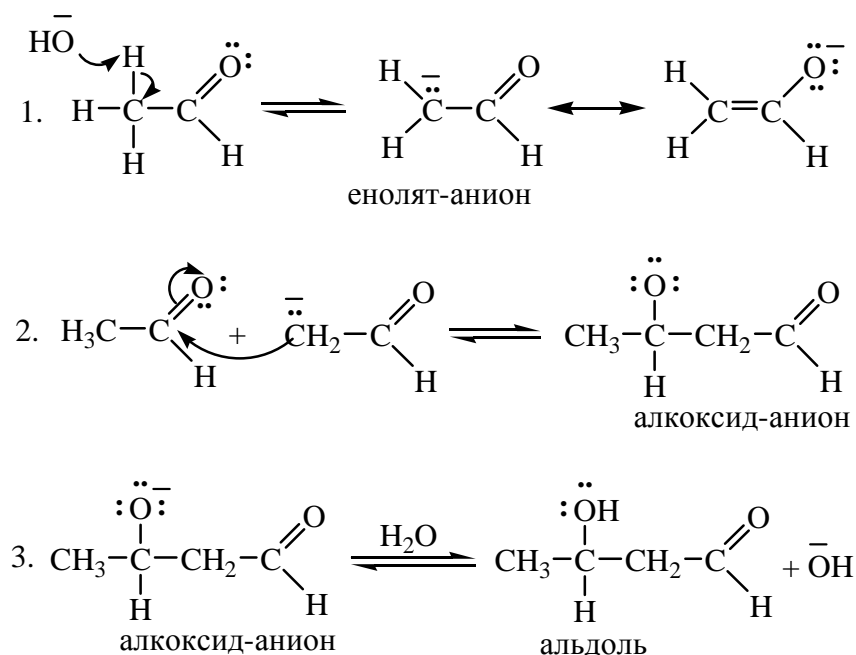
2) Реакции с участием α -водородного атома

а) Альдольная конденсация.

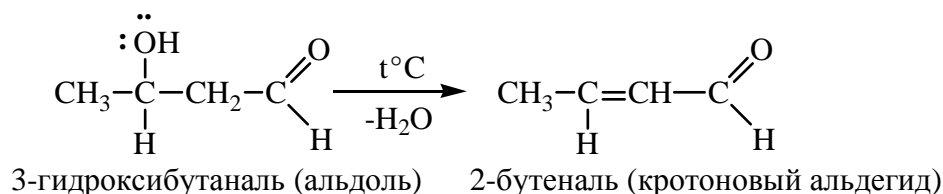
Под действием каталитических количеств кислоты или основания альдегиды превращаются в β -гидроксиальдегиды. Этот процесс носит название *альдольной конденсации*:



Механизм альдольной конденсации, катализируемой основаниями. Катализируемая основаниями альдольная конденсация начинается с образования *енолят-иона* альдегида (стадия 1). Поскольку енолят-ион является нуклеофилом, то он атакует карбонильную группу другой молекулы альдегида. В результате образуется *алкоксид-ион* (стадия 2). Далее происходит протонирование алкоксид-иона, при этом образуется конечный продукт – *альдоль* и регенерируется катализатор (OH^-) (стадия 3). Это происходит потому, что алкоксид-ион является более сильным основанием, чем гидроксид-ион.

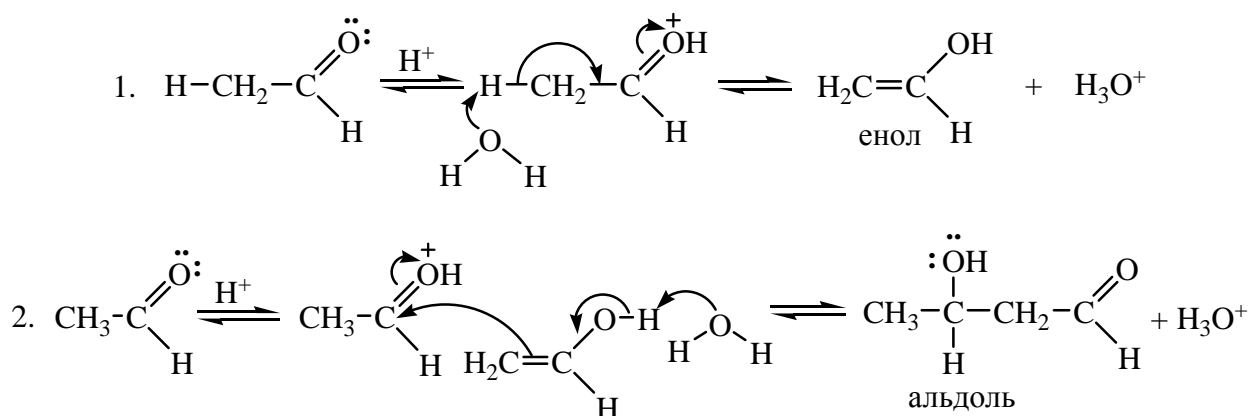


При нагревании в присутствии основания альдоли легко отщепляют воду, образуя α,β -ненасыщенные альдегиды. Дегидратация протекает легко благодаря кислому характеру атома водорода у α -углеродного атома и вследствие того, что образующийся продукт содержит сопряженную систему двойных связей:

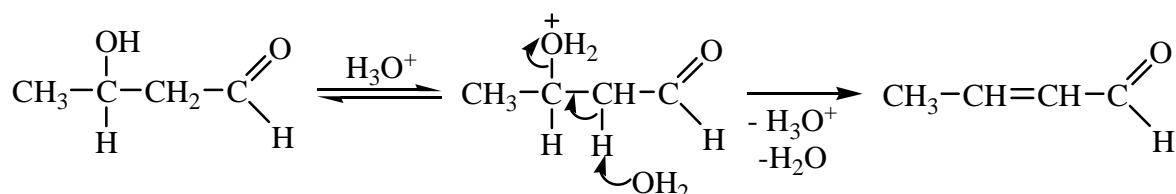


Этот тип конденсации получил название *кротоновой*.

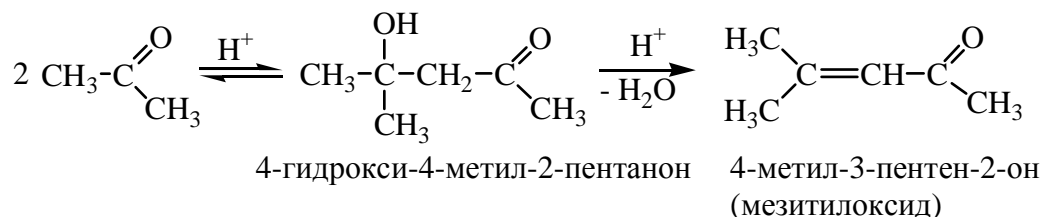
Механизм альдольной конденсации, катализируемой кислотами. Механизм альдольной конденсации, катализируемой кислотами, включает две основные стадии: превращение кето-формы альдегида в енольную форму (стадия 1) и атака образовавшимся енолом карбонильной группы альдегида (стадия 2):



Альдоли под действием разбавленной кислоты отщепляет воду даже при комнатной температуре, поэтому конденсацию, катализируемую кислотой, трудно остановить на стадии β -гидроксиальдегида:

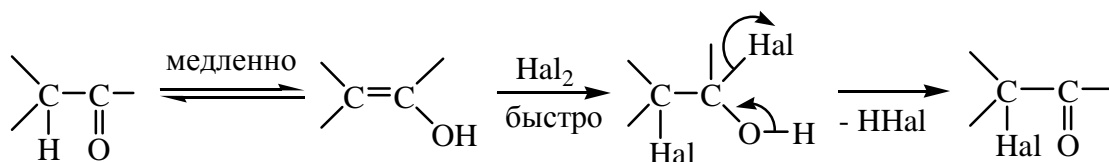


Кетоны вступают в альдольную конденсацию значительно труднее, чем альдегиды. Однако при катализе кислотами образующийся из ацетона в небольших количествах 4-гидрокси-4-метил-2-пентанон (продукт альдольной конденсации) будет быстро дегидратироваться в 4-метил-3-пентен-2-он (мезитилоксид):

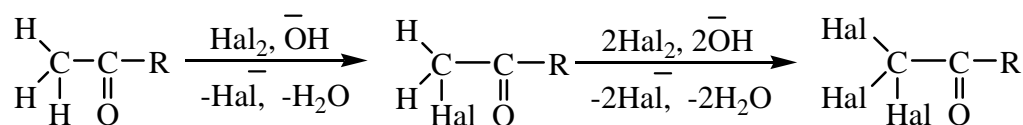


б) Галогенирование альдегидов и кетонов

Реакция галогенирования протекает с участием α -углеродного атома. С галогеном реагирует не само карбонильное соединение, а его енольная форма:

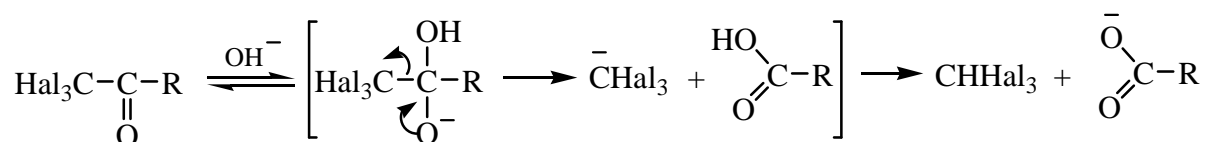


При присоединении галогена к енолу образуется неустойчивый галогенгидрин. От него отщепляется галогеноводород, и образуется α -галогензамещенное карбонильное соединение. Реакция катализируется также щелочью. Если в молекуле альдегида или кетона с карбонильной группой связана метильная группа (метилкетоны и ацетальдегид), то при избытке галогена в ней замещаются все атомы водорода:



Тригалогенметильная группа является сильнейшим акцептором электронов, поэтому карбонильная активность полученного альдегида или кетона становится высокой, и гидроксид-анион, служивший катализатором в этой реакции, проявляет уже нуклеофильные свойства и атакует карбонильный атом углерода. От полученного аддукта сравнительно легко отщепляется

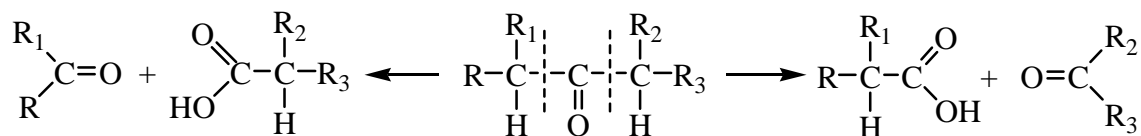
тригалогенметил-анион, который стабилизируется присоединением протона и образует тригалогенметан:



Такая реакция носит название *галоформной*. При использовании йода в результате галоформной реакции образуется йодоформ – кристаллическое вещество желтого цвета, которое легко идентифицировать. Это позволяет использовать галоформную реакцию для обнаружения метилкарбонильных соединений, в этом случае ее называют *йодоформной*.

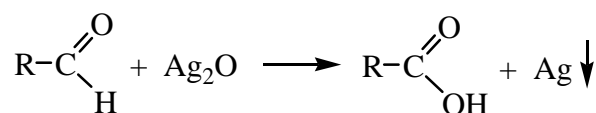
3) Окислительно-восстановительные реакции

Кетоны в нейтральной среде устойчивы к окислению, например, не реагируют с перманганатом калия. В кислой и щелочной среде кетоны окисляются с расщеплением углерод–углеродной связи, при этом образуется смесь продуктов:

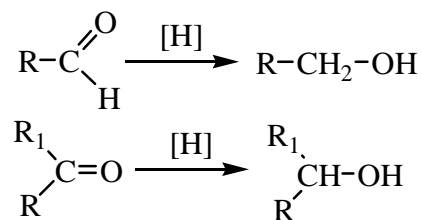


Если R_1 и $\text{R}_2 = \text{H}$, то в качестве продуктов окисления образуется две (в случае симметричных кетонов, $\text{R}=\text{R}_3$) или четыре различных кислоты ($\text{R} \neq \text{R}_3$ – несимметричный кетон).

В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются практически любыми окислителями, даже кислородом воздуха. Легкость окисления альдегидов используют для качественного их обнаружения реакцией «серебряного зеркала» – восстановлением одновалентного серебра в аммиачном растворе:



Восстановление альдегидов и кетонов водородом в момент выделения приводит к образованию, соответственно, первичных и вторичных спиртов:



Для восстановления альдегидов и кетонов используют также комплексные гидриды металлов (NaBH_4 , LiAlH_4) и каталитическое гидрирование в присутствии Pt, Pd, Ni, Rh или Ru.

5.1.5. Отдельные представители

Формальдегид – бесцветный газ с резким специфическим запахом. Он ядовит, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Хорошо растворим в воде, его 40%-ный водный раствор называют формалином и широко используют в качестве дезинфицирующего средства для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, парников, теплиц. Формальдегид широко применяется в органическом синтезе, например в производстве синтетических смол (фенолформальдегидные, карбамидные), глицерина и т.д.

При нагревании с аммиаком формальдегид образует гексаметиленetetрамин (*уротропин*), который в больших количествах применяют в производстве фенолформальдегидных смол, взрывчатых веществ, а также в качестве горючего (сухой спирт).

Уксусный альдегид (ацетальдегид) – жидкость с резким неприятным запахом, вызывает раздражение слизистых оболочек, удушье, головную боль. Из ацетальдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этиловый спирт, бутиловый спирт, ацетали, этилацетат и ряд других веществ. Подобно формальдегиду он конденсируется с фенолом, аминами и другими веществами, образуя синтетические смолы, используемые в производстве полимерных материалов.

Ацетон – бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в воде и органических растворителях. В качестве растворителя в очень больших количествах применяется в

лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, бездымного пороха (пироксилина), для растворения ацетиленов (в баллонах) и т.д. Он служит исходным сырьём при производстве небьющегося органического стекла, кетена и т.д.

5.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Ненасыщенные альдегиды и кетоны, в зависимости от взаимного расположения двойной связи и карбонильной группы в молекуле, могут быть разделены на две группы: с *сопряженными* ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$ – метилвинилкетон, 3-бутен-2-он; $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ – акролеин, пропеналь) и *изолированными* ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$) кратными связями. Из них наибольший интерес представляют соединения с сопряженными связями (акролеин, кротоновый альдегид, метилвинилкетон) – α,β -ненасыщенные альдегиды и кетоны.

Для некоторых α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов сохранились эмпирические (акролеин) или рациональные (метилвинилкетон) названия. По номенклатуре IUPAC положение двойной связи и карбонильной группы указывают числами.

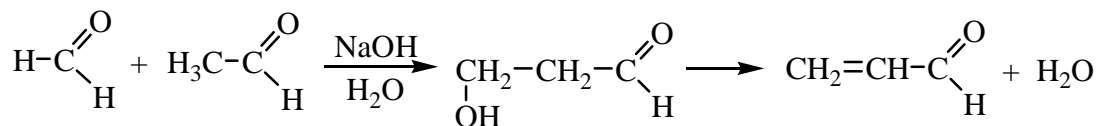
5.2.1. α,β -Ненасыщенные альдегиды

Важнейшими представителями ненасыщенных альдегидов являются *акролеин* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ и *кротоновый альдегид* $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

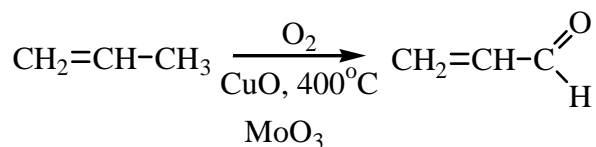
Существует несколько способов получения акролеина:

- ## 1. Альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом.

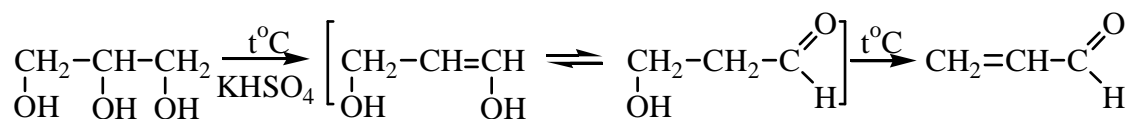
Первоначально образуется оксипропионовый альдегид (3-гидроксипропаналь), который далее подвергается дегидратации:



- ## 2. Прямое каталитическое окисление пропилена.



3. Дегидратация глицерина.

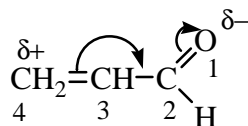


Акролеин используется для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При конденсации акролеина с пентаэритритом получают полимеры, по внешнему виду напоминающие стекло. Акролеин используют в качестве исходного вещества для синтеза глицерина.

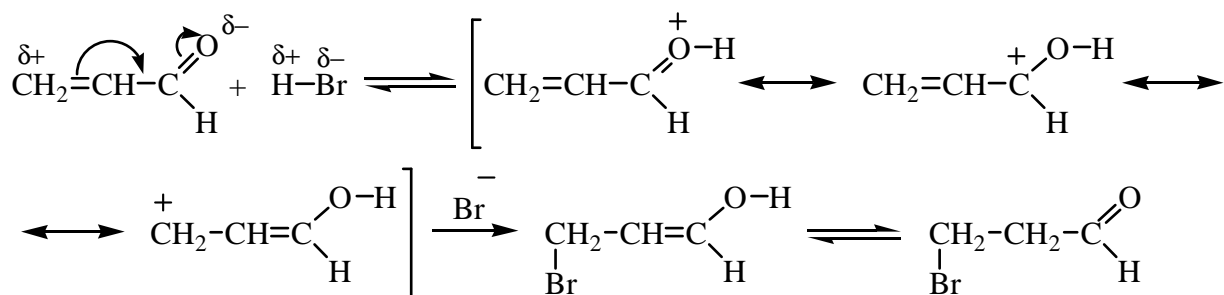
Кротоновый альдегид получают кротоновой конденсацией ацетальдегида. Применяется для получения масляного альдегида, бутанола, масляной кислоты, а также малеинового ангидрида.

Химические свойства

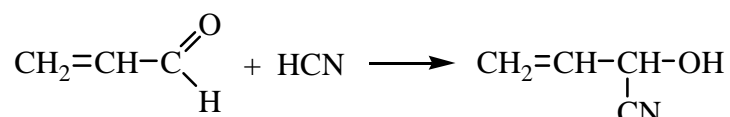
Акролеину, кротоновому альдегиду и другим непредельным соединениям с сопряженной двойной связью и карбонильной группой присущи реакции, свойственные алкенам и альдегидам. Взаимное влияние двойной связи и карбонильной группы находит отражение в некоторых особенностях химического поведения. Реакции присоединения к α,β -ненасыщенным альдегидам и кетонам могут протекать по типу 1,2-присоединения (т.е. по связям C=C или C=O) или по типу 1,4-присоединения.



1) **Направление присоединения HBr** не соответствует правилу Марковникова и протекает по типу 1,4-присоединения аналогично сопряженным диенам:

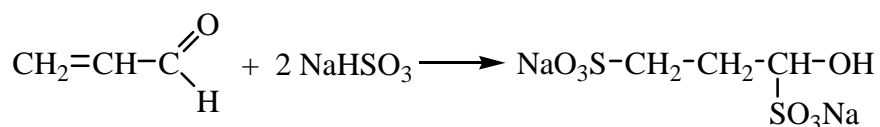


2) **Синильная кислота** присоединяется к акролеину по карбонильной группе (1,2-присоединение по карбонильной группе):

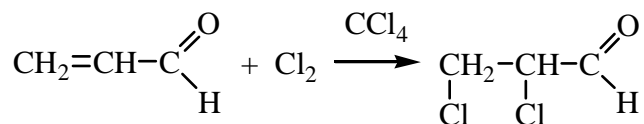


По карбонильной группе присоединяются также CH_3MgI , NH_2OH .

3) **Гидросульфит натрия** присоединяется не только по карбонильной группе, но и по двойной связи:



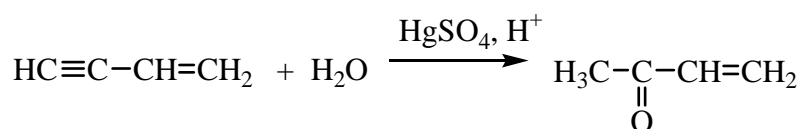
4) **Присоединение галогенов по двойной связи** протекает аналогично алкенам (1,2-присоединение по двойной связи).



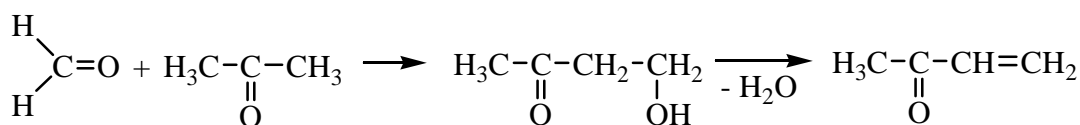
5.2.2. α,β -Ненасыщенные кетоны

Метилвинилкетон – простейший представитель ненасыщенных кетонов. Его получают преимущественно двумя способами:

1. Гидратация винилацетилена.



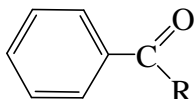
2. Конденсация формальдегида с ацетоном.



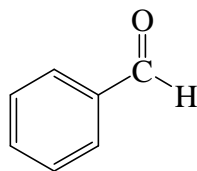
Метилвинилкетон проявляет свойства как кетона, так и алкена. Легко полимеризуется в прозрачную бесцветную стекловидную массу, используемую в производстве пластмасс.

5.3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

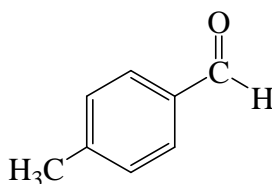
Для ароматических альдегидов и кетонов характерно наличие карбонильной группы $>C=O$, связанной с атомом углерода бензольного ядра.



В рамках тривиальной номенклатуры ароматические альдегиды называют по названиям соответствующих карбоновых кислот:



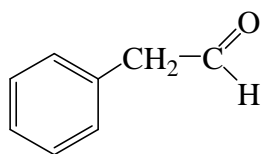
бензойный альдегид
бензальдегид



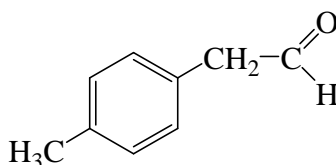
n-толуиловый альдегид

Если карбонильная группа находится в боковой цепи ароматического соединения, то такие альдегиды и кетоны относятся к жирноароматическим.

Для жирноароматических альдегидов за основу берут названия соответствующих альдегидов жирного ряда по радикальной или систематической номенклатуре:

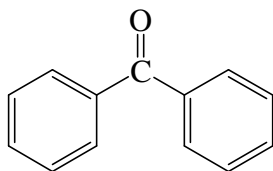


фенилуксусный альдегид
фенилэтаналь

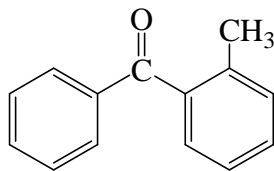


n-толилуксусный альдегид
n-толилэтаналь

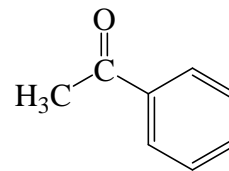
Кетоны ароматического и жирноароматического ряда называют по систематической и рациональной номенклатурам. Используют также тривиальные названия.



дифенилкетон
бензофенон



о-толилфенилкетон

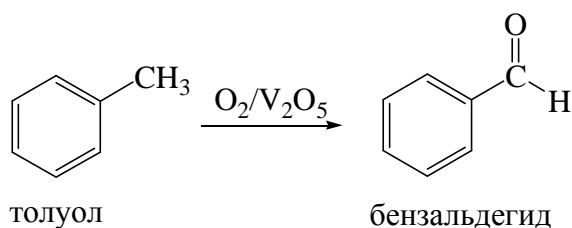


метилфенилкетон
ацетофенон
1-фенилэтанон

5.3.1. Способы получения ароматических альдегидов и кетонов

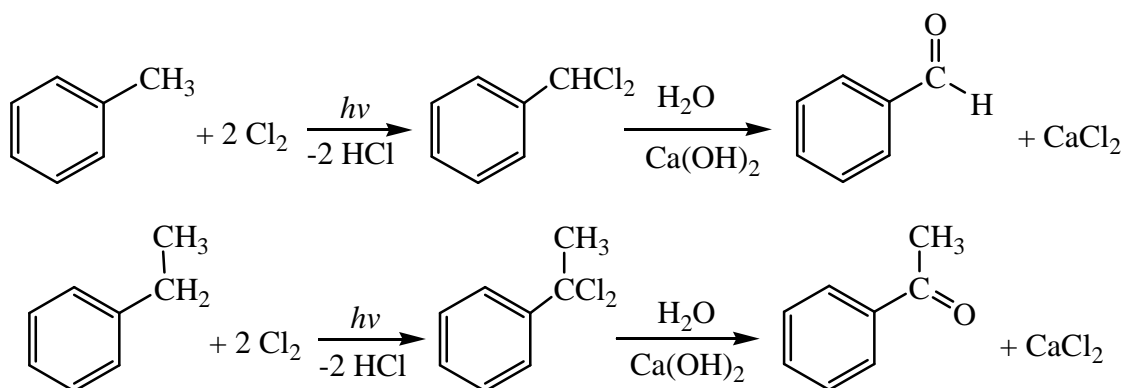
Способы получения альдегидов жирного ряда применимы и для получения ароматических альдегидов и кетонов. Существуют также специальные методы получения ароматических альдегидов и кетонов.

1) Каталитическое окисление боковой цепи



Данный метод имеет промышленное значение.

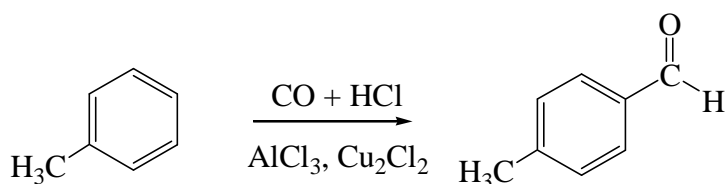
2) Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных



Гидролиз проводят в присутствии гидроксида кальция при температуре 95–100°C.

3) Введение карбонильной группы в ароматическое ядро

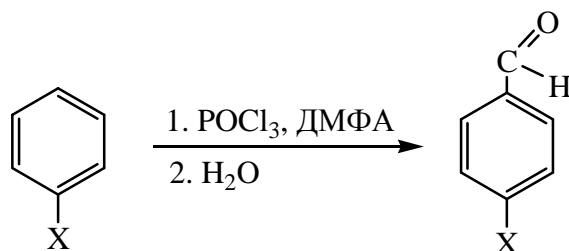
а) реакция Гаттермана – Коха:



Выход альдегидов составляет 50–60%.

б) формилирование по Вильсмейеру-Хааку:

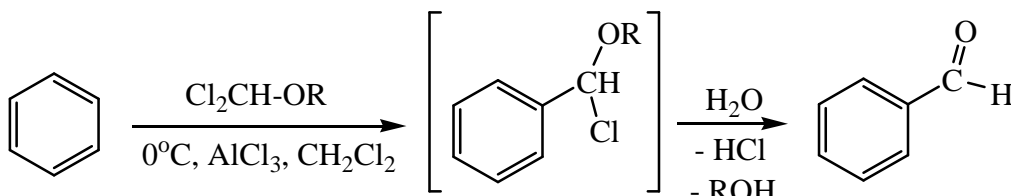
Реакция протекает под действием хлороксида фосфора POCl₃ в присутствии ДМФА или N-метил-N-фенилформамида.



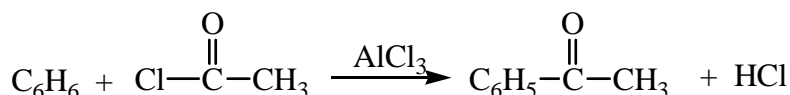
где X – электронодонорный заместитель, например –N(CH₃)₂

в) реакция Фриделя – Крафтса:

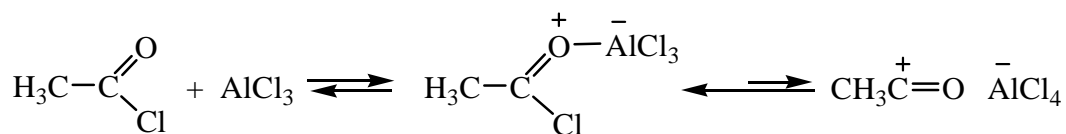
Для получения ароматических альдегидов используют дихлорметилловый эфир в присутствии катализаторов – кислот Льюиса:

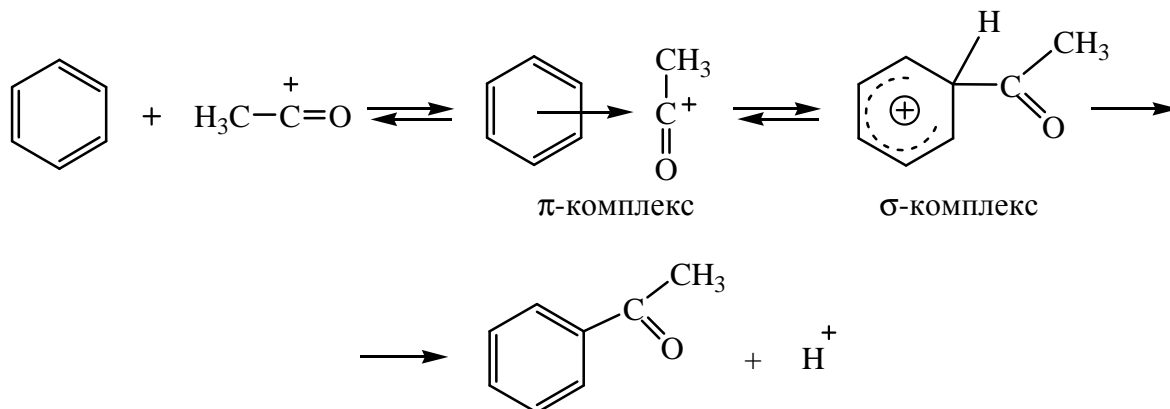


Реакция Фриделя – Крафтса является основным методом получения ароматических кетонов. В качестве ацилирующих агентов могут применяться ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот.



Механизм реакции – электрофильное ароматическое замещение:





5.3.2. Физические свойства

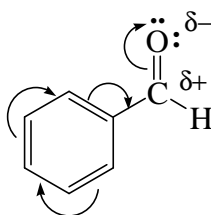
Ароматические альдегиды – нерастворимые в воде высококипящие жидкости или твердые вещества. Бензальдегид обладает запахом горького миндаля.

Ароматические кетоны – жидкости или твердые вещества с приятным цветочным запахом. Не растворимы в воде.

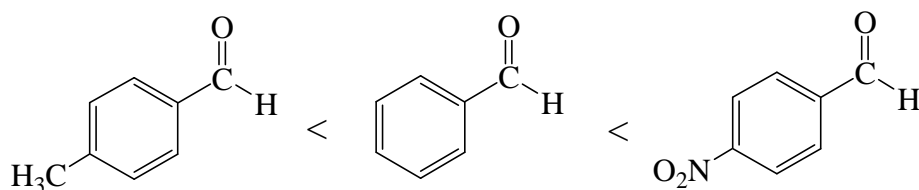
5.3.3. Химические свойства ароматических альдегидов

Ароматические альдегиды вступают в большинство реакций, свойственных альдегидам жирного ряда. Это реакции присоединения по карбонильной группе синильной кислоты (HCN), бисульфита натрия (NaHSO₃), реакции присоединения–отщепления с гидроксиламином (NH₂OH), гидразином (NH₂NH₂) и его производными (например, с фенилгидразином NH₂NHC₆H₅).

Ароматические альдегиды по своей реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения уступают альдегидам жирного ряда. Это связано с эффектом сопряжения карбонильной группы с бензольным кольцом, который снижает положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы:



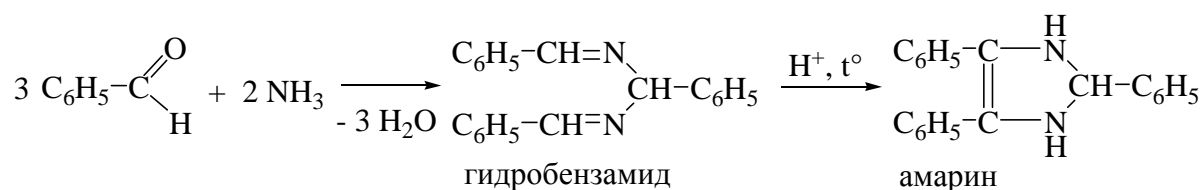
Введение электронодонорных заместителей в ядро снижает реакционную способность ароматических альдегидов, а электроноакцепторных – ее увеличивает.



Ароматические альдегиды не способны к альдольной конденсации, т.к. не имеют атома водорода в α -положении к карбонильной группе.

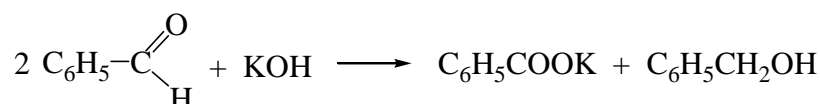
Для ароматических альдегидов возможны такие превращения, которые не характерны для альдегидов жирного ряда.

1) Реакция с аммиаком:



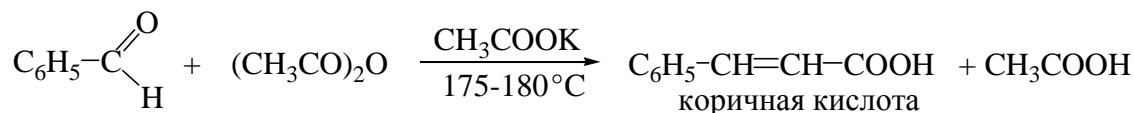
Мольное соотношение альдегида и аммиака 3:2.

2) Реакция Канниццаро:



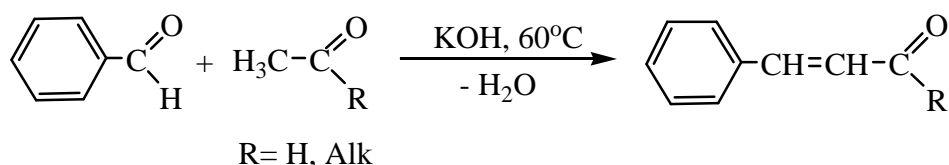
Обычно используют 50%-ный водный или спиртовой раствор гидроксида калия.

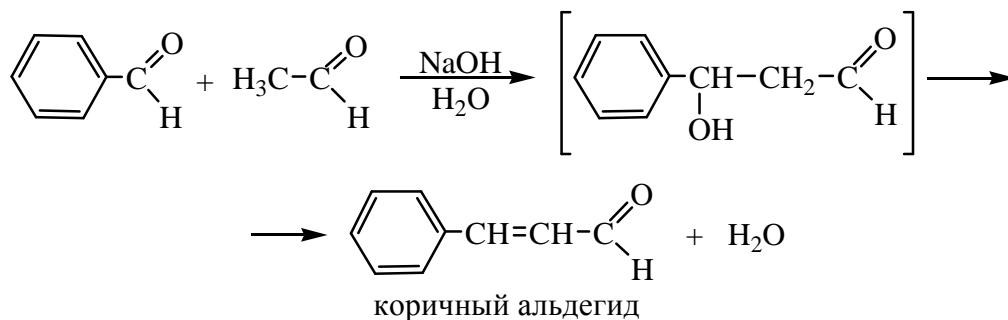
3) Реакция Перкина:



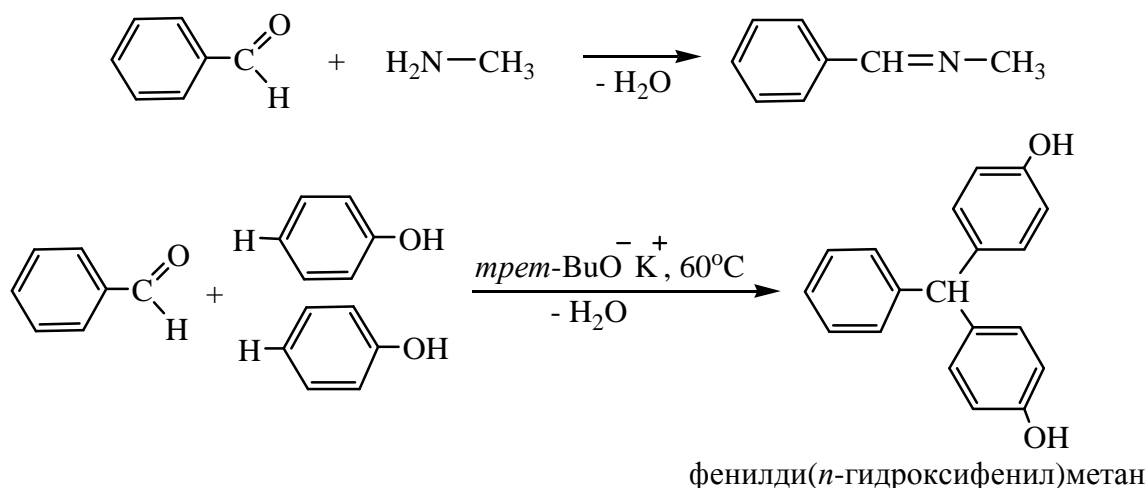
В качестве катализаторов применяются основные реагенты.

4) Реакция конденсации с альдегидами и кетонами



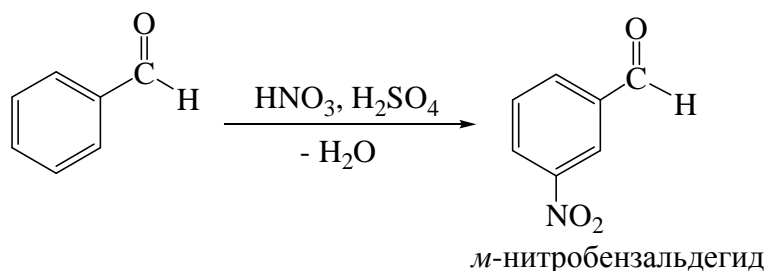


5) Конденсация с аминами и фенолами



6) Реакции электрофильного замещения

Карбонильная группа является электроноакцепторным заместителем, дезактивирует ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения и направляет электрофильный агент в *m*-положение:



7) Окисление альдегидов

Ароматические альдегиды при хранении легко окисляются до кислот. Окисление ускоряется светом и катализаторами – солями переходных металлов, например железа.

Окисление можно предотвратить добавлением ничтожных количеств ингибиторов – фенолов или аминов.

5.3.4. Химические свойства кетонов ароматического ряда

Ароматические кетоны менее реакционноспособны, чем кетоны жирного ряда. Для них не характерна реакция с бисульфитом натрия. С гидроксиламином и производными гидразина, а также магнийорганическими соединениями ароматические кетоны реагируют по обычной схеме.

Жирноароматические кетоны (например, ацетофенон) благодаря подвижности водородных атомов у атома углерода в α -положении легко галогенируются и способны к различным реакциям конденсации (альдольная конденсация, конденсация Кляйзена).

5.3.5. Отдельные представители

Бензальдегид – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, т. кип. 179.5°C . На воздухе он быстро окисляется в бензойную кислоту. Бензальдегид встречается в природе в виде гликозида амигдалина в масле горького миндаля, в косточках вишни, абрикоса, персика и т.д. Амигдалин под действием ферментов дает бензальдегид, синильную кислоту и дисахарид генцибиозу. Бензальдегид в промышленности получают каталитическим окислением толуола. Широко применяется в синтезе красителей, лекарств и душистых веществ.

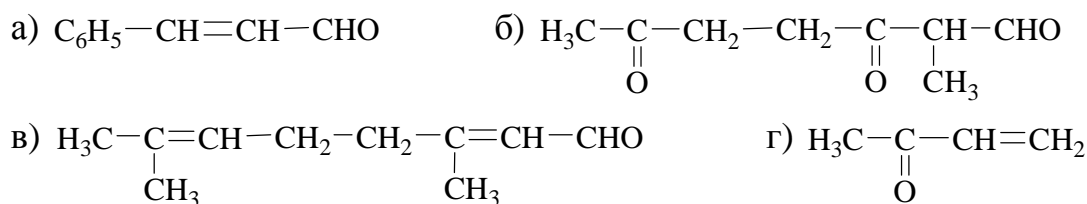
Коричный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CH--CHO}$ – применяется в парфюмерной промышленности.

Ацетофенон – имеет запах цветов черемухи. Встречается в каменноугольной смоле. В промышленности его получают каталитическим окислением этилбензола кислородом воздуха. Применяется в парфюмерии.

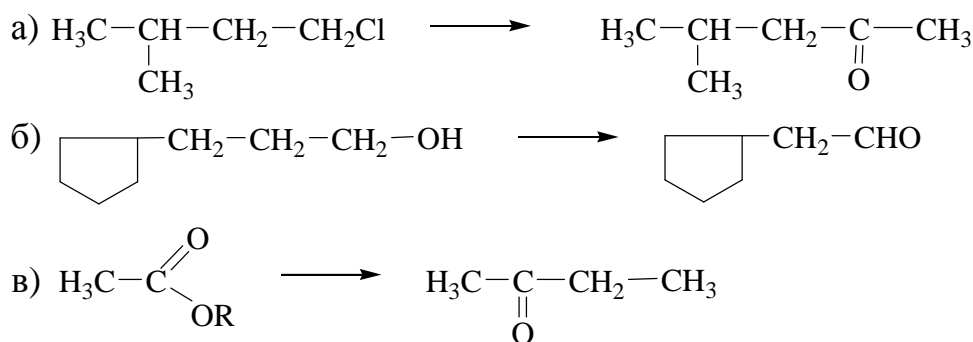
Бензофенон также применяется в парфюмерной промышленности.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

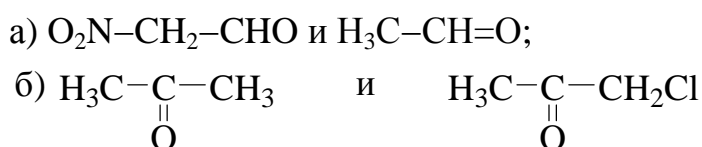
5.1. Назовите следующие соединения:



5.2. Осуществите превращения:



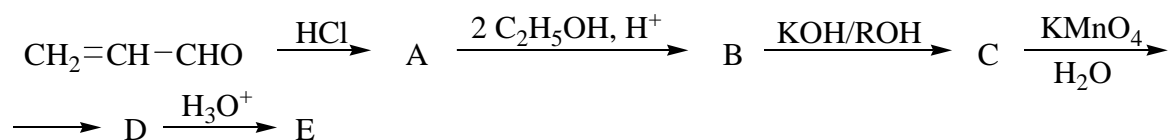
5.3. Объясните, какое из соединений каждой пары будет проявлять большую активность в реакциях нуклеофильного присоединения.



5.4. Какие реакции возможны при взаимодействии циклопентанона со следующими соединениями: а) водная серная кислота; б) NaBH_4 , H_2O ; в) 2,4-динитрофенилгидразин (H_2SO_4); г) 1. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; 2. CH_3I ; д) анилин, нагревание; е) NaCN , водная H_2SO_4 ; ж) CH_3MgI , диэтиловый эфир? Назовите все полученные соединения.

5.5. *Расположите в порядке увеличения скорости реакции с гидразином следующие соединения: метилэтилкетон, формальдегид, пропионовый альдегид, трифторуксусный альдегид. Чем объясняется такое изменение скорости? Напишите формулы и назовите образующиеся в каждом случае соединения.

5.6. *Осуществите превращения:



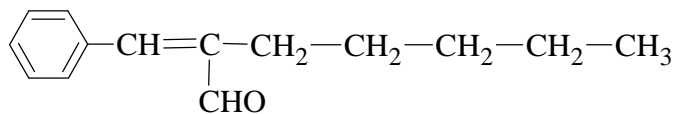
Приведите механизм образования соединения А.

- 5.7. Какие соединения образуются, если метилэтилкетон обработать раствором щелочи (альдольно-кетоновая конденсация)?
- 5.8. Как можно превратить $C_6H_5-CH=CH-CHO$ в:
- а) $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$; б) $C_6H_5-CH=CH-COOH$?
- Назовите все соединения и приведите условия реакций.
- 5.9. Изобразите структуры двух енольных форм бутанона.
- 5.10. Напишите структуры всех возможных альделей, образующихся в реакции пропаналя и 2-метилпропаналя (в смеси) с основанием.
- 5.11. Какие продукты образуются в реакции формальдегида и бензальдегида в присутствии щелочи?
- 5.12. *3-Метил-2,4-пентандион реагирует с бромом в воде, образуя продукт, содержащий только один атом брома. Напишите уравнение этой реакции. Приведите механизм реакции.
- 5.13. Напишите структурные формулы следующих соединений:
- а) *o*-толуиловый альдегид; г) *n*-диметиламинобензальдегид;
б) *n*-хлорбензальдегид; д) ацетофенон;
в) *m*-нитробензальдегид; к) бензофенон.
- 5.14. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ в присутствии хлористого алюминия:
- а) изопропилбензол и ацетилхлорид;
б) хлористый пропионил и этилбензол?
- 5.15. Предложите метод превращения $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ в $C_6H_5CH_2CHO$.
- 5.16. Напишите уравнения реакций *n*-толуилового альдегида со следующими веществами:
- а) гидросульфит натрия; б) синильная кислота;
в) этилмагнийбромид; г) гидроксиламин;
д) фенилгидразин; е) анилин.
- 5.17. Как реагирует и реагирует ли анисовый альдегид (*n*-метоксибензальдегид) со следующими веществами (укажите условия):
- а) водный раствор КОН (конц.); б) ледяная уксусная кислота;
в) уксусный ангидрид; г) анизол;
д) кислород; е) фенилгидразин;

ж) триэтиламин;

з) бутилмагнийхлорид?

5.18. *Душистое вещество «жасмин-альдегид» имеет следующую формулу:



Получите вещество из бензальдегида и назовите его по номенклатуре IUPAC. Какие вещества могут образовываться при его озонировании с последующим гидролизом (восстановительное расщепление)?

5.19. Какие соединения образуются при конденсации бензальдегида со следующими соединениями:

а) уксусный альдегид;

б) динитрил малоновой кислоты;

в) масляный альдегид;

г) циклогексанон;

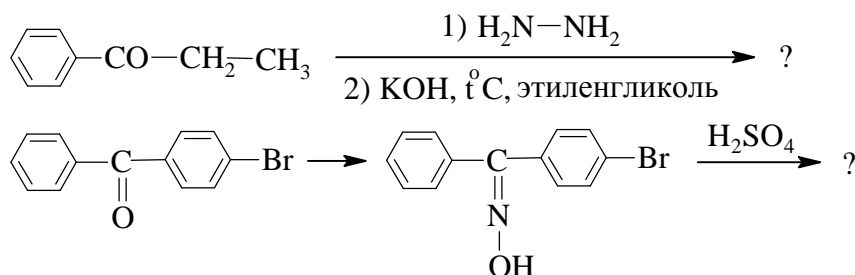
д) метилэтилкетон;

е) анилин?

5.20. *Какова структурная формула вещества состава C_8H_8O , если оно дает производные с гидросиламином и фенилгидразином, вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении хромовой смесью превращается в терефталевую кислоту (1,4-бензолдикарбоновую кислоту)?

5.21. *Определите строение вещества C_8H_8O , которое дает производные с гидросиламином и фенилгидразином, а при действии йода и щелочи образует йодоформ и бензойную кислоту.

5.22. *Из бензола получите ароматические кетоны и допишите реакции:



5.23. Расположите карбонильные соединения в порядке уменьшения их способности вступать в реакции нуклеофильного присоединения. Объясните причины наблюдаемой закономерности. Для со-

единения (а) приведите механизм его взаимодействия с HCN в условиях основного катализа.

- а) бензальдегид;
- б) 4-нитробензальдегид;
- в) 4-метоксибензальдегид.

5.24. Какие карбонильные соединения и почему могут вступать в реакцию альдольной конденсации? Укажите условия протекания реакции.

- а) бутаналь или *n*-хлорбензальдегид;
- б) фенилуксусный альдегид или бензальдегид;
- в) *n*-нитробензальдегид или изопропилуксусный альдегид.

5.25. Какие альдегиды могут вступать в реакцию Канниццаро? В каком случае реакцию называют перекрестной реакцией Канниццаро? Объясните, почему в перекрестной реакции Канниццаро с участием формальдегида последний всегда более активен. Какие продукты образуются, если в реакции участвуют следующие соединения:

- а) 4-хлорбензальдегид;
- б) смесь формальдегида и триметилуксусного альдегида?

Приведите уравнения реакций.

5.26. Осуществите следующие превращения, используя необходимые органические и неорганические реагенты.

- а) фенилуксусный альдегид → метилфенилкетон;
- б) бензол → *o*-метилбензиловый спирт;
- в) толуол → *n*-нитробензальдегид;
- г) бензальдегид → 3-бромбензилбромид.

6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием функциональной *карбоксильной группы* –COOH. По числу этих групп в молекуле различают *одно-, двух- и многоосновные кислоты*. Органические кислоты могут быть *предельными (насыщенными)* – карбоксил связан с алкилом, *непредельными (ненасыщенными)* –

карбоксил связан с радикалом непредельного углеводорода и ароматическими – карбоксил связан с бензольным кольцом.

6.1. ОДНООСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n}O_2$ или $C_nH_{2n+1}COOH$. Изомерия связана с изомерией углеродного скелета.

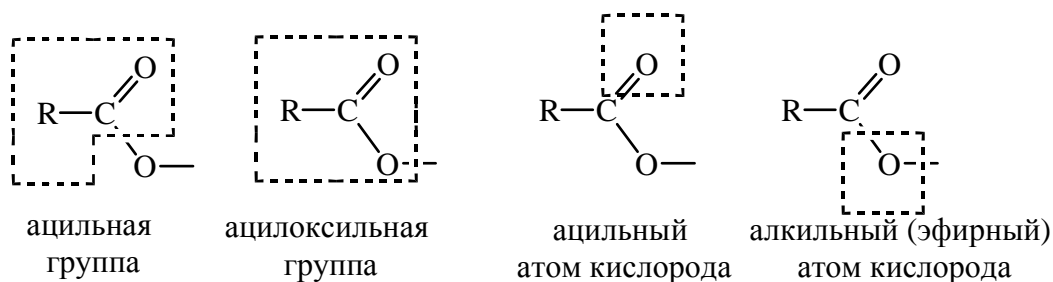
Кислоты C_1 - C_3 не имеют изомеров, по мере возрастания длины углеродной цепи число изомеров увеличивается.

По системе IUPAC карбоновые кислоты называют, выбирая за основу наиболее длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и добавляя окончание **-овая кислота**; углеродному атому карбоксильной группы приписывается номер 1.

Для многих карбоновых кислот сохранились их тривиальные названия (муравьиная, уксусная, масляная); положение заместителей можно обозначать буквами греческого алфавита или числами:



Остатки карбоновых кислот имеют следующие названия:



Кислотные остатки $RCO-$ (*ацилы*) имеют следующие названия:

метаноил	<i>формил</i>	$HCO-$
этанойл	<i>ацетил</i>	CH_3CO-
пропаноил	<i>пропионил</i>	CH_3CH_2CO-

бутаноил

бутирил

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$

пентаноил

валероил

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$

Карбоксилат-анионы имеют следующие названия:

HCOO^- – формиат (метаноат)

CH_3COO^- – ацетат (этанат)

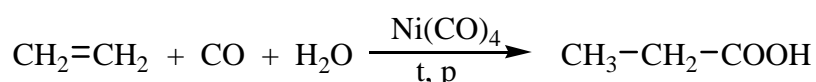
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ – пропионат (пропаноат)

6.1.1. Промышленные способы получения карбоновых кислот

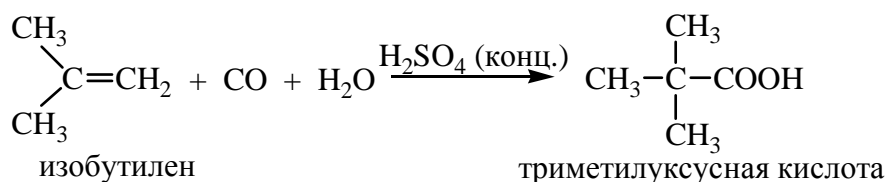
1) Окисление углеводородов. Существует два способа: окисление низших алканов $\text{C}_4\text{-C}_8$ преимущественно до уксусной кислоты и окисление твердого парафина с образованием синтетических жирных кислот (СЖК) с прямой цепью углеродных атомов $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, являющихся сырьем для синтеза ПАВ (поверхностно-активных веществ).

Процесс протекает в жидкой фазе при нагревании или в присутствии катализаторов. При окислении алканов происходит деструкция по связям между вторичными углеродными атомами, поэтому из *n*-бутана образуется главным образом уксусная кислота, а в качестве побочных продуктов – метилэтилкетон и этилацетат.

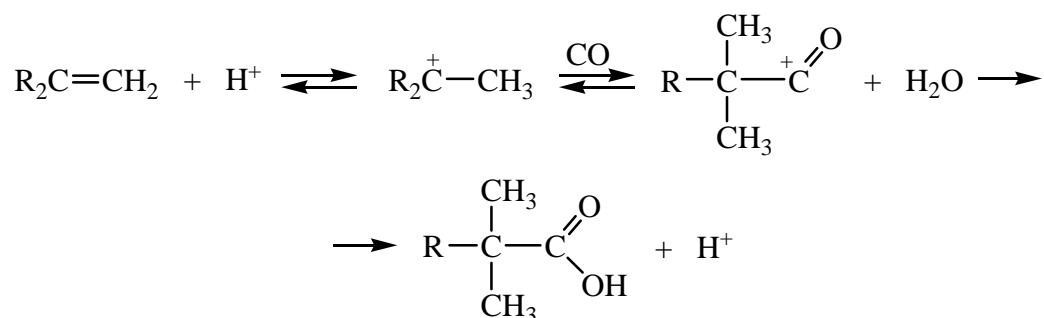
2) Синтезы на основе оксида углерода (II). Карбоновые кислоты получают на основе оксида углерода реакцией карбонилирования:



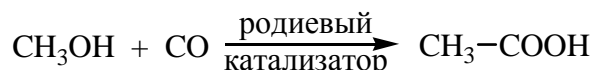
Присоединение по двойной связи при кислотном катализе всегда протекает по правилу Марковникова, вследствие этого только из этилена получается неразветвленная кислота, а из его гомологов – α -метилзамещенные кислоты. Особый интерес данный метод представляет для синтеза кислот с третичным радикалом (неокислот) из разветвленных олефинов (*реакция Коха-Хаафа*):



Механизм реакции состоит в предварительном протонировании алкена кислотой с образованием карбокатиона, его взаимодействия с СО с генерированием *ацилий-катиона* и реакции последнего с водой с образованием карбоновой кислоты:



Карбонилирование спиртов катализируется комплексами металлов (Ni, Co, Fe, Pd). Процесс реализован в промышленности при получении уксусной кислоты из метанола.



Кислоты также получают окислением альдегидов.

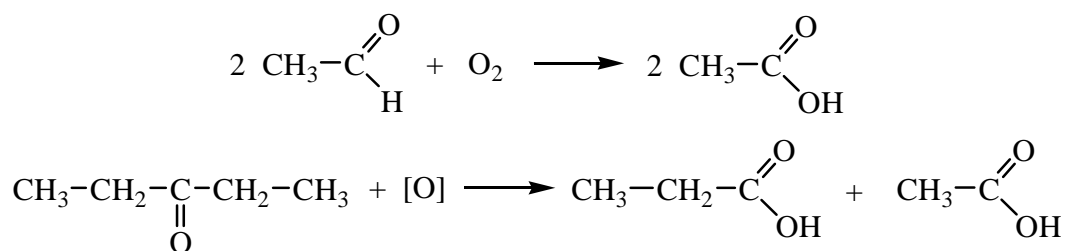
6.1.2. Лабораторные способы получения карбоновых кислот

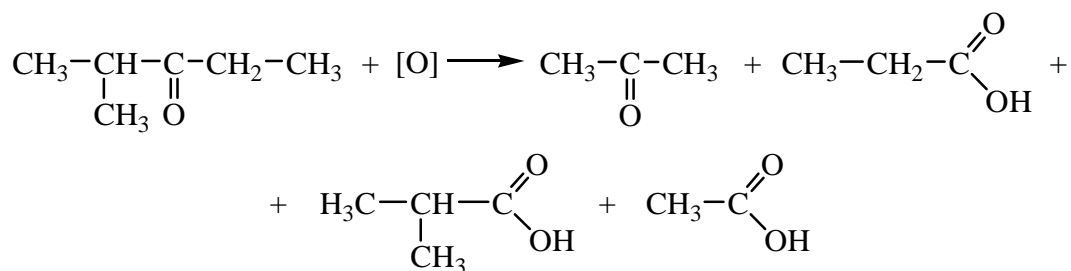
1) *Окисление алканов.*

2) *Окисление алкенов.*

3) *Окисление первичных спиртов.*

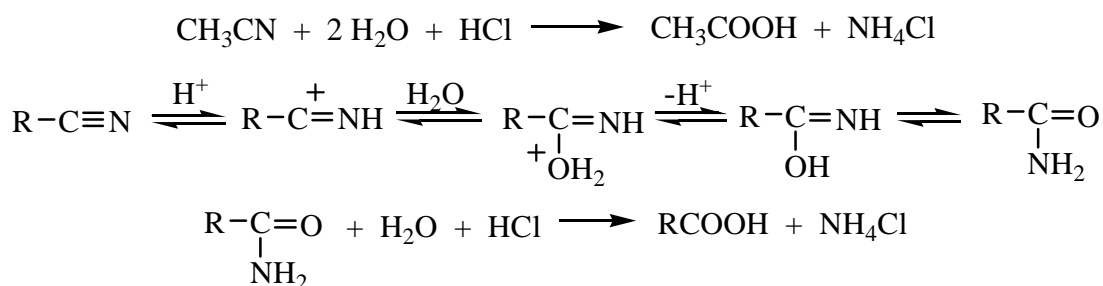
4) *Окисление альдегидов и кетонов.* Альдегиды окисляются значительно легче, чем кетоны. Кроме того, окисление альдегидов приводит к образованию кислот с тем же числом углеродных атомов, в то время как окисление кетонов протекает с разрывом углерод-углеродных связей (могут образовываться карбоновые кислоты, кетоны, CO_2):



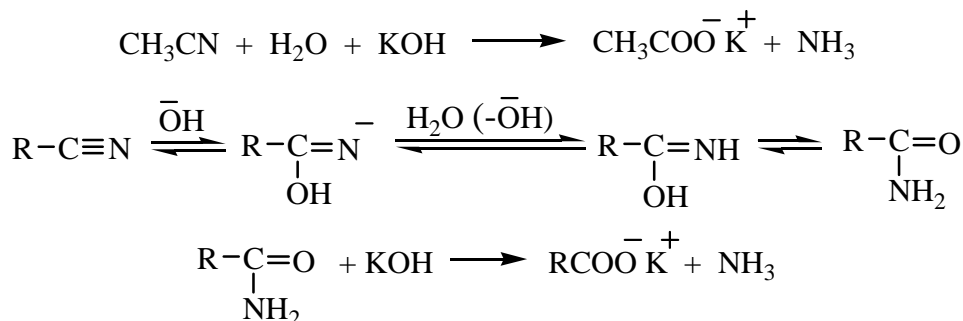


Окислителями служат перманганат или бихромат калия. Окисление кетонов требует более жестких условий, чем альдегидов.

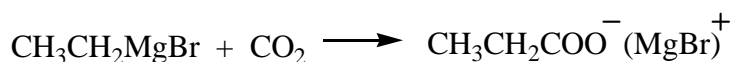
5) Гидролиз нитрилов. Нитрилы получают взаимодействием галогеналканов с цианистым калием. Гидролиз проводят под действием водных растворов кислот или щелочей. В кислой среде азот выделяется в виде соли аммония:



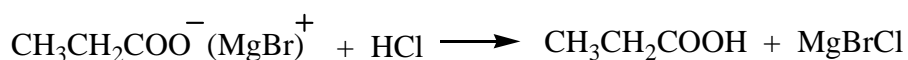
в щелочной – в виде аммиака, кислота же получается в виде соли:



6) Синтез Гриньяра. При взаимодействии магниорганических соединений с диоксидом углерода образуются соли карбоновых кислот:



Под действием сильной кислоты (обычно HCl) соль превращается в кислоту:



7) Гидролиз жиров

Жиры – сложные эфиры карбоновых кислот и глицерина (триглицериды). Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров, имеют углеродную цепь от 3 до 18 углеродных атомов.

Кипячение жиров или масел с водными растворами щелочей (NaOH, KOH) приводит к получению солей карбоновых кислот и глицерина.

Эта операция называется омылением, так как соли карбоновых кислот используют для изготовления мыла.

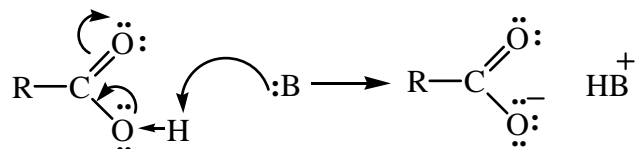
8) Гидролиз производных карбоновых кислот.

6.1.3. Физические свойства

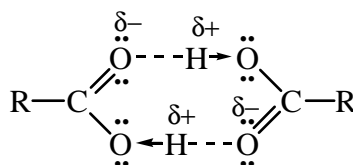
Низшие кислоты с числом атомов углерода до трёх – легколетучие бесцветные жидкости с характерным острым запахом, смешиваются с водой в любых соотношениях. Большинство кислот C_4-C_9 – маслянистые жидкости с неприятным запахом. Растворимость в воде сильно уменьшается с ростом молярной массы. Кислоты от C_{10} и выше – твердые вещества, нерастворимые в воде. Плотности муравьиной и уксусной кислот больше единицы, остальных – меньше единицы. Температура кипения возрастает с увеличением молярной массы, при одном и том же числе углеродных атомов кислоты нормального строения кипят выше, чем кислоты с разветвленным углеродным скелетом. Сравнение температур кипения кислот и спиртов с одинаковым числом углеродных атомов показывает, что кислоты кипят при значительно более высоких температурах, чем спирты. Это свидетельствует о более высокой ассоциации молекул кислот по сравнению со спиртами за счет образования водородных связей.

Карбоновые кислоты, как и спирты, способны образовывать водородные связи. Если акцептором является достаточно сильное основание, образование водородной связи предшествует полному переносу протона к основанию. По Бренстеду, соединение,

являющееся донором протона, считают «кислотой». Будет ли данное соединение «донором протона» («кислотой»), зависит от природы «акцептора протона» («основания»). Чем сильнее основание, тем больше вероятность того, что данное соединение будет вести себя по отношению к нему как кислота:



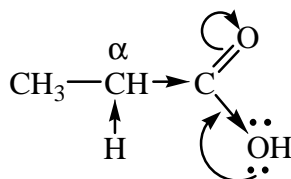
Межмолекулярные водородные связи, возникающие между молекулами карбоновых кислот, настолько прочны, что даже в газообразном состоянии значительная часть молекул существует в виде димеров:



С ростом углеводородной цепи способность кислот к образованию водородных связей уменьшается.

6.1.4. Химические свойства карбоновых кислот

Группы C=O и O–H, составляющие карбоксильную группу, взаимно влияют друг на друга и проявляют иные свойства, чем в карбонильных соединениях и спиртах.

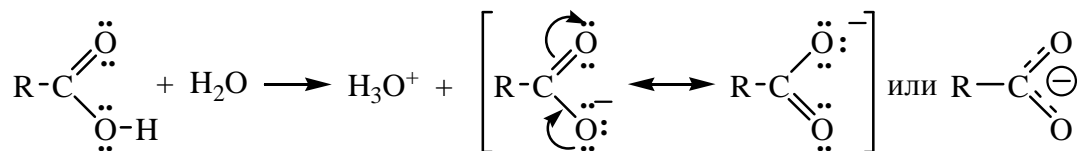


Карбоновые кислоты имеют три реакционных центра, в соответствии с этим все реакции карбоновых кислот можно разделить на три типа:

- протекающие с разрывом связи O–H
- протекающие с разрывом связи C–O
- протекающие с разрывом α-связи C–H

1) Диссоциация карбоновых кислот

Карбоновые кислоты обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты, из-за стабилизации карбоксилат-аниона, вызванной делокализацией π -электронов. Другими словами, карбоксилат-ион стабилизирован вследствие резонанса:



Кислотность выражают количественно через константу диссоциации K_a или через $\text{p}K_a$. Константы диссоциации большинства карбоновых кислот составляют около 10^{-5} (например, для уксусной кислоты $1.8 \cdot 10^{-5}$), что свидетельствует о высокой концентрации неионизированной формы кислоты. Поэтому большая часть карбоновых кислот относится к слабым кислотам. Кислотность больше для тех кислот, в молекуле которых имеется заместитель, стабилизирующий карбоксилат-анион. Электроноакцепторные заместители в молекуле карбоновой кислоты, оттягивающие электроны от карбоксильной группы, стабилизируют карбоксилат-ион и облегчают его образование, т.е. увеличивают силу кислоты. Электронодонорные заместители оказывают противоположное действие (Табл. 7).

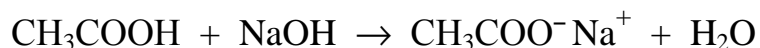


Таблица 7

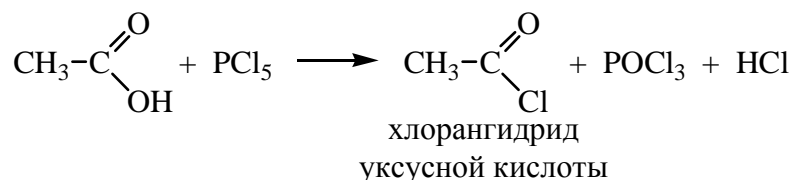
Влияние заместителей на кислотность

Кислота	$\text{p}K_a$
CH_3COOH	4.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.9
ClCH_2COOH	2.9
Cl_2CHCOOH	1.3
Cl_3CCOOH	0.7
FCH_2COOH	2.6
F_3CCOOH	0.2

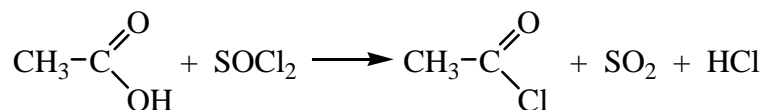
2) Образование солей. Органические кислоты образуют соли с металлами, их оксидами, карбонатами, гидрокарбонатами и щелочами, например:



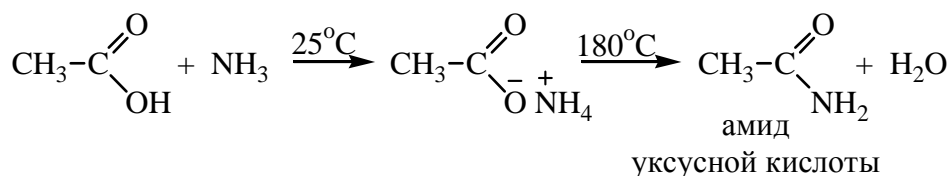
3) Образование галогенангидридов. Под действием галогенидов фосфора (PCl_5 , PCl_3 , PBr_3) карбоновые кислоты образуют галогенангидриды (гидроксил замещается на галоген):



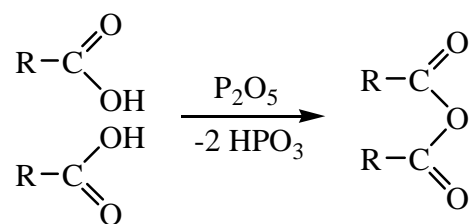
Хлорангидриды могут также быть получены действием на карбоновые кислоты тионилхлорида:



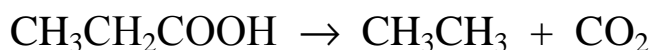
4) Реакция с аммиаком. При комнатной температуре карбоновые кислоты образуют с аммиаком аммонийные соли, которые при нагревании превращаются в амиды карбоновых кислот:



5) Образование ангидридов кислот

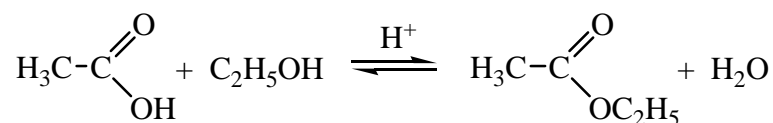


6) Декарбоксилирование. Карбоновые кислоты способны отщеплять диоксид углерода. Как правило, при этом образуется углеводород. Алифатические карбоновые кислоты декарбоксилируются в присутствии различных катализаторов, содержащих медь (например, Cu / хинолин).



К реакциям декарбоксилирования относится и *синтез Кольбе*.

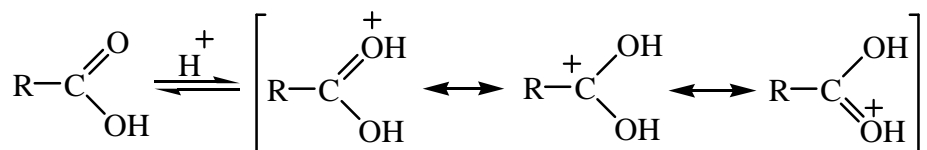
7) Реакция этерификации. В присутствии сильной кислоты (например, серной) карбоновые кислоты образуют со спиртами сложные эфиры:



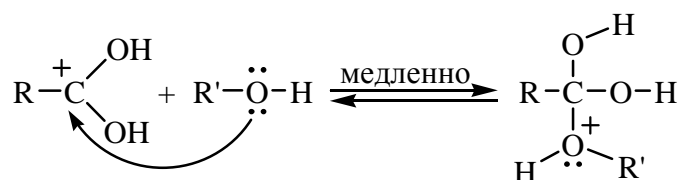
Реакция является обратимой. Чтобы сместить равновесие в сторону образования продукта, используют большой избыток спирта или кислоты, либо удаляют воду по мере ее образования, либо удаляют из реакционной массы сложный эфир, если он кипит ниже 100°C.

Механизм этерификации представляет собой реакцию присоединения-отщепления (*нуклеофильное ацильное замещение*), его можно представить в виде следующих стадий:

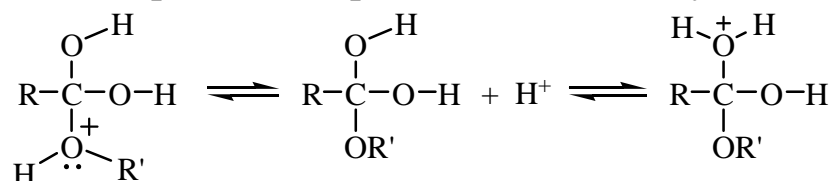
Стадия 1. Протонирование карбоновой кислоты



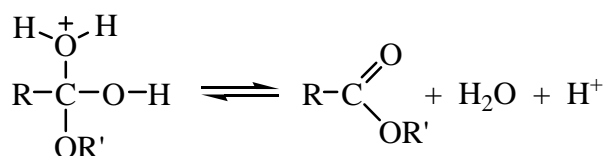
Стадия 2. Нуклеофильная атака молекулой спирта положительно заряженного атома углерода



Стадия 3. Изомеризация образовавшегося аддукта

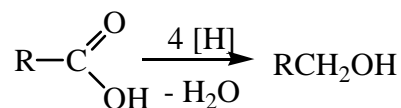


Стадия 4. Отщепление воды и депротонирование продукта реакции

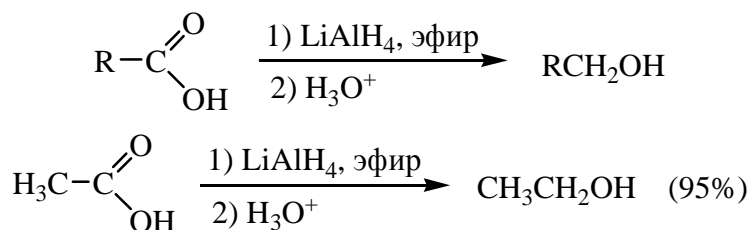


8) Восстановление кислот (реакции по карбонильной группе)

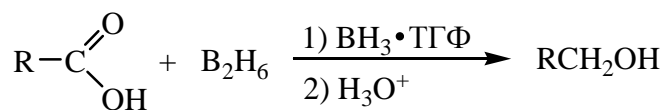
Высшие карбоновые кислоты более доступны, чем соответствующие спирты. Поэтому их восстановление до спиртов имеет важное промышленное значение. Общая схема реакции:



Карбоновые кислоты можно восстановить только с помощью очень сильных восстановителей. Поэтому при восстановлении кислот никогда не получают альдегиды, а только первичные спирты.



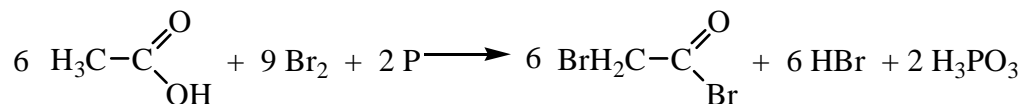
Можно использовать диборан B_2H_6 , который в растворе ТГФ образует с ним комплекс $\text{H}_3\text{B}^- - \text{O}^+ \text{C}_4\text{H}_8$



9) Реакции по α -углеродному атому.

Атомы водорода в α -положении относительно карбоксильной группы обладают повышенной подвижностью и склонны вступать в различные реакции замещения.

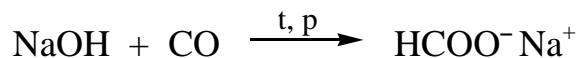
Реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского заключается в замещении α -водородного атома на галоген (хлор или бром) в присутствии фосфора:



В качестве продукта получают галогенангидрид α -галогензамещенной карбоновой кислоты. При использовании каталитических количеств фосфора образуется сама α -галогензамещенная кислота.

6.1.5. Отдельные представители

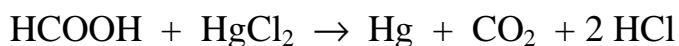
Муравьиная кислота. Получают из ее натриевой соли (формиата), которая образуется при пропускании оксида углерода через 15–30% раствор щелочи:



Муравьиная кислота применяется для приготовления катализаторов, в медицине и в ряде синтезов. Из ее производных наибольшее значение имеет *N,N*-диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Он является селективным растворителем при выделении ацетилена из газовых смесей и при абсорбции HCl , SO_2 , CO_2 и некоторых других газов.

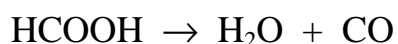
Муравьиная кислота обладает многими химическими свойствами карбоновых кислот, но ей присущи и некоторые специфические особенности:

1) является хорошим восстановителем (легко окисляется):



Восстановительные свойства муравьиной кислоты объясняются тем, что она является и кислотой, и альдегидом, что видно из ее формулы.

2) при нагревании с концентрированной H_2SO_4 распадается с образованием воды и CO :



3) Формиаты щелочных металлов при плавлении распадаются с образованием солей щавелевой кислоты (*оксалаты*):



Уксусная кислота. Широко применяется для получения сложных эфиров, уксусного ангидрида, винилацетата, а также в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ. Большое практическое значение имеют и соли уксусной кислоты (натрия, алюминия, хрома, железа, меди, свинца и др.). В промышленности уксусная кислота получается несколькими способами:

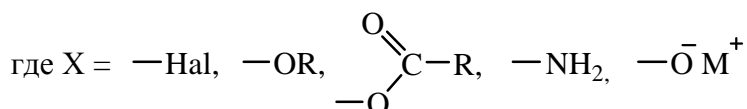
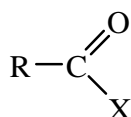
1) окисление алканов,

- 2) окисление этанола,
- 3) гидратация ацетилена и окисление получаемого ацетальдегида,
- 4) уксуснокислородное брожение сахаросодержащих растворов.

Высшие жирные кислоты. Встречаются в природе в свободном состоянии и в составе жиров. Низшие члены ряда ($C_4 - C_{10}$) входят в состав липидов молока. Кислоты с длиной цепи $C_8 - C_{14}$ содержатся в маслах некоторых семян. Наиболее распространены в природе *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты.

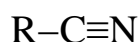
6.2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При взаимодействии карбоновых кислот с нуклеофилами образуются соединения общей формулы



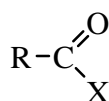
Это функциональные производные карбоновых кислот, общим структурным элементом которых является ацильная группа $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$.

К функциональным производным карбоновых кислот также относятся нитрилы:



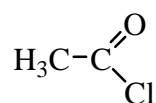
6.2.1. Галогенангидриды карбоновых кислот

Производные карбоновых кислот, в которых гидроксигруппа у ацильного фрагмента замещена на галоген, называют *галогенангидридами карбоновых кислот (ацилгалогенидами)*. Их общая формула

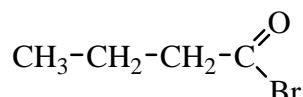


где $X = F, Cl, Br, I$

По IUPAC галогенангидриды называют, добавляя к названию соответствующего углеводорода окончание **"-оилгалогенид"** ("оилхлорид", "оилбромид" и т. д.)



хлорангидрид уксусной кислоты
ацетилхлорид
этанойлхлорид (по IUPAC)

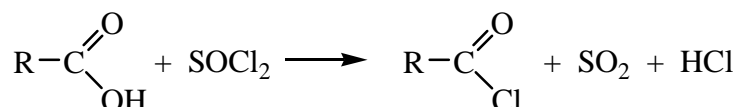


бромангидрид масляной кислоты
бромистый бутирил
бутаноилбромид (по IUPAC)

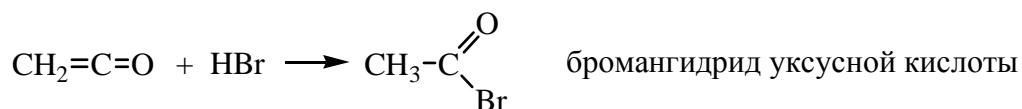
1) Способы получения

Галогенангидриды карбоновых кислот можно получать следующими способами:

а) из карбоновых кислот действием PCl_5 , PCl_3 , PBr_3 , SOCl_2



б) присоединением HX к кетенам

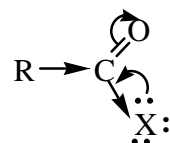


2) Физические свойства

Галогенангидриды карбоновых кислот – высокополярные соединения. Они имеют довольно высокие температуры кипения и плавления. Галогенангидриды – соединения с резким, раздражающим запахом, что связано с их гидролизом с образованием галогеноводорода HX и карбоновой кислоты.

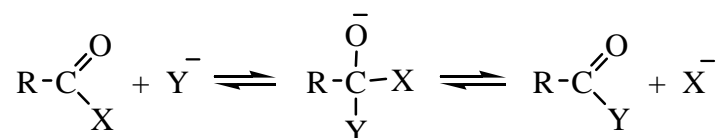
3) Химические свойства

На атоме углерода ацильной группы сосредоточен довольно высокий положительный заряд, обусловленный акцепторным влиянием атома галогена:



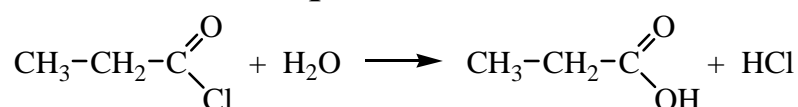
Из строения галогенангидридов следует, что галоген чрезвычайно подвижен в этих соединениях. В связи с этим

галогенангидриды легко вступают в реакции с нуклеофильными реагентами по следующей схеме:



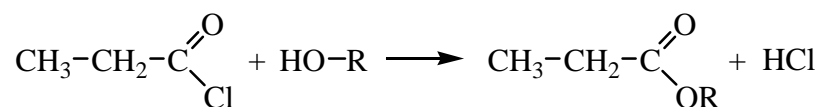
Галогенангидриды являются сильными ацилирующими агентами, т.е. с их помощью можно вводить в молекулы органических соединений ацильные группы $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$, замещая атом водорода в спиртах, аминах или ароматических углеводородах.

а) Гидролиз галогенангидридов:

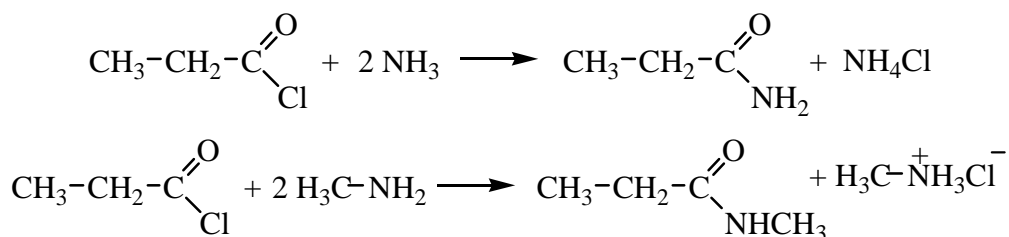


Ацилгалогениды гидролизуются водой без применения специальных катализаторов и образуют карбоновые кислоты.

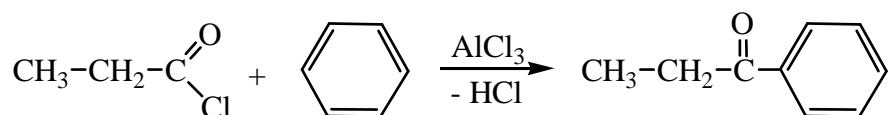
б) Ацилирование спиртов (О-ацилирование, алкоголиз):



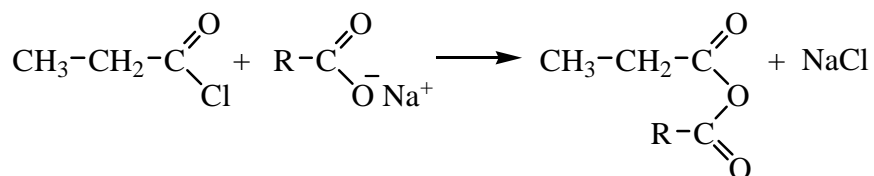
в) Ацилирование аминов и их производных (N-ацилирование, аммонолиз) приводит к образованию незамещенных и N-замещенных амидов:



г) Ацилирование ароматических соединений (С-ацилирование, реакция Фриделя-Крафтса):

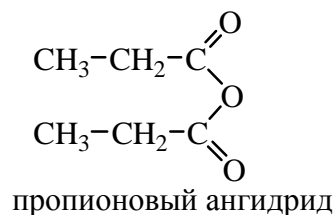
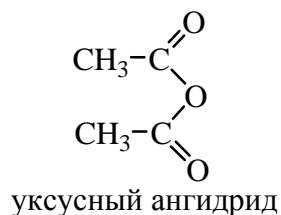


д) Реакция с солями карбоновых кислот приводит к образованию ангидридов, в том числе смешанных:



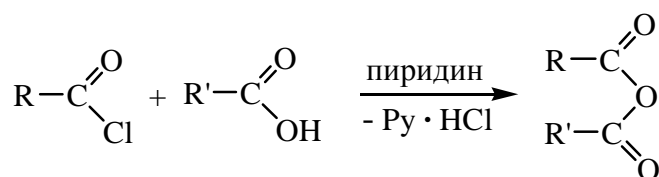
6.2.2. Ангидриды карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот называют согласно названиям соответствующих карбоновых кислот.

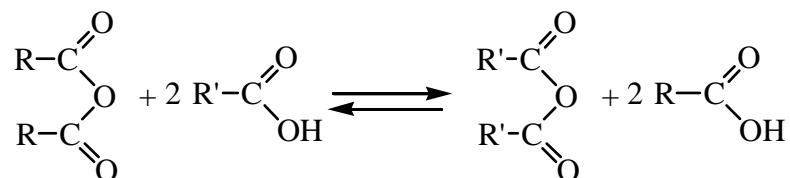


1) Способы получения

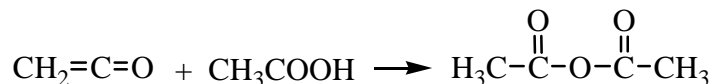
а) Ацилирование карбоновых кислот и их солей ацилгалогенидами.



б) Ацилирование карбоновых кислот ангидридами.



в) Взаимодействие карбоновых кислот с кетенами.

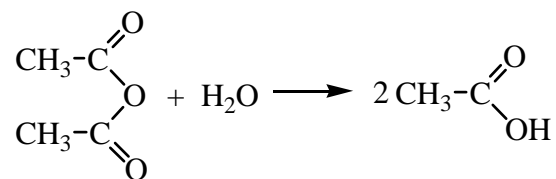


2) Физические свойства

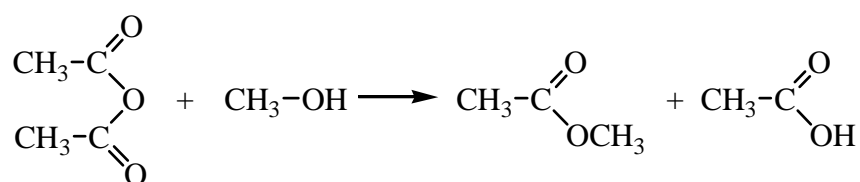
Ангидриды низших кислот (начиная с уксусной) – жидкости с резким запахом. Уксусный ангидрид имеет т. кип. 140°C, является одним из продуктов промышленного органического синтеза и широко используется в промышленности для ацилирования целлюлозы и аминов.

3) Химические свойства

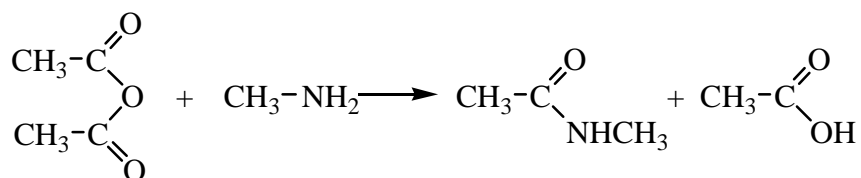
а) **Гидролиз ангидридов карбоновых кислот** протекает легко в присутствии кислот, медленнее – в отсутствии катализатора.



б) **Ацилирование спиртов** протекает в присутствии кислотных или основных катализаторов. Как ацилирующие агенты ангидриды менее реакционноспособны, чем соответствующие галогенангидриды.

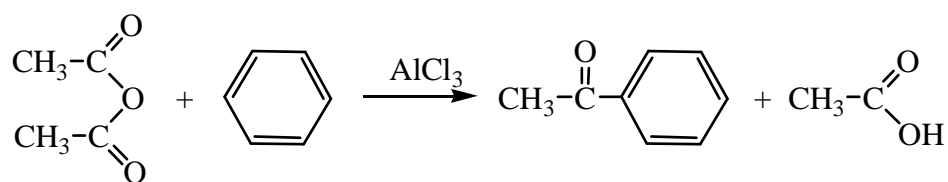


в) **Ацилирование аминов и аммиака** не требует применения катализаторов.



г) Ацилирование ароматических соединений

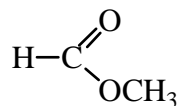
Ангидриды широко используют для ацилирования ароматических соединений в присутствии кислот Льюиса.



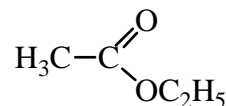
6.2.3. Сложные эфиры

Продукты замещения гидроксигруппы в карбоновых кислотах на алкоксигруппу RO– называют **сложными эфирами карбоновых кислот**.

Сложные эфиры в большинстве своем называют по тем кислотам и спиртам, остатки которых участвуют в их образовании. По систематической номенклатуре сложные эфиры называют, прибавляя в качестве приставки название спиртового радикала к названию кислоты, в котором окончание "-овая кислота" заменяется на **"-оат"**.



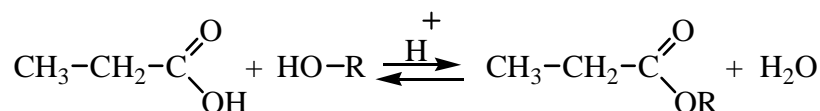
метилвый эфир муравьиной кислоты
метилформиат
метилметаноат



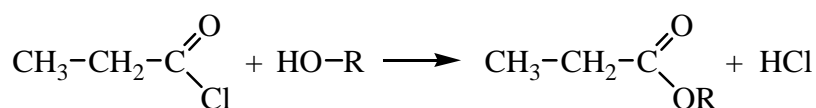
этиловый эфир уксусной кислоты
этилацетат
этилэтановат

1) Способы получения

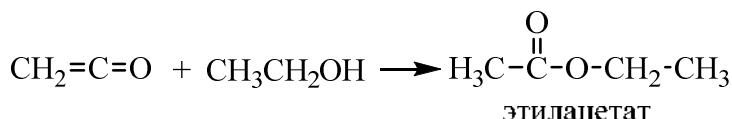
а) Этерификация карбоновых кислот спиртами в присутствии кислотных катализаторов.



б) Ацилирование спиртов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот



в) Взаимодействие спиртов с кетенами

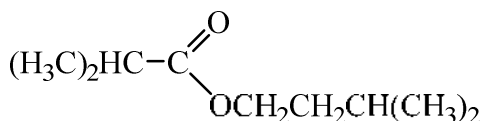


2) Физические свойства

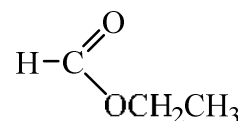
Сложные эфиры низших спиртов и кислот – жидкости с приятным фруктовым запахом. Используются для ароматизации напитков, в качестве растворителей лаков и красок.



грушевая эссенция
(изоамилацетат)



ананасовая эссенция
(изоамилизопропионат)

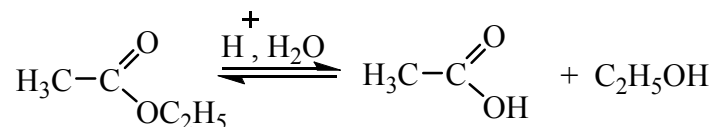


ромовая эссенция
(этилформиат)

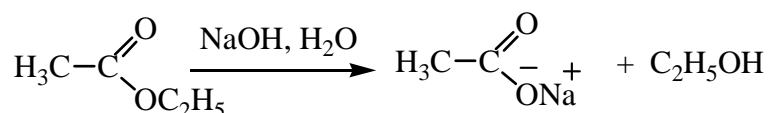
3) Химические свойства

а) Гидролиз сложных эфиров

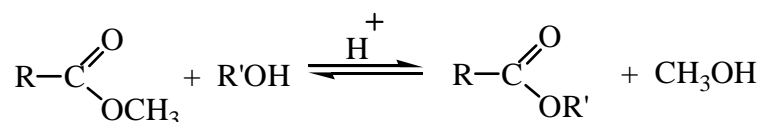
Сложные эфиры легко гидролизуются в присутствии сильных кислот или оснований. Гидролиз протекает как реакция, обратная реакции этерификации.



В щелочной среде реакция гидролиза необратима.

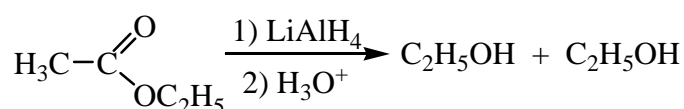


б) Переэтерификация – превращение одного сложного эфира в другой под действием соответствующего спирта в присутствии катализатора (кислотного или основного).

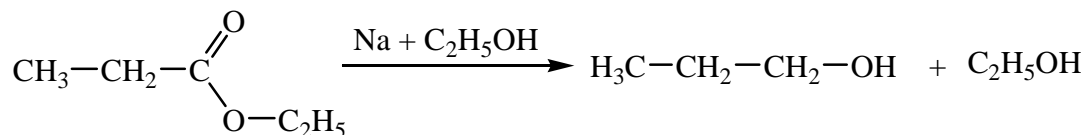


в) Восстановление сложных эфиров

Сложные эфиры восстанавливаются с разрывом связи между карбонильным атомом углерода и кислородом алкоксигруппы.

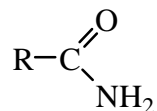


Восстановление можно проводить под действием натрия в этаноле.



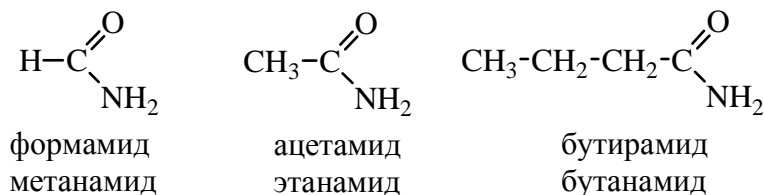
6.2.4. Амиды

Это производные карбоновых кислот, в которых гидроксил в карбоксильной группе замещен на аминогруппу. Общая формула этих соединений:



Незамещенные у атома азота амиды называются первичными; моно- и дизамещенные RCONHR' и $\text{RCONR}'\text{R}''$ (R' и R'' – заместители) – соответственно вторичными и третичными амидами.

Амиды можно называть по названию ацилов. По систематической номенклатуре к названию соответствующего углеводорода добавляется окончание **-амид**:

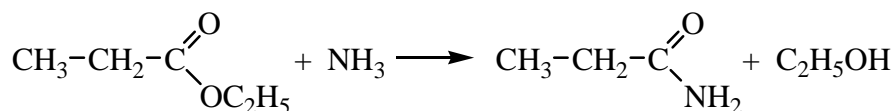


1) Способы получения

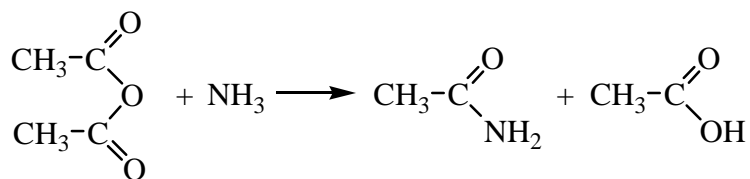
Методы получения амидов мы рассмотрели при изучении химических свойств карбоновых кислот и их галогенангидридов.

Кроме указанных методов, амиды могут быть получены из сложных эфиров, ангидридов и нитрилов.

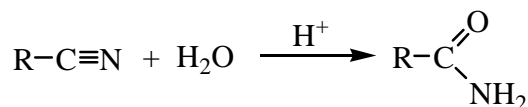
а) Ацилирование аммиака сложными эфирами:



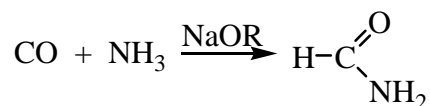
б) Ацилирование аммиака ангидридами кислот:



в) Гидролиз нитрилов:



г) Промышленный способ получения формамида:

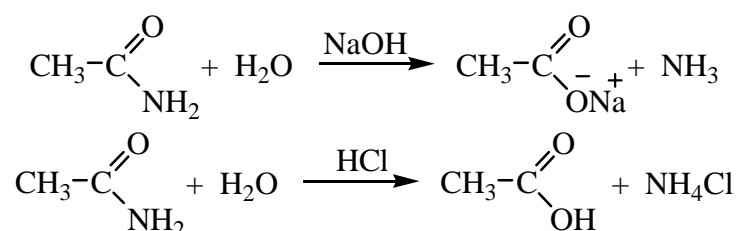


2) Физические свойства

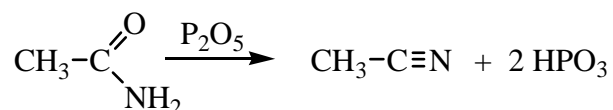
Простейший амид – формамид – жидкость при обычных условиях, остальные первичные амиды – твердые вещества. Амиды имеют самые высокие температуры плавления из всех производных карбоновых кислот, что связано с образованием сильных межмолекулярных водородных связей.

3) Химические свойства

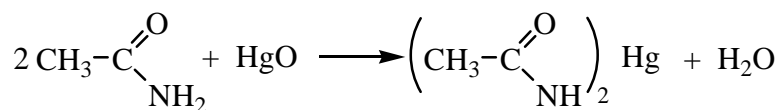
а) Гидролиз амидов. При нагревании амидов с водой в присутствии кислот или оснований происходит их гидролиз, в результате которого в зависимости от pH среды образуются карбоновые кислоты или их соли:



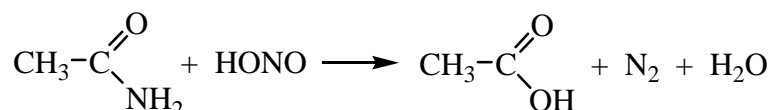
б) Дегидратация амидов происходит при нагревании с P_2O_5 , PCl_5 или SOCl_2 и приводит к образованию нитрилов:



в) Замещение атомов водорода на металл. Амиды обладают повышенной NH-кислотностью ($\text{p}K_a \approx 15$). Они являются гораздо более сильными NH-кислотами, чем аммиак ($\text{p}K_a \approx 33$).

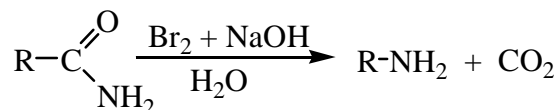


г) Действие азотистой кислоты на амиды приводит к образованию карбоновых кислот (**реакция Буво**):



д) Образование аминов (перегруппировка Гофмана). При взаимодействии со щелочными растворами галогенов амиды

подвергаются расщеплению по Гофману с получением аминов, содержащих на один атом углерода меньше, чем исходный амид:

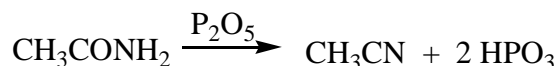


6.2.5. Нитрилы

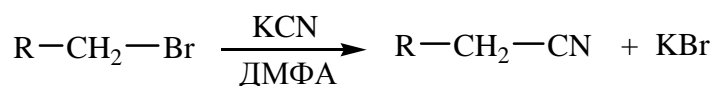
Важнейшими представителями нитрилов являются ацетонитрил CH_3CN (применяется как полярный растворитель) и акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (мономер для получения синтетического волокна нитрона и для производства дивинилнитрильного синтетического каучука, обладающего масло- и бензостойкостью).

1) Способы получения

Основным способом получения нитрилов является дегидратация амидов при взаимодействии с оксидом фосфора:

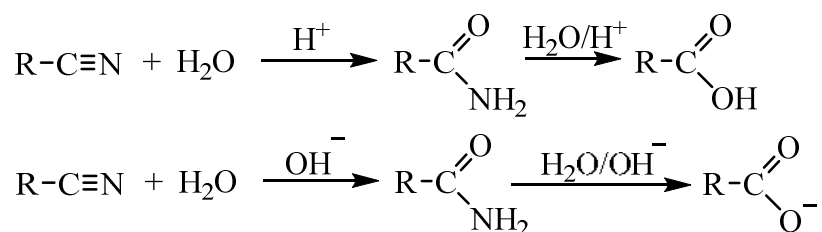


Нитрилы также образуются по реакции нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах.

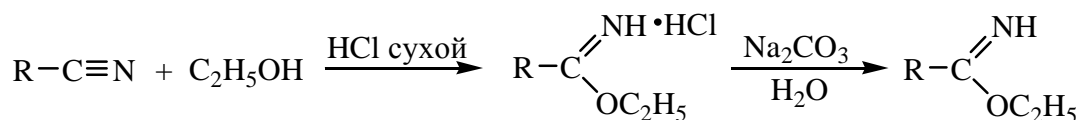


2) Химические свойства

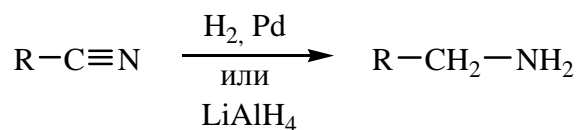
а) Гидролиз нитрилов в кислой и щелочной среде протекает с образованием амидов и далее могут образовываться карбоновые кислоты или их соли:



б) Алкоголиз нитрилов приводит к образованию иминоэфиров, также являющихся производными карбоновых кислот:

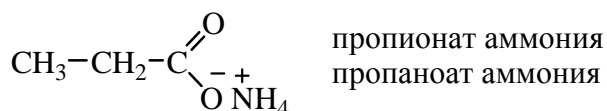
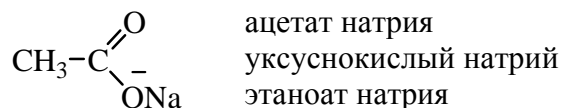


в) **Восстановление нитрилов** позволяет получать амины с тем же числом углеродных атомов, что и в соответствующей карбоновой кислоте:



6.2.6. Соли карбоновых кислот

По систематической номенклатуре названия солей карбоновых кислот образуют путем добавления окончания **-оат** к названию соответствующего алкана и названия противоиона (металла или аммония). Используют также тривиальные названия карбоксилат-анионов, добавляя к ним название металла:



Методы получения солей рассмотрены выше.

Химические свойства солей были рассмотрены ранее при изучении методов получения алканов (электролиз по Кольбе и декарбоксилирование), альдегидов и кетонов (пиролиз кальциевых и бариевых солей).

6.3. ДВУХОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Двухосновные предельные (насыщенные) кислоты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$. Из них важнейшими являются:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ – щавелевая, этандиовая кислота (соли – оксалаты);

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – малоновая, пропандиовая кислота (соли – малонаты);

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – янтарная, бутандиовая кислота (соли – сукцинаты);

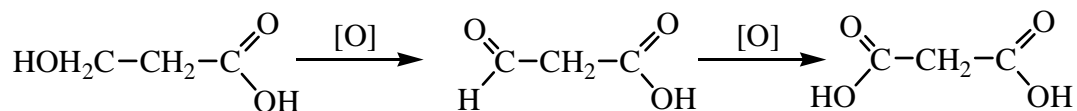
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – глутаровая, пентандиовая кислота (соли – глутараты);

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – адипиновая, гександиовая кислота (соли – адипинаты).

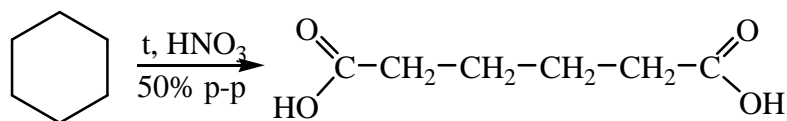
6.3.1. Способы получения

Общие методы получения двухосновных кислот аналогичны способам получения одноосновных кислот. Существуют и специфические способы получения двухосновных карбоновых кислот.

1) Окисление гидроксикислот:



2) **Окисление циклоалканов.** Это промышленный способ получения адипиновой кислоты



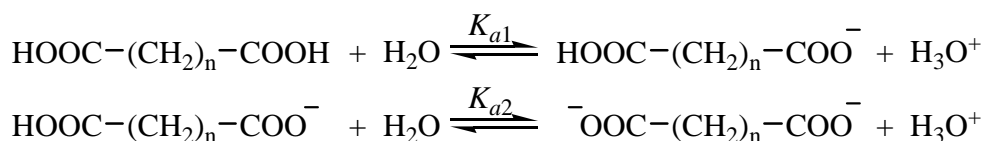
Побочно образуются также янтарная и щавелевая кислоты. Адипиновая кислота применяется для синтеза волокна нейлона-6,6 и пластификаторов.

6.3.2. Физические свойства

Дикарбоновые кислоты – твердые вещества. Низшие кислоты хорошо растворимы в воде, но плохо – в органических растворителях.

6.3.3. Химические свойства

Двухосновные кислоты более сильные, чем одноосновные, они характеризуются двумя константами диссоциации K_{a1} и K_{a2} .

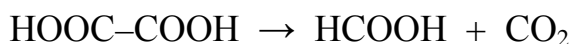


Диссоциация по первой ступени протекает легче. Это особенно заметно для щавелевой и малоновой кислот и связано с тем, что неионизированная карбоксильная группа проявляет электроноакцепторный индуктивный эффект по отношению к ионизированной карбоксильной группе и стабилизирует тем самым образующийся карбоксилат-анион. Кроме того, карбоксильная группа образует с молекулами воды водородные связи, что также оказывает существенное влияние на ступенчатую диссоциацию карбоновых кислот.

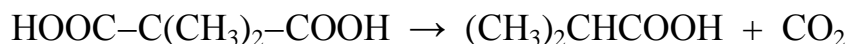
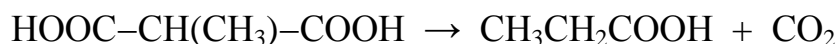
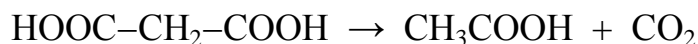
Дикарбоновые кислоты, в которых две карбоксильные группы разделены цепью из шести и более атомов, проявляют свойства, аналогичные монокарбоновым кислотам. Механизмы реакций образования диамидов, сложных диэфиров и др., для дикарбоновых кислот те же, что и для монокарбоновых кислот.

1) Отношение к нагреванию. Примером необычного поведения дикарбоновых кислот, обусловленного наличием двух карбоксильных групп, могут служить реакции, протекающие при нагревании.

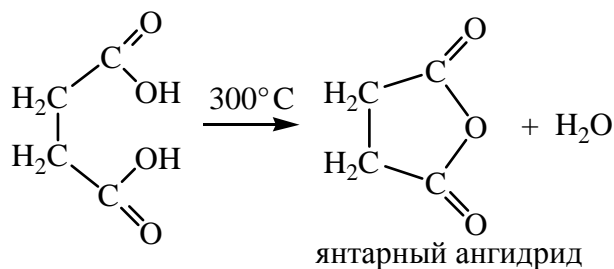
Так, щавелевая кислота при нагревании до 150°C отщепляет диоксид углерода с образованием муравьиной кислоты:



Малоновая кислота и ее моно- и дизамещенные производные, при нагревании несколько выше их температур плавления отщепляет CO₂ с образованием уксусной кислоты или ее моно- и дизамещенных гомологов:

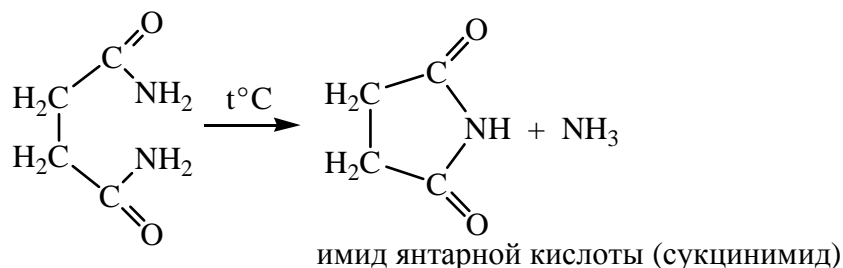


Дикарбоновые кислоты, содержащие четыре или пять атомов углерода между карбоксильными группами (янтарная и глутаровая кислоты), при нагревании отщепляют воду и образуют циклические ангидриды:



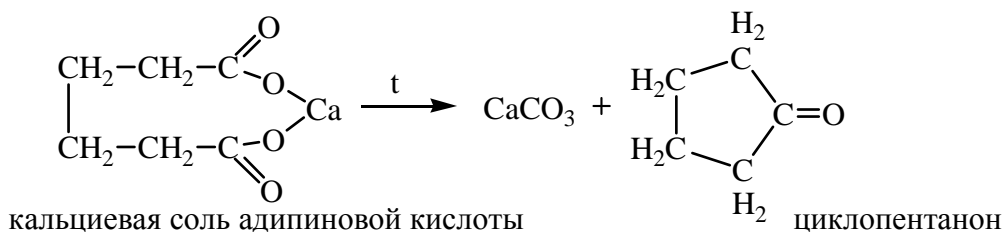
янтарный ангидрид

Подобные циклические соединения получают и из амидов:



имид янтарной кислоты (сукцинимид)

2) Пиролиз кальциевых и бариевых солей. При пиролизе кальциевых или бариевых солей адипиновой, пимелиновой и пробковой кислот происходит отщепление CO_2 и образуются циклические кетоны:

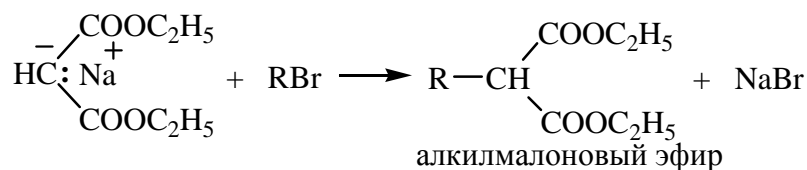


кальциевая соль адипиновой кислоты

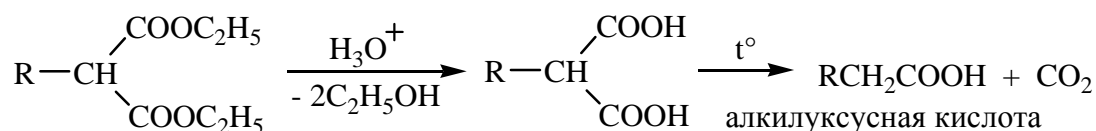
циклопентанон

3) Синтезы на основе малонового эфира имеют большое значение в органической химии.

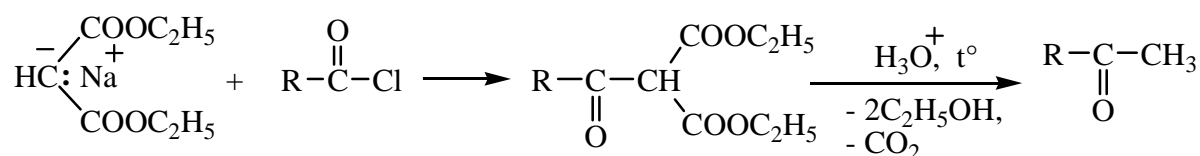
Атомы водорода метиленовой группы, находящейся между ацильными группами диэтилового эфира малоновой кислоты (*малоновый эфир*), обладают кислотными свойствами. Малоновый эфир дает натриевое производное с этилатом натрия (*натриймалоновый эфир*), который алкилируют галогеналканами по механизму нуклеофильного замещения S_N2 . На основе натриймалонового эфира получают одно- и двухосновные кислоты:



алкилмалоновый эфир



Синтез на основе малонового эфира является одним из лучших способов получения карбоновых кислот. Планирование синтеза карбоновых кислот с использованием малонового эфира сводится к выбору подходящего алкилгалогенида. Для этого получаемую кислоту рассматривают как моно- или диалкилуксусную кислоту. При действии галогенангидридов карбоновых кислот с последующим гидролизом и декарбоксилированием из натриймалонового эфира получают кетоны:



6.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Непредельные одноосновные кислоты этиленового ряда имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, ацетиленового и диенового рядов – $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$. Примеры непредельных одноосновных кислот:

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ – акриловая кислота, пропеновая кислота

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ – винилуксусная кислота, 3-бутеновая кислота,

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ – кротоновая кислота, 2-бутеновая кислота

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ – α -метилакриловая кислота, метакриловая кислота, 2-метилпропеновая кислота

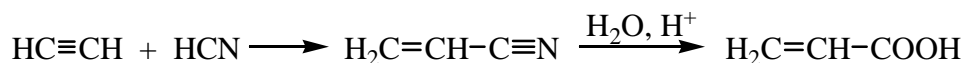
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ – пропиоловая кислота, пропиновая кислота

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – линолевая кислота, (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – линоленовая кислота, (9Z,12Z,15Z)-октадека-9,12,15-триеновая кислота.

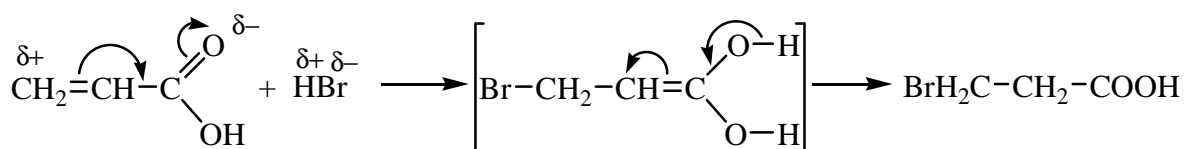
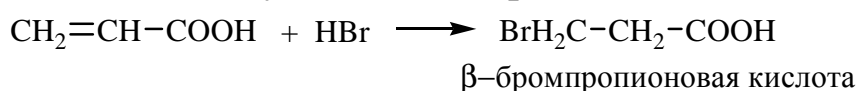
Получают непредельные кислоты окислением α,β -ненасыщенных альдегидов, отщеплением галогеноводородов от α - и β -

галогенкарбоновых кислот, дегидратацией β-гидроксикарбоновых кислот, гидролизом непредельных нитрилов, например:



Непредельные одноосновные кислоты отличаются от предельных бóльшими константами диссоциации. Причиной их большей кислотности является относительное увеличение электроотрицательности атомов углерода заместителя, связанного с карбоксильной группой, в ряду: $\text{Csp}^3 < \text{Csp}^2 < \text{Csp}$, что приводит к повышению устойчивости карбоксилат-аниона, образующегося при диссоциации карбоновой кислоты. Ненасыщенные кислоты образуют все обычные производные кислот – соли, ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры. За счет кратных связей они вступают в реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Благодаря взаимному влиянию карбоксильной группы и кратной связи присоединение галогеноводородов к α,β-непредельным кислотам происходит таким образом, что водород присоединяется к атому углерода в β-положении, т.е. присоединение протекает по направлению 1,4 с последующей изомеризацией:



Непредельные кислоты типа акриловой кислоты и их эфиры значительно легче подвергаются полимеризации, чем соответствующие им углеводороды.

6.4.1. Отдельные представители

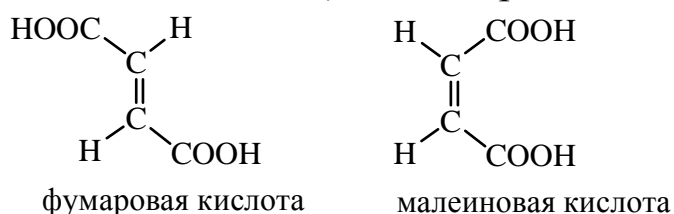
Акриловую кислоту получают из этилена (через хлоргидрин или оксид этилена), гидролизом акрилонитрила или окислением пропилена. В технике используются производные акриловой кислоты – ее эфиры, особенно метиловый (*метилакрилат*). Метилакрилат легко полимеризуется с образованием прозрачных

стекловидных веществ, поэтому его применяют в производстве органического стекла и других ценных полимеров.

Метакриловая кислота и ее эфиры получают в больших масштабах методами, сходными с методами синтеза акриловой кислоты и ее эфиров. Исходным продуктом является ацетон, из которого получают ацетонциангидрин, который подвергают дегидратации и омылению с образованием метакриловой кислоты. Согласно другому способу исходят из α -оксиизомасляной кислоты. На нее действуют хлорсульфонатом натрия при температуре 25° в среде высококипящего органического растворителя (высококипящие фракции нефти); образующуюся алкилсерную кислоту разлагают, предварительно прибавив стабилизатор, путем нагревания реакционной смеси до температуры $80\text{--}90^\circ$. Дистиллят представляет собой безводную метакриловую кислоту (выход 80% от теоретического). Этерификацией метиловым спиртом получают метилметакрилат, который при полимеризации или сополимеризации образует стекловидные полимеры (органические стекла) с весьма ценными техническими свойствами.

6.5. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

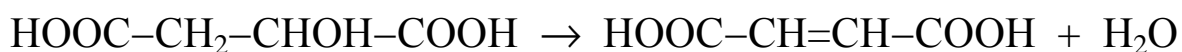
Наиболее простые ненасыщенные двухосновные кислоты – *фумаровая* и *малеиновая* – имеют одну и ту же структурную формулу, но разные пространственные конфигурации. Фумаровая кислота – *транс*-, а малеиновая – *цис*-изомер:



Эти кислоты отличаются по физическим свойствам. Фумаровая кислота имеет т. пл. $287\text{--}288^\circ\text{C}$, плохо растворима в воде, а малеиновая плавится при 130°C , очень хорошо растворима в воде.

Малеиновая кислота значительно сильнее фумаровой, их константы диссоциации, соответственно, равны $117 \cdot 10^{-2}$ и $9.3 \cdot 10^{-2}$.

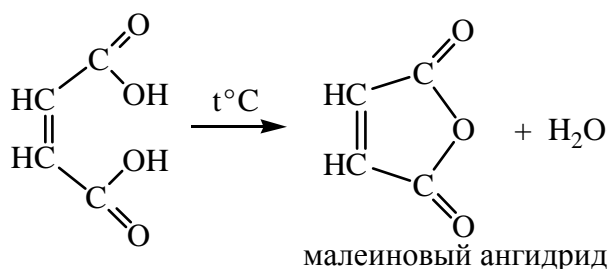
Обе кислоты получаются при нагреве яблочной кислоты, образование того или иного изомера зависит от режима нагревания:



В промышленности малеиновую кислоту получают каталитическим окислением бензола кислородом воздуха.

Эти кислоты по двойной связи присоединяют электрофильные реагенты (Br_2 , Cl_2 , HBr , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$), вступают в реакции диенового синтеза, окисляются до винных кислот, при гидрировании превращаются в янтарную кислоту.

Обе кислоты способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и другие производные кислот. В отличие от фумаровой, малеиновая кислота легко образует циклический ангидрид:



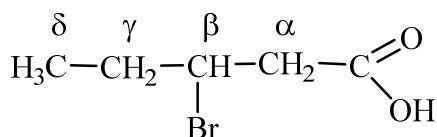
Малеиновый ангидрид служит реактивом для обнаружения 1,3-диеновых соединений: он легко вступает в реакцию диенового синтеза. В последние годы он приобрел широкое применение в производстве полиэфирных смол, а также для получения сополимеров (со стиролом, акриловым и метакриловым эфирами).

Малеиновая кислота под действием брома, йода, азотистой кислоты легко переходит в более устойчивую фумаровую кислоту. Обратный переход осуществляется под действием ультрафиолетовых лучей.

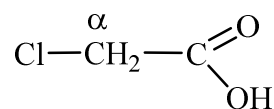
6.6. ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Галогензамещенные кислоты – соединения, содержащие в своем составе карбоксильную группу и галоген.

В зависимости от расположения функциональных групп различают α -, β -, γ - и т.д. галогензамещенные кислоты.



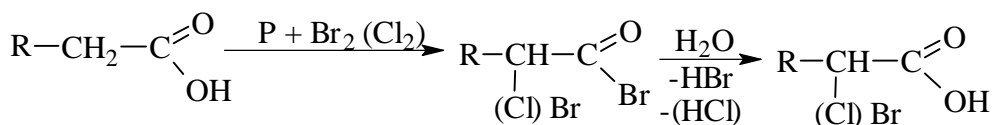
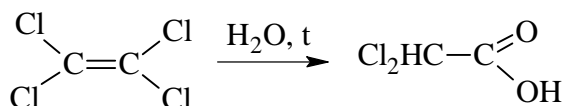
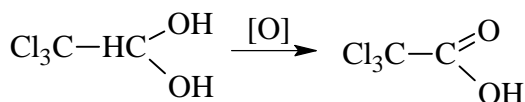
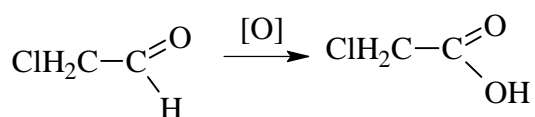
β -бромвалериановая кислота
3-бромпентановая



хлоруксусная кислота
хлорэтановая

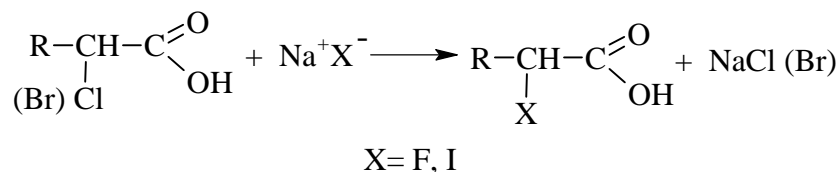
6.6.1. Способы получения

1) α -Галогензамещенные кислоты

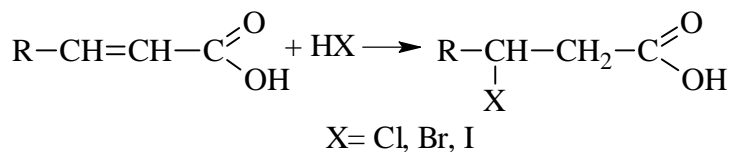


По реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского сразу образуются α -бромкислоты, если фосфора используется каталитическое количество.

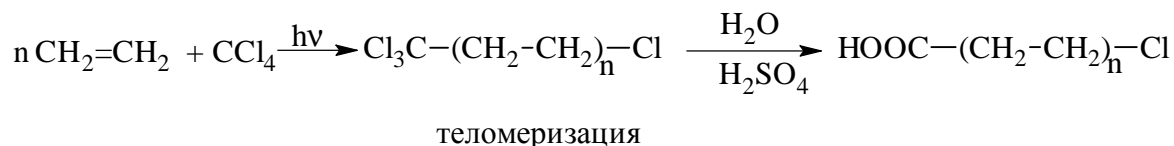
Фтор- и йодзамещенные кислоты получают обменом Cl (Br) на F или I.



2) β -Галогензамещенные кислоты



3) ω -Галогензамещенные кислоты



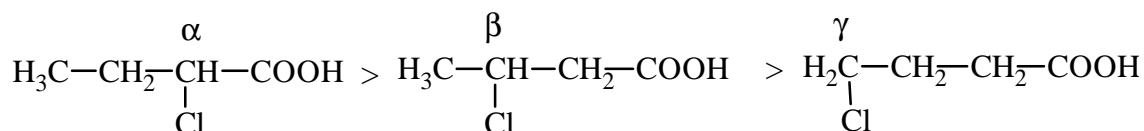
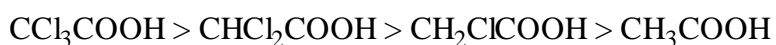
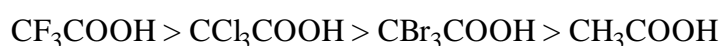
6.6.2. Физические и химические свойства

Галогензамещенные карбоновые кислоты являются либо жидкими, либо твердыми кристаллическими веществами.

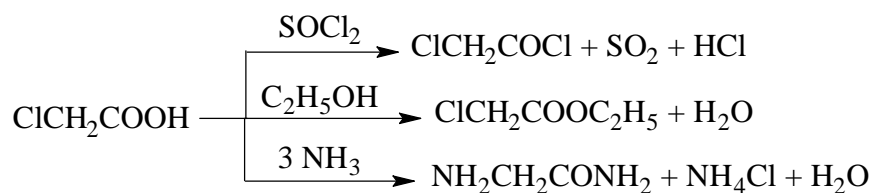
С одной стороны, для них характерны реакции карбоновых кислот с образованием солей, эфиров, амидов, хлорангидридов и ангидридов, с другой стороны – реакции характерные для галогеналканов, обусловленные наличием в радикале галогена, который легко замещается на гидрокси-, amino- и другие группы.

1) Кислотность

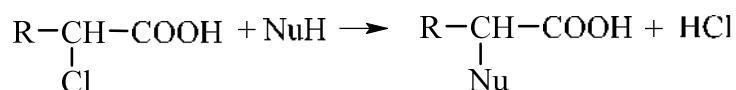
Кислотность галогензамещенных кислот выше, чем у незамещенных карбоновых кислот благодаря $-I$ -эффекту галогена.



2) Реакции по карбоксильной группе

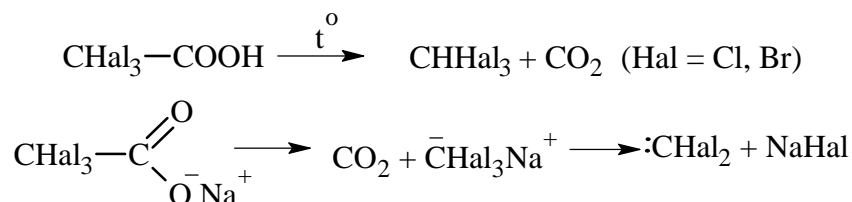


3) Нуклеофильное замещение галогена



NuH: H_2O , NH_3 , RR_1NH , RNH_2 , RSH , KCN и др.

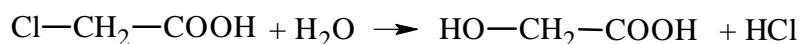
4) Декарбоксилирование



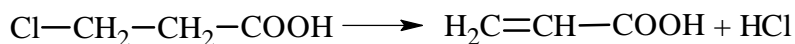
5) Взаимодействие с водой

Галогензамещенные кислоты по-разному ведут себя при нагревании с водой.

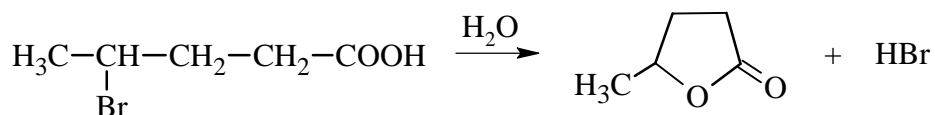
α -Галогенкислоты при нагревании с водой легко меняют атомы галогена на гидроксильную группу с образованием α -гидроксикислот:



β -Галогенкислоты при нагревании с водой теряют галогенводород и дают ненасыщенные кислоты:



γ -Галогенкислоты в этих условиях сначала образуют соответствующие γ -гидроксикислоты, которые затем, теряя воду, переходят в лактоны (циклические сложные эфиры):



6.6.3. Отдельные представители

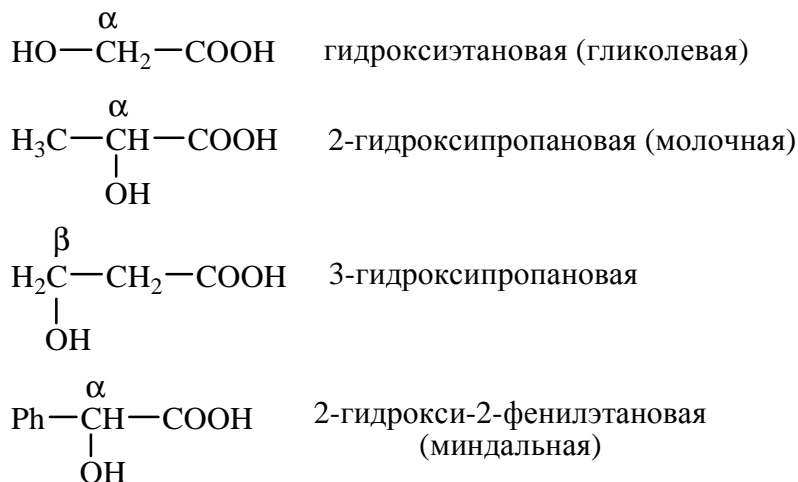
Из галогензамещенных кислот наиболее широко применяется в промышленности хлоруксусная кислота. Большие количества ее используются в производстве гербицидов, карбоксиметилцеллюлозы, индиго и других важных органических соединений.

Натриевая соль трихлоруксусной кислоты используется в качестве гербицида.

Трифторуксусная кислота широко применяется в органическом синтезе.

6.7. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

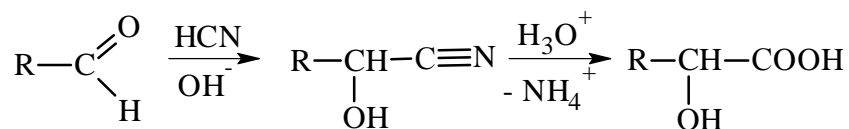
Гидроксикислоты содержат гидроксильную и карбоксильную группы. В зависимости от расположения функциональных групп различают α -, β -, γ -, δ - и т.д. гидроксикислоты.



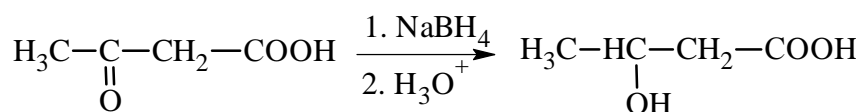
6.7.1. Способы получения

1) *Гидролиз галогензамещенных карбоновых кислот (α , β , γ , δ и т.д.)*

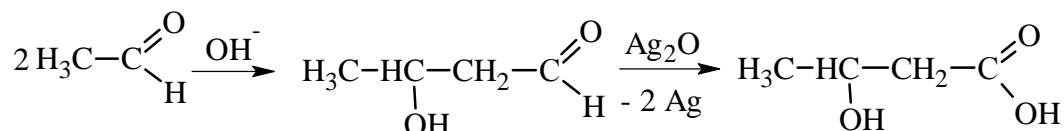
2) *Гидролиз циангидринов (α)*



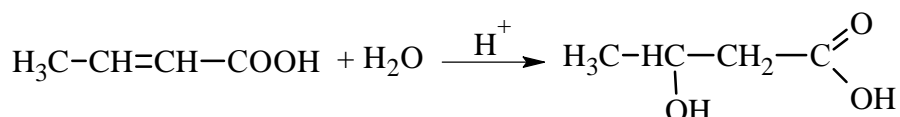
3) *Восстановление кетокислот (α , β , γ , δ и т.д.)*



4) *Окисление альдолей (β)*



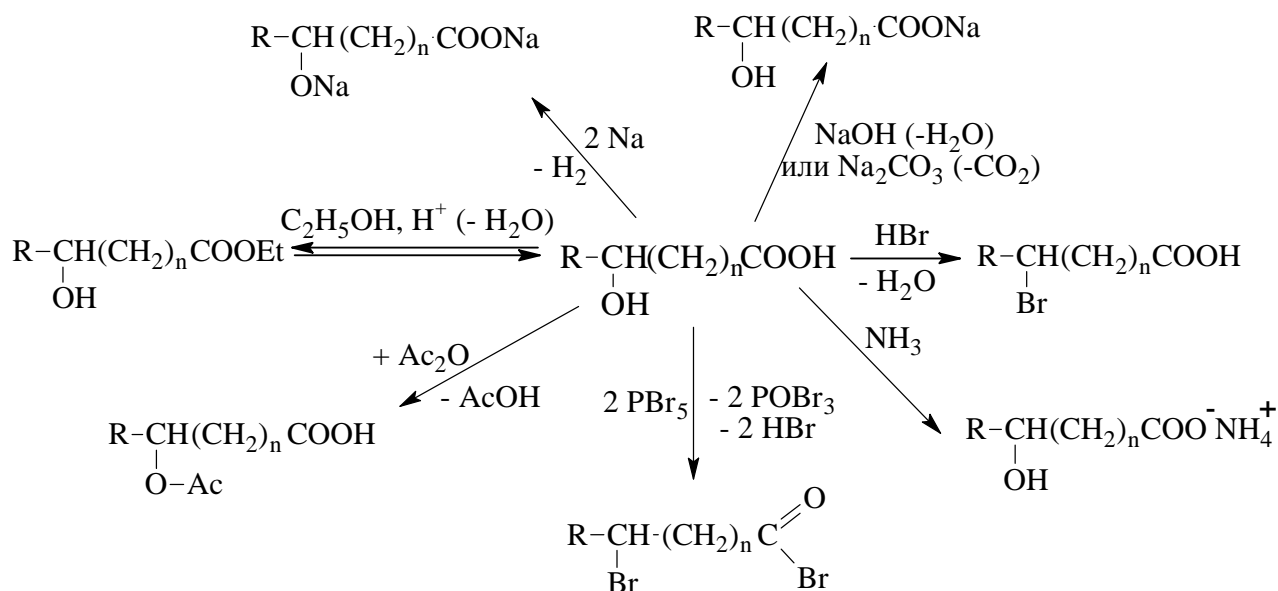
5) *Присоединение H_2O к α,β -непредельным карбоновым кислотам (β)*



6.7.2. Химические свойства

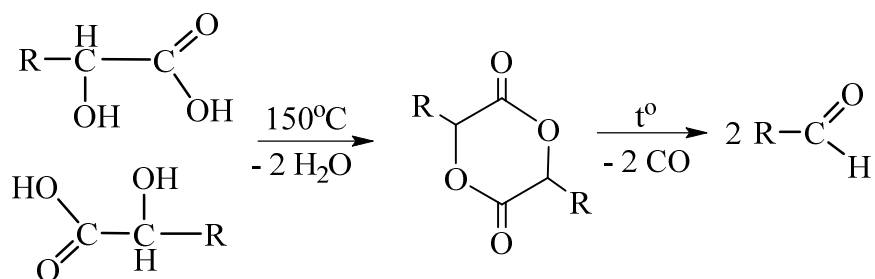
По сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом атомов углерода гидроксикислоты (особенно α -) являются более сильными кислотами из-за $-I$ -эффекта гидроксильной группы.

1) Реакции по карбоксильной и гидроксильной группам

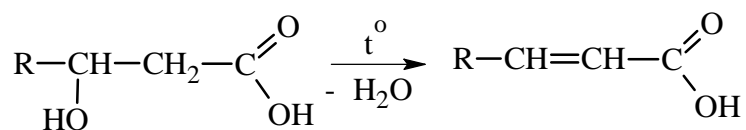


2) Дегидратация

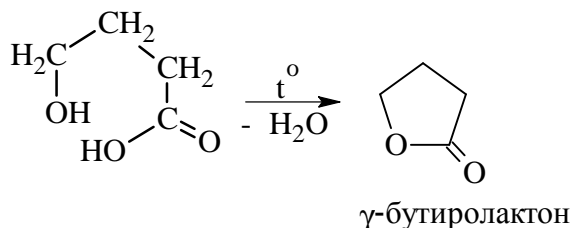
α -Гидроксикислоты при нагревании образуют лактиды (циклические сложные эфиры, построенные из 2-х и более остатков гидроксикислот), которые при более высокой температуре превращаются в альдегиды.



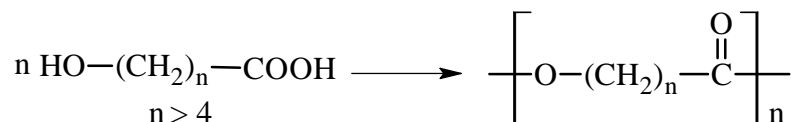
β -Гидроксикислоты при нагревании превращаются в α,β -непредельные кислоты:



γ - и δ -Гидроксикислоты при нагревании образуют лактоны:

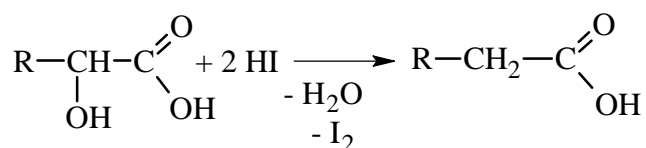


Остальные гидроксикислоты при нагревании полимеризуются:



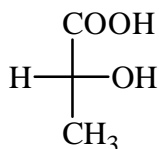
3) Восстановление

2-Гидроксикислоты легко восстанавливаются в карбоновые кислоты, например, при действии йодистого водорода.

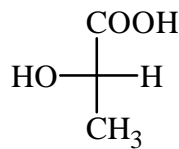


6.7.3. Отдельные представители

Молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота).

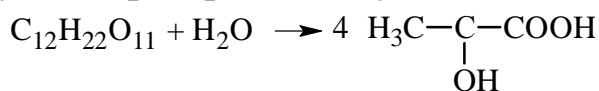


R-молочная кислота,



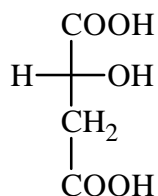
S-молочная (мясомолочная) кислота (содержится в мышцах)

Рацемическая смесь – *R,S*-молочная кислота (молочная кислота брожения) – образуется при брожении углеводов:



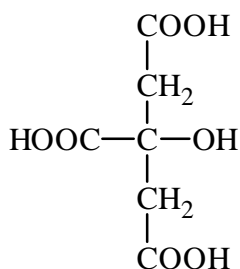
Соли молочной кислоты называются лактатами. Лактат алюминия, например, используется при лечении кровотечения десен, сама кислота является консервантом.

Яблочная кислота (2-гидроксипропандиовая, соли – малаты).



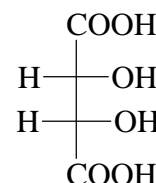
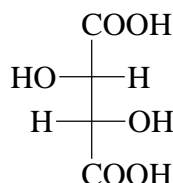
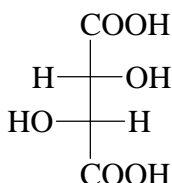
R-яблочная кислота

Лимонная кислота содержится в лимоне, свекле и др.



(3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая кислота, соли – цитраты)

Винные кислоты (2,3-дигидроксипентандиовая кислота, соли – тартраты).



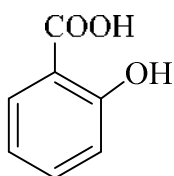
L-винная кислота (2*R*, 3*R*)

D-винная кислота (2*S*, 3*S*)

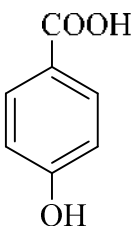
мезовинная

Их рацемат называют виноградной кислотой.

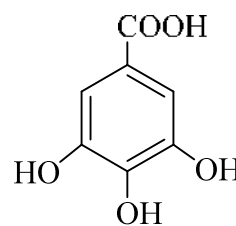
6.8. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ



2-гидроксibenзойная кислота
(салициловая, соли - салицилаты)



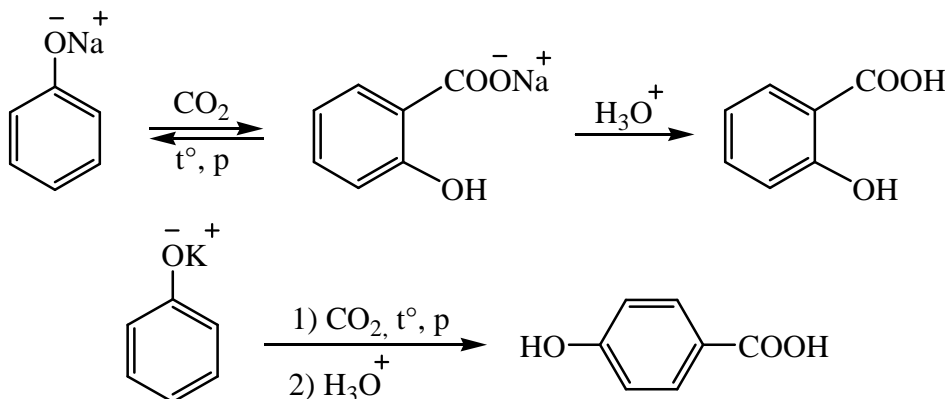
p-гидроксibenзойная кислота



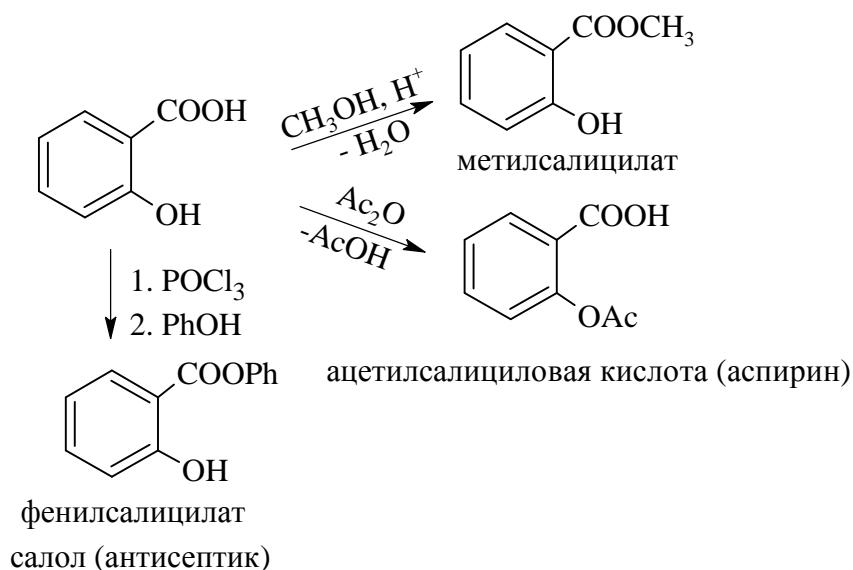
галловая кислота

6.8.1. Способы получения

Реакция Кольбе-Шмидта (см. хим. свойства фенолов), S_E :



6.8.2. Химические свойства



Сама салициловая кислота – антисептик, ее натриевая соль используется для консервирования пищевых продуктов.

6.9. МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

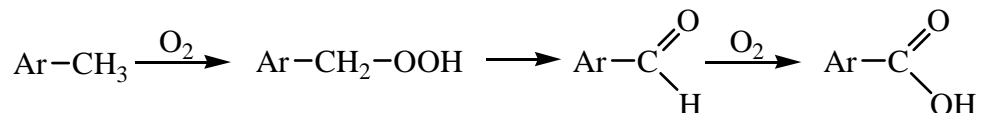
Ароматические карбоновые кислоты – производные аренов, содержащие карбоксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим ядром. Кислоты, содержащие карбоксильную группу в боковой цепи, рассматриваются как *жирноароматические*. По количеству карбоксильных групп ароматические кислоты делятся на моно-, дикарбоновые и т.д. Название кислоты производится от ароматического углеводорода (бензойная кислота, *n*-толуиловая кислота).

6.9.1. Способы получения ароматических карбоновых кислот

Методы получения ароматических карбоновых кислот можно разделить на две группы: методы, основанные на превращении функциональных групп, и методы, основанные на введении карбоксильной группы.

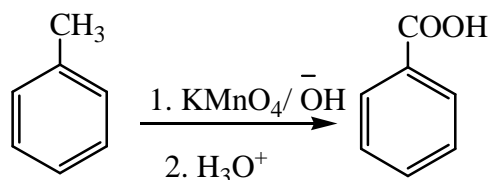
1) Превращения функциональных групп

а) Окисление ароматических углеводородов. Для синтеза ароматических кислот наиболее подходят алкиларены, радикально-цепное окисление которых протекает через стадию образования гидропероксида и альдегида:

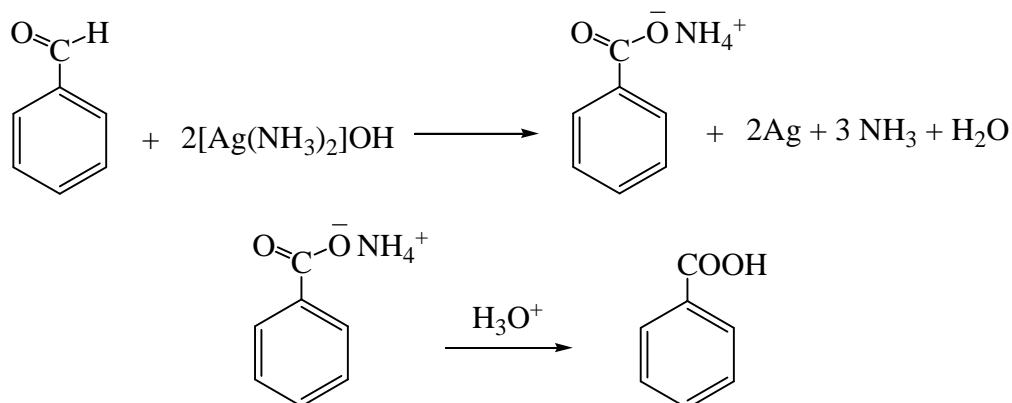


Жидкофазным окислением толуола и ксилолов кислородом воздуха в промышленности получают моно- и дикарбоновые ароматические кислоты.

Окисление можно проводить перманганатом калия в щелочной или кислой средах при нагревании:

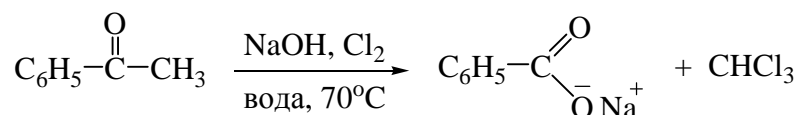


б) Окисление спиртов, альдегидов и кетонов. Ароматические спирты, альдегиды и кетоны окисляются легче, чем алкиларены. В качестве окислителя может выступать щелочной раствор перманганата калия. Ароматические альдегиды окисляются аммиачным раствором оксида серебра:

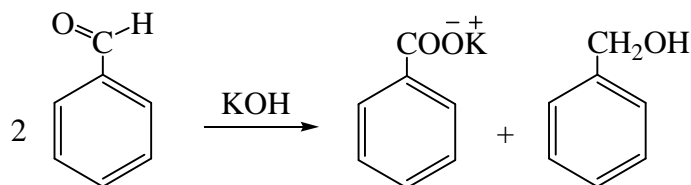


Метилкетоны окисляются при взаимодействии с галогенами в щелочной среде. Первоначально происходит галогенирование кетонов по метильной группе и превращение в тригалогенметилкетон, который в этих условиях расщепляется на

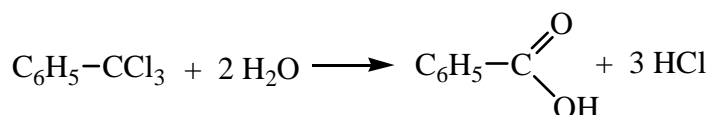
карбоновую кислоту (в виде соли) и галоформ (CHHal_3) (галоформная реакция):



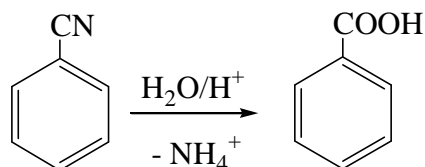
в) Реакция Канниццаро:



г) **Гидролиз галогенпроизводных.** Этот способ широко применяется в технике. При хлорировании толуола получают три вида галогенпроизводных: хлористый бензил для производства бензилового спирта, хлористый бензилиден для получения бензальдегида, бензотрихлорид для получения бензойной кислоты.

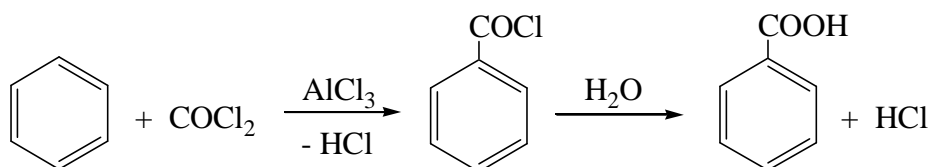


д) Гидролиз нитрилов



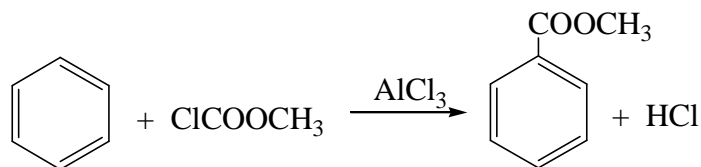
2) Введение карбоксильной группы в ароматическое ядро

а) **Применение фосгена** (боевое отравляющее вещество!) дает возможность получить хлорангидрид кислоты, а затем кислоту (или ряд ее производных):

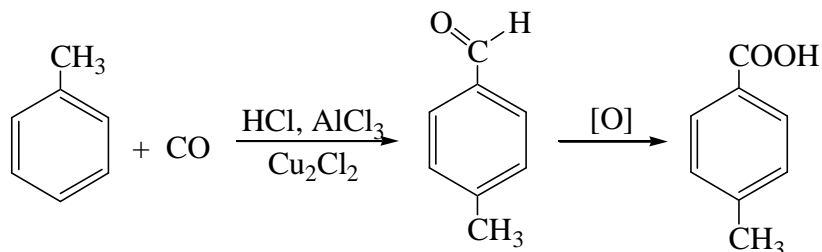


Реакция протекает по механизму электрофильного ароматического замещения, катализируемого кислотами Льюиса.

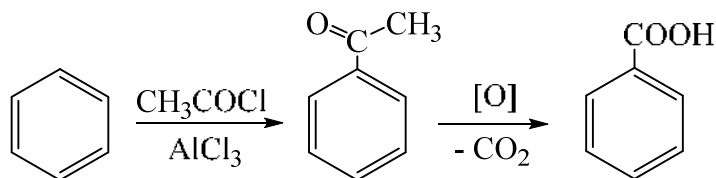
б) Ацилирование эфирами хлоругольной кислоты



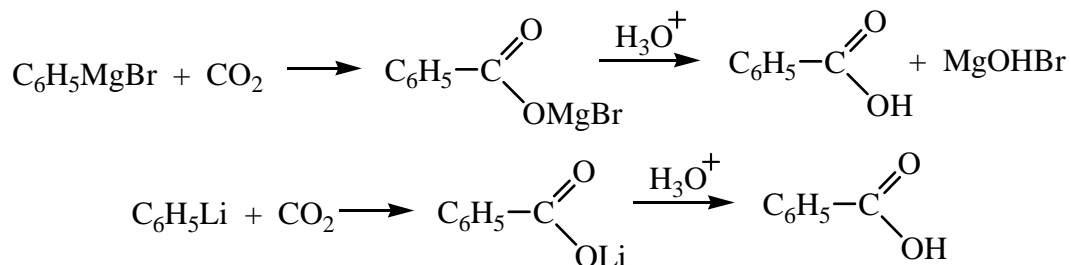
в) Формилирование ароматических углеводородов с последующим окислением



г) Ацилирование ароматических углеводородов с последующим окислением



д) Синтез на основе металлоорганических реагентов

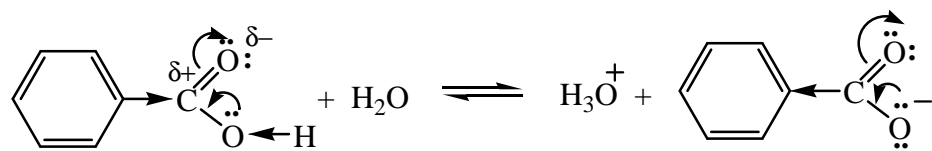


6.9.2. Физические свойства

Монокарбоновые кислоты ароматического ряда – бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления выше 100°C. Кислоты с заместителями в *п*-положении плавятся при более высоких температурах, чем их изомеры. Температуры кипения и плавления ароматических кислот выше, чем у кислот жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Монокарбоновые кислоты плохо растворяются в холодной воде и значительно лучше в горячей.

6.9.3. Химические свойства

В водных растворах ароматические монокарбоновые кислоты обнаруживают бóльшую степень диссоциации, чем алифатические кислоты (K_a бензойной кислоты $6.3 \cdot 10^{-5}$, K_a уксусной кислоты $1.8 \cdot 10^{-5}$). Большая степень диссоциации бензойной кислоты обусловлена отрицательным индуктивным эффектом бензольного кольца, приводящим к некоторой стабилизации карбоксилат-аниона:



Сравнение силы ряда замещенных бензойных кислот с силой бензойной кислоты показывает, что константа диссоциации сильно зависит от природы заместителя и его положения в ядре (Табл. 8).

Таблица 8

Константы диссоциации замещенных бензойных кислот, $K_a \cdot 10^5$

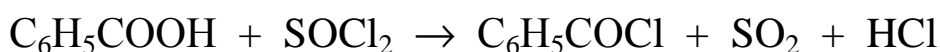
Положение R	Заместитель (R)					
	H	CH ₃	OCH ₃	F	Cl	NO ₂
орто	6.27	12.3	8.06	54.10	11.40	6.71
мета	6.27	5.35	8.17	13.60	14.80	32.10
пара	6.27	4.24	3.38	7.22	10.50	37.00

Ароматические кислоты вступают во все те реакции, которые свойственны и кислотам жирного ряда. По карбоксильной группе образуются различные производные кислот: действием щелочей и карбонатов на кислоты получаются соли, эфиры образуются при нагревании смеси кислоты и спирта в присутствии минеральной кислоты.

Если заместителей в *орто*-положениях нет, то этерификация карбоксильной группы происходит также легко, как и в случае алифатических кислот. Если одно из *орто*-положений замещено, то скорость этерификации сильно уменьшается, а если заняты оба *орто*-положения, то этерификация не идет.

Эфиры *орто*-замещенных бензойных кислот могут быть получены реакцией серебряных солей с галогеналканами.

Хлорангидриды получают действием на кислоты хлористого тионила или пятихлористого фосфора:



Ангидриды получают перегонкой смеси кислоты с уксусным ангидридом или действием хлорангидридов на соли:



При сплавлении соли ароматической карбоновой кислоты со щелочью карбоксильная группа замещается на водород:



6.9.4. Отдельные представители

Бензойная кислота. Основным способом получения бензойной кислоты является окисление толуола. Вследствие сильного антисептического действия применяется в качестве консерванта в пищевой промышленности, а также в производстве красителей и душистых веществ. Очень важным производным бензойной кислоты является ее хлорангидрид – *хлористый бензоил*. Это жидкость с характерным запахом и сильным лакриматорным действием.

6.10. ДИКАРБОНОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

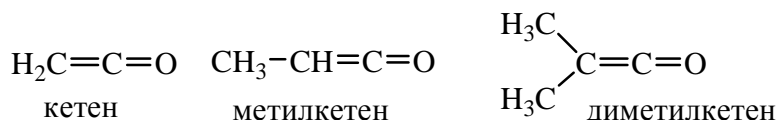
Ароматическими дикарбоновыми кислотами называют производные ароматических углеводородов, содержащие две карбоксильные группы, непосредственно связанные с ароматическим ядром. Важными представителями этого класса являются: *фталевая* (*о*-изомер), *изофталевая* (*м*-изомер) и *терефталевая* (*п*-изомер) кислоты. Терефталевая кислота является кристаллическим веществом ($T_{\text{возг.}} 300^\circ\text{C}$), по сравнению с изомерными кислотами наименее растворима в воде и органических растворителях. Терефталевая кислота и ее диметиловый эфир играют важную роль в производстве синтетического волокна *лавсан* (*терилен*, *дакрон*) – продукта их

поликонденсации с этиленгликолем. Терефталевую кислоту получают окислением *n*-ксилола.

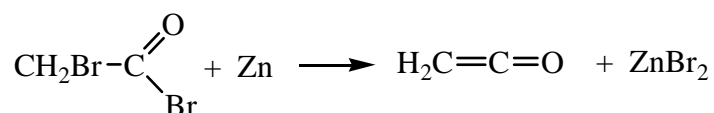
Изофталевая кислота применяется для производства полиэфиров. Ее получают аналогично терефталевой кислоте – жидкофазным окислением *m*-ксилола.

6.11. КЕТЕНЫ

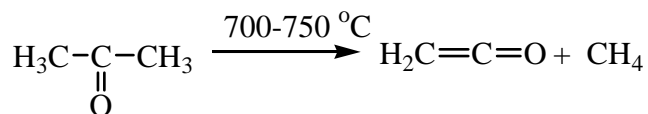
Кетенами называются соединения, содержащие группу $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$.



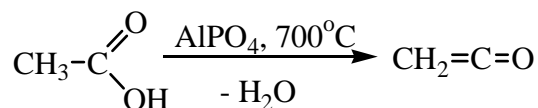
Простейший кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (газ с т. кип. -48°C) может быть получен из бромангидрида бромуксусной кислоты под действием цинковой пыли:



В промышленности кетен получают пиролизом ацетона



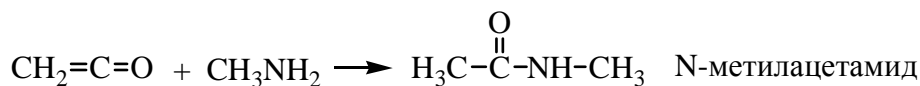
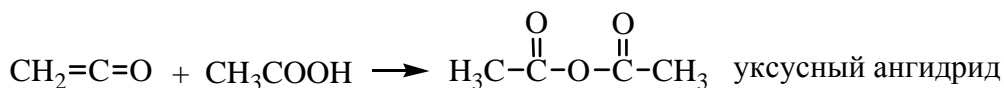
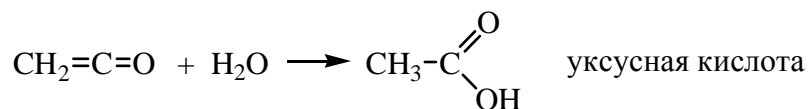
и дегидратацией уксусной кислоты в присутствии катализаторов кислотного типа:



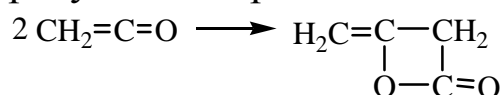
Строение кетена подобно аллену. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии *sp*-гибридизации, а второй атом углерода и атом кислорода находятся в sp^2 -гибридном состоянии.

6.11.1. Химические свойства

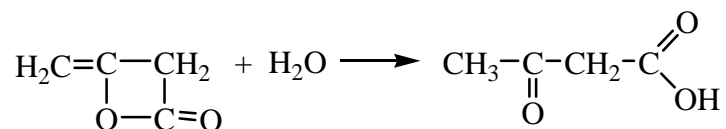
Кетены чрезвычайно легко реагируют с водой и другими веществами, содержащими активный водородный атом (спиртами, кислотами, первичными и вторичными аминами). При этом образуются функциональные производные карбоновых кислот.



Кетен легко димеризуется с образованием дикетена:



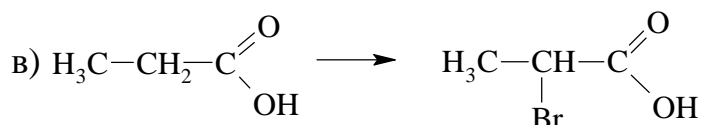
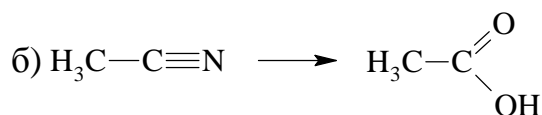
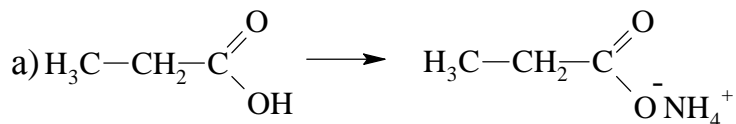
Дикетен реагирует с водой, спиртами, аминами, образуя ацетоуксусную кислоту и ее производные:

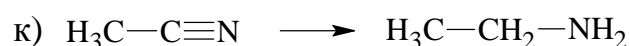
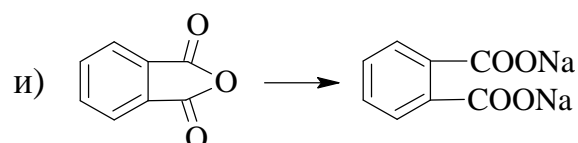
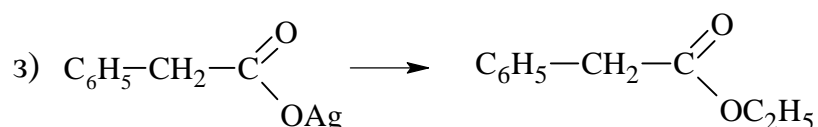
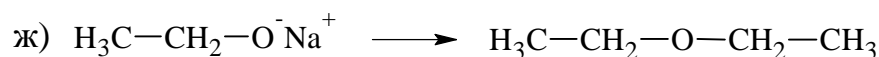
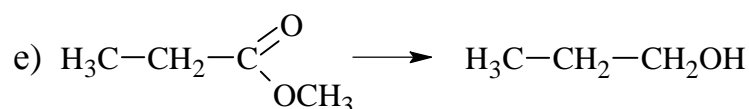
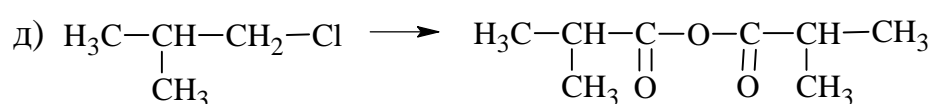
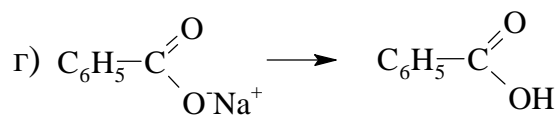


В промышленности из кетена получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, дикетен и другие вещества, являющиеся полупродуктами в производстве красителей и лекарственных веществ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

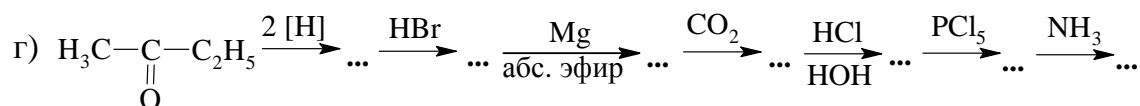
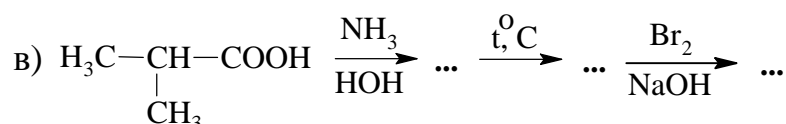
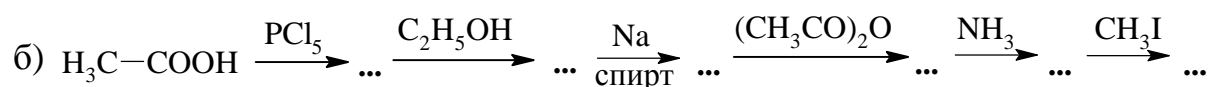
- 6.1. Какая кислота сильнее - уксусная или надуксусная - и почему?
- 6.2. Предложите метод синтеза бутановой кислоты из: а) 1-бутанола; б) бутанала; в) 1-бутена; г) 4-октена; д) этилмалоновой кислоты.
- 6.3. Осуществите следующие химические превращения:





6.4. Осуществите указанные ниже превращения, назовите промежуточные и конечные продукты.

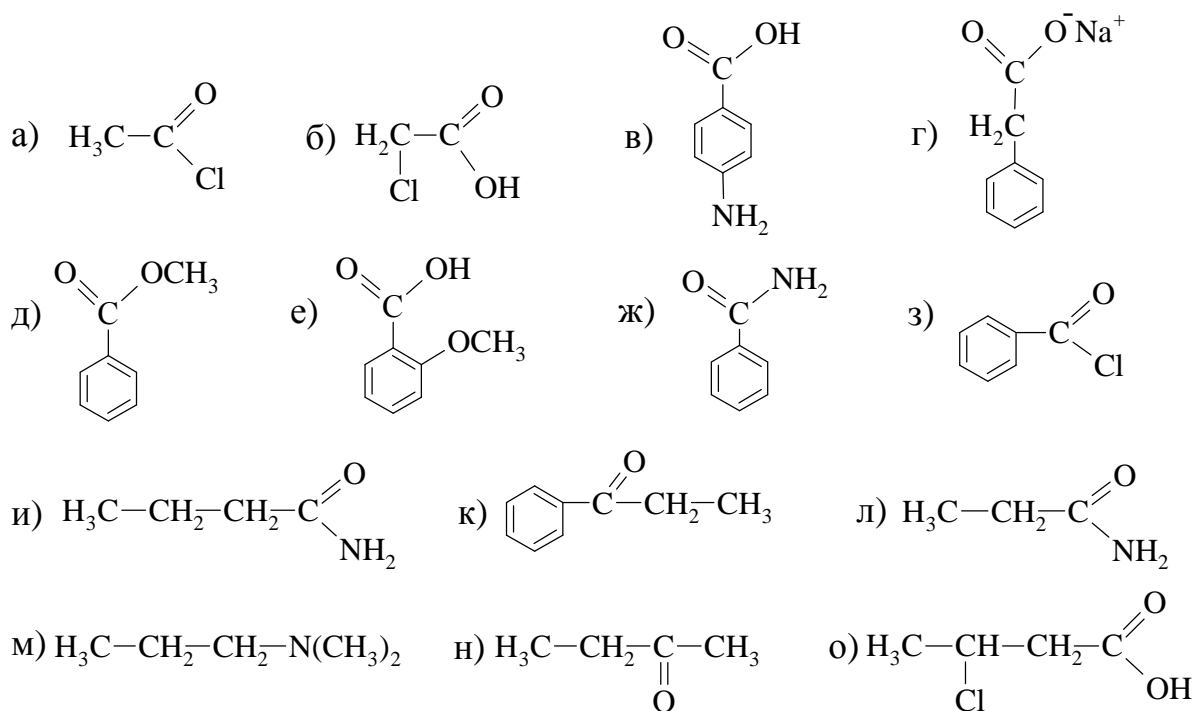
а) бензол \rightarrow аммонийная соль *m*-нитробензойной кислоты



6.5. Какие продукты образуются при реакции хлористого бензоила с:

а) диметиламином; б) ацетатом натрия; в) метанолом; г) водным NaOH?

6.6. Какие соединения называются функциональными производными карбоновых кислот и замещенными кислотами? Среди соединений, предложенных ниже, найдите производные кислот, дайте им названия и запишите уравнения реакций их получения из соответствующих кислот.



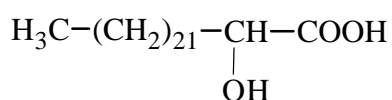
- 6.7. В каких условиях реакция гидролиза метилпропионата практически необратима: а) при кислотном катализе; б) при щелочном катализе; в) в нейтральной среде?
- 6.8. *Предложите метод синтеза одного из компонентов корвалола – этилового эфира α -бромвалериановой кислоты – из неорганических веществ.
- 6.9. Как влияет на реакцию этерификации строение кислоты и спирта? Какой из эфиров: *трет*-бутилацетат или этилпропионат – может быть получен с хорошим выходом по реакции этерификации? Почему? Предложите метод получения другого эфира. Запишите уравнения обеих реакций получения указанных эфиров, представьте их механизм.
- 6.10. Запишите уравнение и подробно рассмотрите механизм реакции гидролиза этилбензоата: а) в кислой среде; б) в щелочной среде. В какой среде целесообразнее проводить гидролиз сложного эфира?
- 6.11. *Установите структурную формулу соединения состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, обладающего следующими свойствами: а) оно реагирует с водным раствором гидрокарбоната натрия с выделением CO_2 ; б) обесцвечивает реактив Вагнера; в) при действии PCl_5 превращается в ве-

щество C_4H_5OCl ; г) при окислении бихроматом калия в кислой среде образует уксусную и щавелевую кислоты.

6.12. Укажите химические тесты, с помощью которых можно различить соединения в каждой паре:

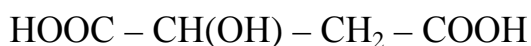
- а) муравьиная и уксусная кислоты;
- б) *n*-толуиловая кислота и ацетофенон;
- в) пропионовая и акриловая кислоты.

6.13. Цереброновая кислота (входит в состав гликолипидов мозга) имеет следующее строение:



Назовите это соединение по систематической номенклатуре. К какому типу оксикислот и спиртов относится цереброновая кислота? Возможна ли для нее стереоизомерия? Напишите для этой кислоты реакции со следующими реагентами: а) HBr ; б) $NaOH$; в) $SOCl_2$; г) Na металлический; д) C_2H_5OH (H^+). Укажите тип соединения, образующегося при нагревании цереброновой кислоты (приведите уравнение реакции).

6.14. Назовите по международной номенклатуре яблочную кислоту



(содержится в яблоках, крыжовнике, барбарисе). Какой продукт образуется при ее нагревании? Укажите механизм превращения S-яблочной кислоты в R-хлорянтарную под действием PCl_5 .

6.15. Натрийацетоуксусный эфир последовательно обработали бромистым этилом, металлическим натрием, хлористым аллилом, а затем провели кислотное расщепление полученного продукта (укажите условия). Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения.

6.16. Исходя из малонового эфира, синтезируйте:
а) метилпропилуксусную кислоту; б) диметилуксусную кислоту.

6.17. *Из ацетилена и неорганических реагентов получите молочную кислоту (α -оксипропионовую). Приведите примеры селективных реакций по каждой из функциональных групп.

6.18. Из пропилового спирта и неорганических веществ получите α -бромизомасляную кислоту (1) и β -бромизомасляную кислоту (2).



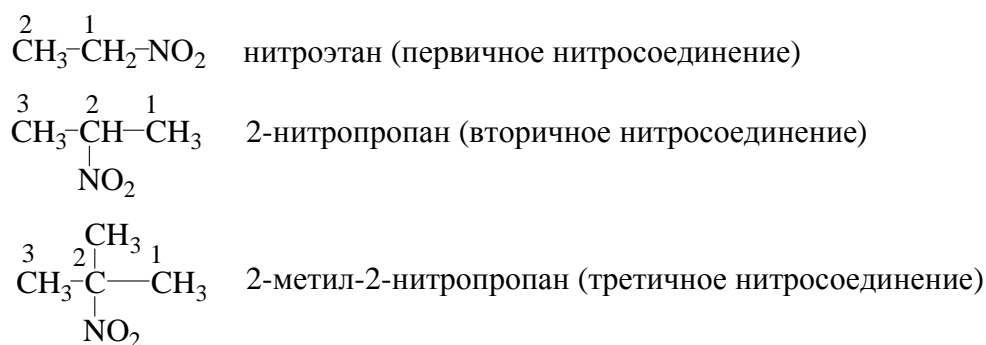
6.19. *Каким образом сказывается добавка краун-эфира (18-краун-6) на соотношение продуктов С- и О-ацилирования натрияцетоксусного эфира?

7. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

7.1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

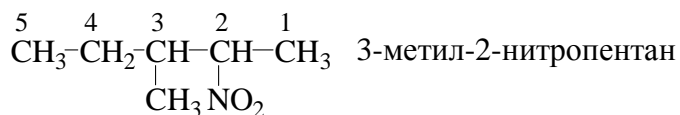
Нитроалканы имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ или $\text{R}-\text{NO}_2$. Им изомерны алкилнитриты (эфиры азотистой кислоты) с общей формулой $\text{R}-\text{ONO}$.

Изомерия нитроалканов связана с изомерией углеродного скелета. Различают *первичные* RCH_2NO_2 , *вторичные* R_2CHNO_2 и *третичные* R_3CNO_2 нитроалканы, например:



7.1.1. Номенклатура

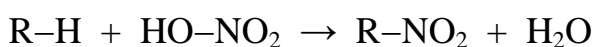
За основу названия нитроалканов берут название углеводорода с приставкой *нитро-* (нитрометан, нитроэтан и т.д.). По систематической номенклатуре положение нитрогруппы обозначается числом:



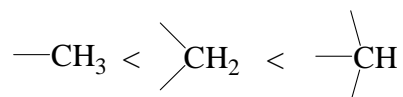
7.1.2. Способы получения нитроалканов

1) Нитрование алканов азотной кислотой (Коновалов, Хэсс)

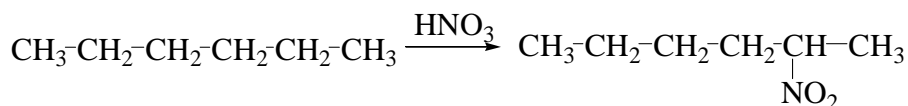
Концентрированная азотная кислота или смесь азотной и серной кислот медленно окисляют алканы. Нитрование протекает только под действием разбавленной азотной кислоты (уд.вес 1.036) в жидкой фазе при температуре 120–130°C в запаянных трубках (М.И. Коновалов, 1893г.):



Было установлено, что легкость замещения водородного атома нитрогруппой возрастает в ряду:

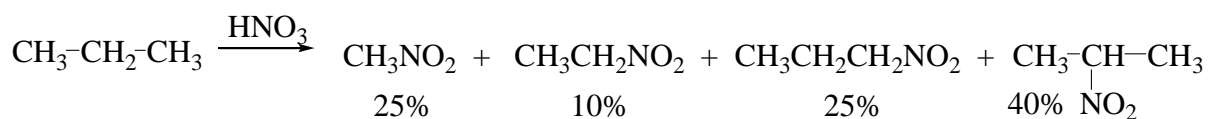


Основными факторами, влияющими на скорость реакции нитрования и выход нитросоединений, являются концентрация кислоты, температура и продолжительность процесса. Так, например, нитрование гексана проводят азотной кислотой (уд.вес 1.075) при температуре 140°C:



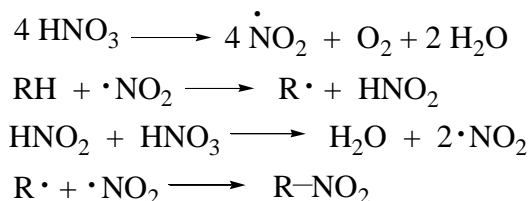
Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и продуктов окисления.

Практическое значение получил также метод парофазного нитрования алканов (Хэсс, 1936 г.). Нитрование проводят при температуре 420°C и непродолжительном пребывании углеводорода в реакционной зоне (0.22-2.9 сек). Нитрование алканов по Хэссу приводит к образованию смеси нитропарафинов:



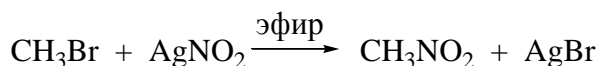
Образование нитрометана и этана происходит в результате расщепления углеводородной цепи.

Реакция нитрования алканов протекает по свободнорадикальному механизму, причем азотная кислота является источником диоксида азота NO₂:

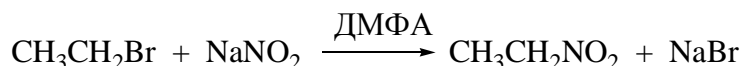


2) Реакция Мейера (1872)

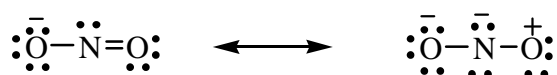
Взаимодействие галоидных алкилов с нитритом серебра приводит к получению нитроалканов:



Способ получения нитроалканов из галоидных алкилов и нитрита натрия в среде ДМФА (диметилформамида) предложен Корнблумом. Реакция протекает по механизму S_N2.

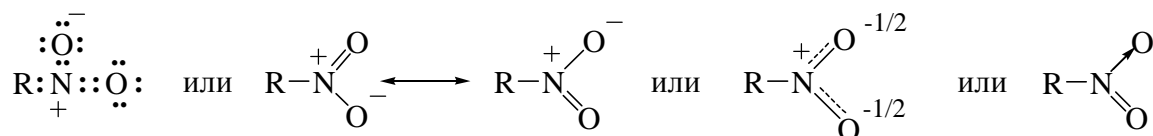


Наряду с нитросоединениями в реакции образуются нитриты, это связано с амбидентностью нитрит-аниона:



7.1.3. Строение нитроалканов

Строение нитроалканов может быть представлено октетной формулой Льюиса или резонансными структурами:



Одна из связей атома азота с кислородом является семиполярной.

7.1.4. Физические свойства

Нитросоединения жирного ряда – жидкости или твердые вещества, мало растворимые в воде, ядовиты. В таблице 9 приведены температуры кипения, плотность и показатель преломления наиболее распространенных нитропарафинов. Нитросоединения – полярные вещества; их дипольные моменты 3.5-4.0 Д.

Таблица 9

Физические свойства нитроалканов

№	Вещество	Т. кип., °С	ρ , г/см ³	n_D^{20}
1	Нитрометан	101.2	1.132	1,3935
2	Нитроэтан	114.0	1.047	1.3901 (24°C)
3	1-Нитропропан	131.6	1.008	1.4003 (24°C)
4	2-Нитропропан	120.8	1.024	1.38195
5	Тетранитрометан	125.7	1.631	1.4384
6	Тринитрометан (нитроформ)	45*	1.615	-
7	Гексанитроэтан	142*		-

* т. пл.

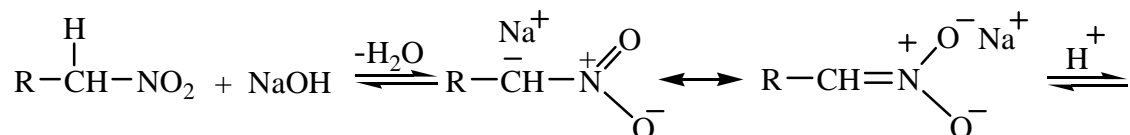
7.1.5. Химические свойства

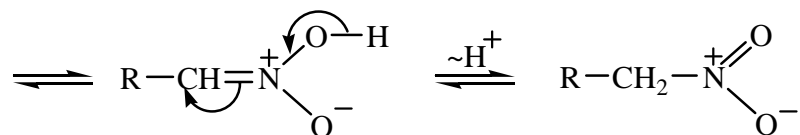
Химические превращения нитроалканов связаны с реакциями по α -водородному атому и нитрогруппе.

К реакциям по α -водородному атому следует отнести реакции со щелочами, с азотистой кислотой, альдегидами и кетонами.

1) Образование солей

Нитросоединения относятся к псевдокислотам – они нейтральны и не проводят электрический ток, однако взаимодействуют с водными растворами щелочей с образованием солей, при подкислении которых образуется аци-форма нитросоединения, самопроизвольно изомеризующаяся затем в нитро-форму:

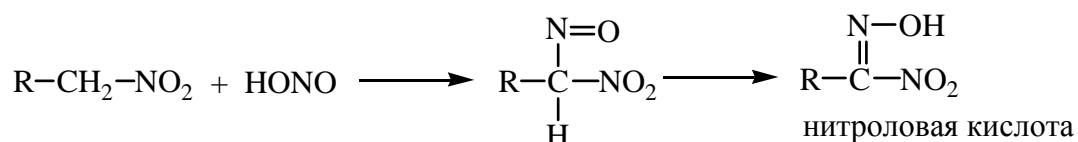




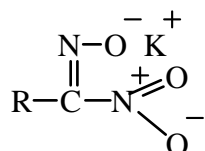
Анионы нитроалканов – амбидентные нуклеофилы, обладающие двойственной реакционной способностью.

2) Реакции с азотистой кислотой

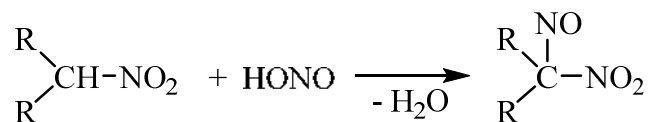
Первичные нитросоединения взаимодействуют с азотистой кислотой (HONO) с образованием нитроловых кислот:



Нитроловые кислоты при обработке щелочами образуют соль кроваво-красного цвета:



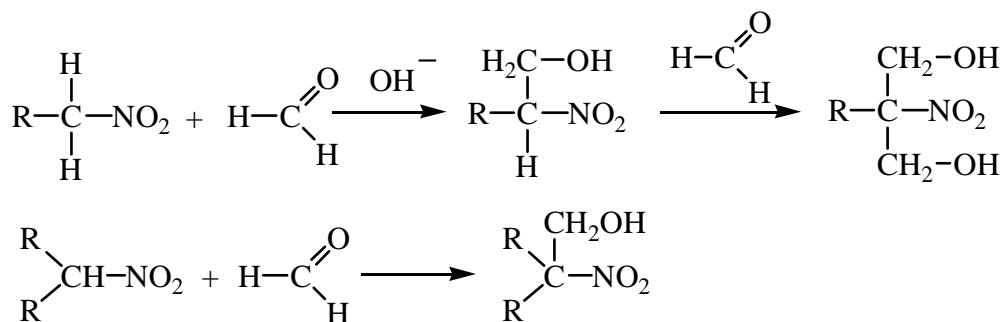
Вторичные нитроалканы образуют псевдонитролы (гем-нитронитрозоалканы) синего или зеленоватого цвета:



Третичные нитросоединения с азотистой кислотой не реагируют. Эти реакции используют для качественного определения первичных, вторичных и третичных нитросоединений.

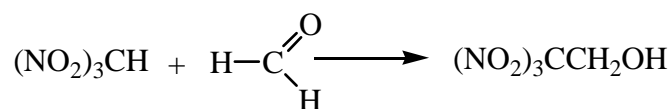
3) Синтез нитроспиртов (реакция Анри)

Первичные и вторичные нитросоединения взаимодействуют с альдегидами и кетонами в присутствии щелочей с образованием нитроспиртов:



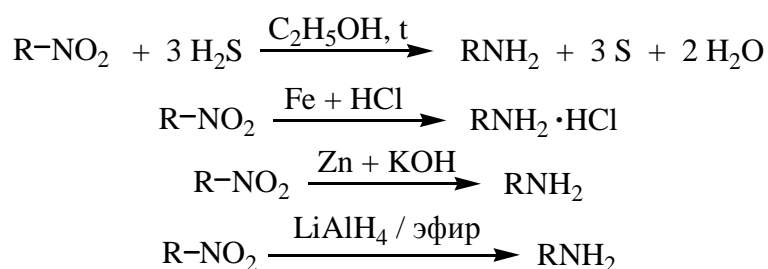
Нитрометан с формальдегидом дает три(гидроксиметил)нитрометан $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. При восстановлении последнего образуется аминспирт $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ – исходное вещество для получения моющих средств и эмульгаторов. Тринитрат три(гидроксиметил)-нитрометана $\text{NO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$ является ценным взрывчатым веществом.

Нитроформ (тринитрометан) при взаимодействии с формальдегидом образует тринитроэтиловый спирт:

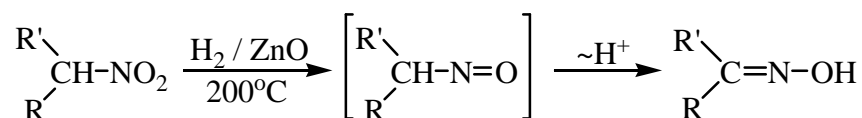


4) Восстановление нитросоединений

Полное восстановление нитросоединений в соответствующие амины можно осуществить многими методами, например действием сероводорода, железа в соляной кислоте, цинком и щелочью, алюмогидридом лития:

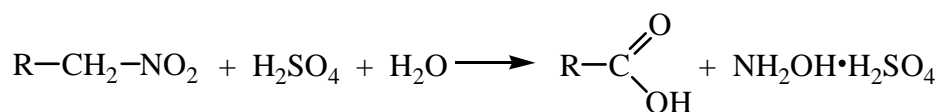


Известен также метод неполного восстановления, в результате которого образуется оксим соответствующего альдегида или кетона:



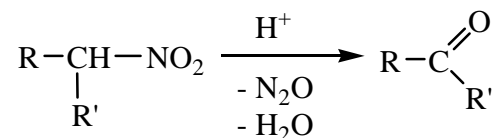
5) Взаимодействие нитросоединений с кислотами

Практическую ценность представляют реакции нитросоединений с кислотами. Первичные нитросоединения при нагревании с 85%-ной серной кислотой превращаются в карбоновые кислоты.



6) Реакция Нефа

Реакция Нефа заключается в гидролизе ацильных форм нитросоединений (нитроновых кислот), и поэтому в неё могут вступать первичные и вторичные алифатические и алициклические нитросоединения.



7.1.6. Отдельные представители

Практическая значимость нитросоединений очень высока, несмотря на их токсичность. Они применяются как исходные соединения для получения аминов, взрывчатых веществ, топлива для реактивных двигателей, как растворители, промежуточные продукты для синтеза лекарственных препаратов, красителей.

Нитрометан применяют как ракетное топливо, а также в производстве хлорпикрина и нитроспиртов. Он находит применение как растворитель для восков и жиров, как экстрагент ароматических углеводородов. Обладает наркотическим действием.

Трихлорнитрометан (хлорпикрин) применяется как пестицид и в синтезе арилметановых красителей. Сильный лакриматор.

7.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

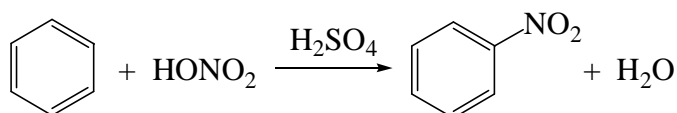
К ароматическим нитросоединениям относятся вещества, содержащие нитрогруппу в бензольном кольце. Примерами таких веществ являются *нитробензол*, *нитротолуол* (существует в виде *о*-, *м*- и *п*-изомеров), *динитробензол* (*о*-, *м*- и *п*-изомеры), *1,3,5-тринитробензол*, *гексанитробензол*. Они являются полупродуктами в синтезе красителей, применяются как взрывчатые вещества, растворители, душистые вещества и т.д.

Жирноароматическими нитросоединениями называются соединения, содержащие нитрогруппу в боковой цепи.

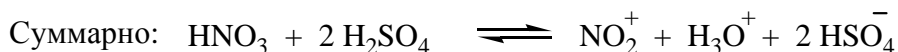
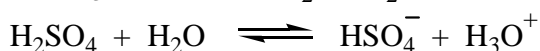
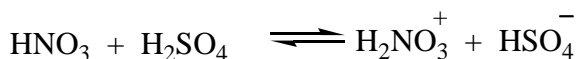
7.2.1. Способы получения

1) Нитросоединения с нитрогруппой в ядре

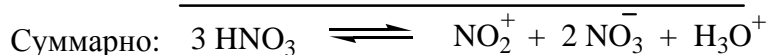
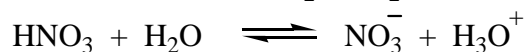
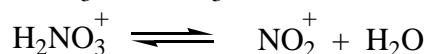
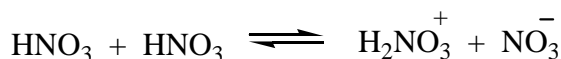
Нитросоединения с нитрогруппой в ядре получают нитрованием ароматических углеводородов азотной кислотой, смесью азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*), а также смесью азотной кислоты с уксусной кислотой или с уксусным ангидридом, солями нитрония (NO_2BF_4 , NO_2ClO_4) и др.:



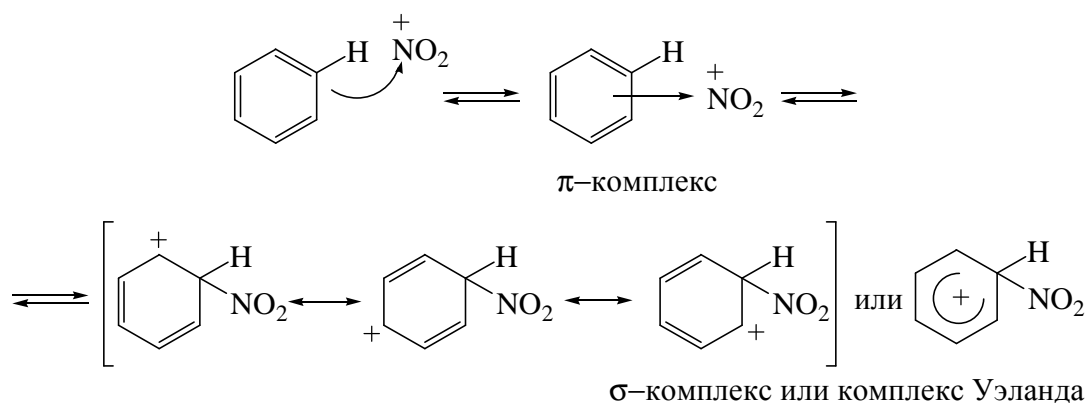
Нитрующим агентом является нитроний-катион NO_2^+ , образование которого в смеси азотной и серной кислот описывается следующими уравнениями:



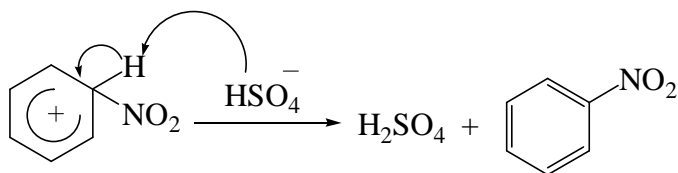
В азотной кислоте образование нитроний-катиона происходит в результате автопротолиза:



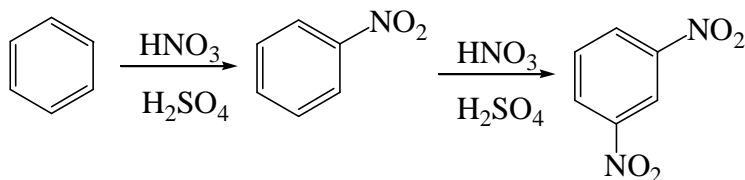
Механизм реакции нитрования ароматических соединений подробно изучен. Взаимодействие с нитроний-катионом ароматического соединения протекает через π - и σ -комплексы:



В отрыве протона участвует гидросульфат-анион.

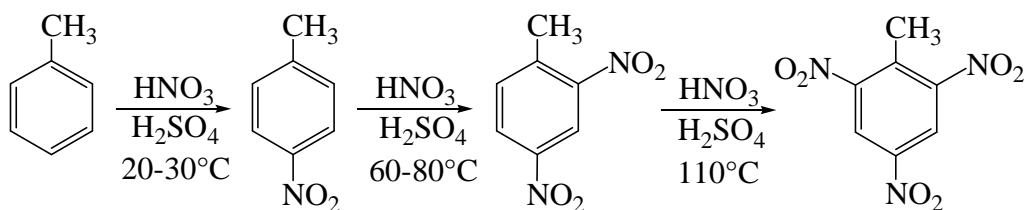


Реакция нитрования существенно зависит как от строения ароматического соединения (субстрата), так и состава нитрующей смеси и ее количества. Так, при нитровании нитробензола вторая нитрогруппа вступает в *м*-положение и для ее введения необходимы жесткие условия нитрования: концентрированная кислота, высокая температура. Максимальная скорость нитрования нитробензола в *м*-динитробензол достигается в 90%-ной серной кислоте, снижение концентрации до 80% снижает скорость реакции в 3000 раз:

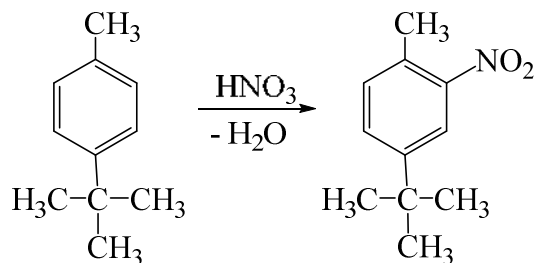


Третья нитрогруппа вводится в молекулу 1,3-динитробензола с еще большим трудом с образованием 1,3,5-тринитробензола.

В то же время толуол нитруется до тринитротолуола в более мягких условиях, чем бензол. При мононитровании толуола образуются три изомерных *о*-, *м*- и *п*-нитротолуола с преобладанием *о*- и *п*- изомеров:



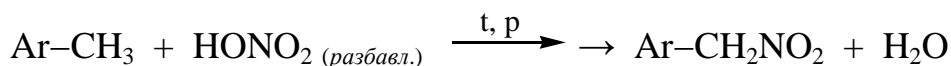
Состав изомеров при нитровании зависит не только от электронодонорного характера группы (NH_2 , CH_3), но и объема заместителя (стерическое влияние). При нитровании гомологов бензола, содержащих 2 заместителя, замещение на нитрогруппу происходит рядом с заместителем меньшего объема:



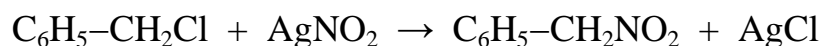
2) Жирноароматические нитросоединения

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи получают теми же методами, что и нитросоединения жирного ряда:

а) Нитрование гомологов бензола разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова).



б) Реакция галогенпроизводных с галогеном в боковой цепи с нитритом серебра (реакция Мейера)



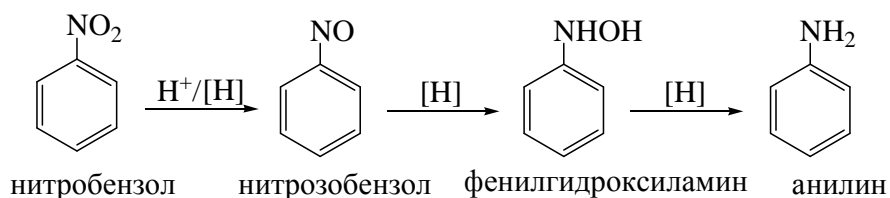
7.2.2. Химические свойства нитросоединений ароматического ряда

Химические свойства нитросоединений ароматического ряда обусловлены наличием в молекуле нитрогруппы и ароматического ядра.

1) Восстановление

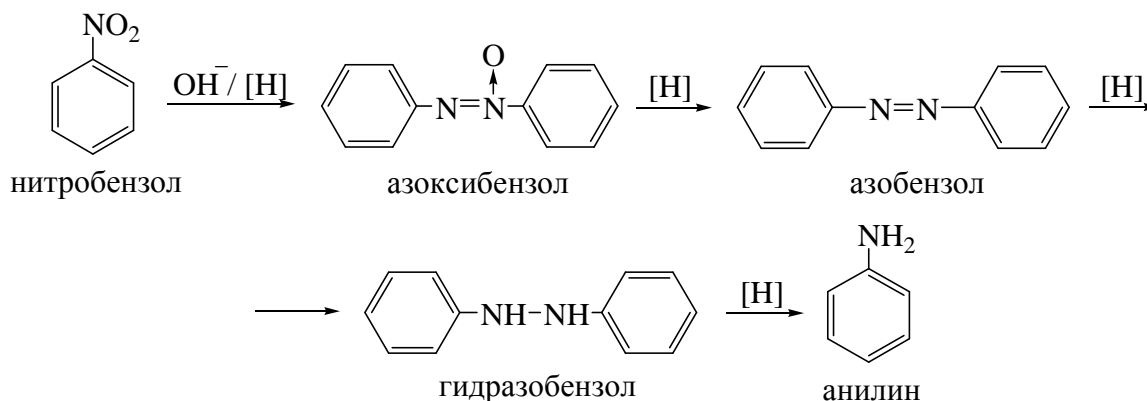
Впервые нитробензол был восстановлен до анилина с помощью сернистого аммония в 1842 г. Н.Н. Зининым. Это открытие сыграло важнейшую роль в развитии химической технологии, особенно в химии красителей, медикаментов и фотохимикатов.

Было установлено, что восстановление ароматических нитросоединений в ароматические амины происходит в несколько стадий и что его течение зависит от pH среды. В нейтральной и кислой среде конечными продуктами восстановления являются ароматические амины, причем в кислой среде промежуточные продукты выделить, как правило, не удастся.

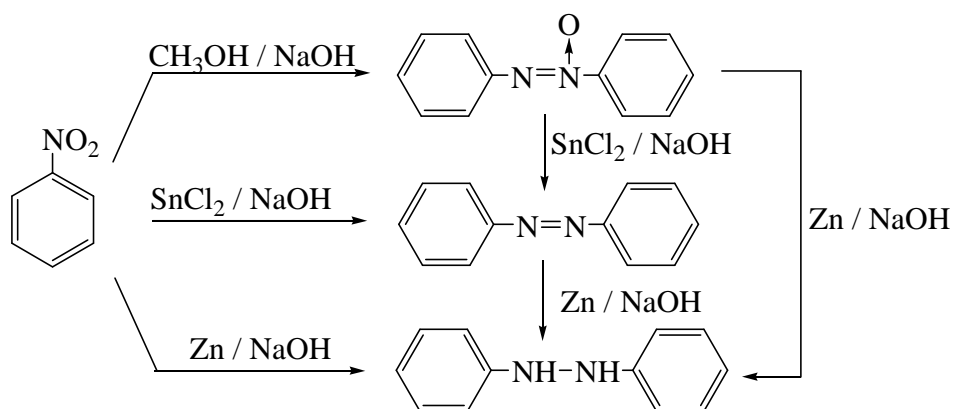


В нейтральной среде можно выделить нитрозобензол и фенилгидроксиламин.

Восстановление нитробензола в щелочной среде также протекает в несколько стадий:



Важным фактором при восстановлении ароматических нитросоединений является сила восстанавливающего агента:



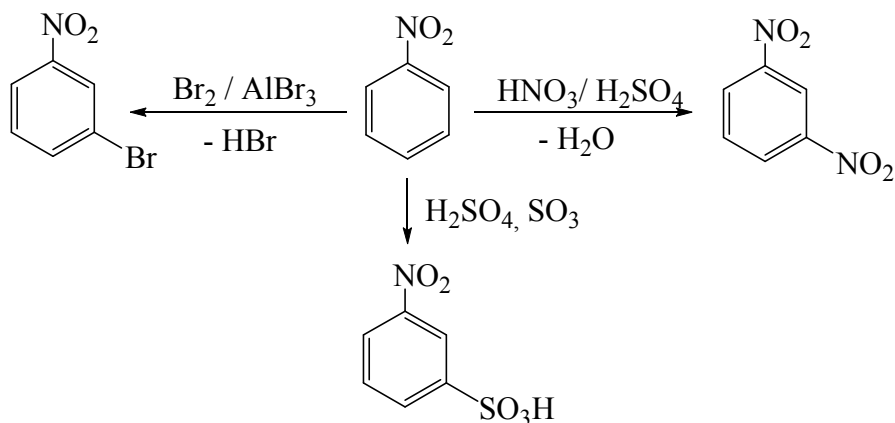
Различные продукты восстановления можно получать, пользуясь методом электрохимического восстановления. В зависимости от потенциала на электродах можно получать различные вещества.

Особое значение в настоящее время играет каталитическое восстановление нитросоединений. Так, восстановление водородом в присутствии катализатора было проведено в 1872 году М.М. Зайцевым. Для превращения нитробензола в анилин смесь паров нитробензола с водородом пропускают через трубку с палладиевой чернью при температуре 150°C.

Наиболее подходящим катализатором восстановления является палладий. Метод каталитического восстановления нитробензола водородом используют в промышленном масштабе.

2) Реакции электрофильного замещения

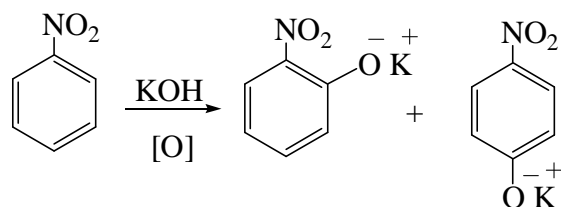
Нитрогруппа в реакциях электрофильного замещения направляет электрофил в *мета*-положение. Причем реакционная способность бензольного кольца уменьшается. Нитробензол может вступать в реакции галогенирования, нитрования, сульфирования.



При бромировании нитробензола образуется *м*-бромнитробензол, при нитровании – *м*-динитробензол. Сульфирование нитробензола дает *м*-нитробензолсульфокислоту.

3) Реакции нуклеофильного замещения

В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа направляет нуклеофильный агент в *орто*- и *пара*-положения. Так, при нагревании нитробензола с порошкообразным KOH в присутствии окислителя (например, кислорода воздуха) получается смесь *о*- и *п*-нитрофенолятов:

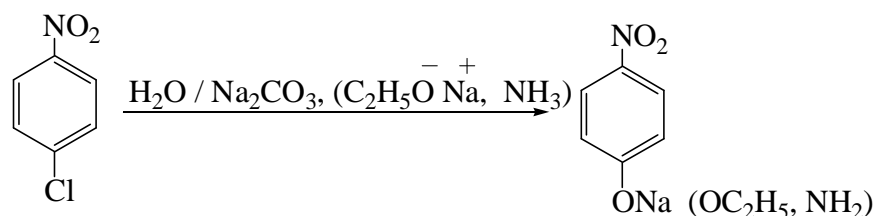


Одна из нитрогрупп в *о*- или *п*-динитробензоле легко замещается гидрокси-, алкокси- или аминогруппой.

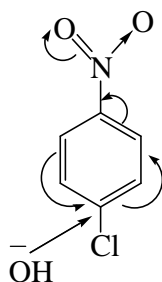
Следует заметить, что благодаря сильно выраженному электроноакцепторному характеру, нитрогруппа оказывает

значительное влияние и на атомы галогена, находящиеся по отношению к ней в *o*- и *n*-положениях.

Так, в случае *o*- и *n*-нитрохлорбензолов галоген под влиянием нитрогруппы приобретает высокую подвижность и легко замещается на гидрокси-, алкокси- или аминогруппу:



Это связано с тем, что под влиянием нитрогруппы на атоме углерода образуется положительный заряд, этот атом углерода подвергается атаке анионами с вытеснением ранее имевшегося заместителя:



Подвижность галогена значительно возрастает с увеличением числа нитрогрупп. Например, 2,4,6-тринитрохлорбензол в водной среде образует пикриновую кислоту.

7.2.3. Отдельные представители

Нитробензол (т. кип 210°C) получают нитрованием бензола. В чистом виде – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля. Не растворим в воде. Тяжелее воды, ядовит. Является растворителем для некоторых веществ. Применяется почти исключительно в производстве анилина.

Тринитробензол получают с низким выходом при нитровании бензола. Обычный путь синтеза – окисление и декарбоксилирование тринитротолуола. Т. пл. 172°C . Сильное, но малодоступное взрывчатое вещество.

Нитротолуолы получают нитрованием толуола. *о*- и *м*-Нитротолуолы – жидкости, *п*-нитротолуол – кристаллическое вещество. Нитротолуолы применяются для получения толуидинов – важных полупродуктов в производстве красителей.

2,4,6-Тринитротолуол (тротил, тол) получают нитрованием толуола. Важнейшее взрывчатое вещество.

7.3. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Амины – производные аммиака, в которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Амины классифицируют по числу атомов водорода, замещенных на углеводородные радикалы. Различают *первичные* $R-NH_2$, *вторичные* R_2NH и *третичные* R_3N амины.

Известны и соединения с четвертичным атомом азота – *соли аммония* $R_4N^+X^-$. В этом случае азот несет положительный заряд.

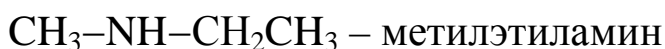
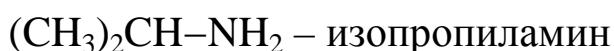
В зависимости от типа радикала различают *алифатические* и *ароматические* амины:



7.3.1. Изомерия и номенклатура алифатических аминов

Изомерия в ряду алифатических аминов связана с изомерией углеводородного радикала, количеством заместителей у атома азота и положением атома азота в углеводородной цепи (метамерия).

Многие амины имеют тривиальные названия. По рациональной номенклатуре названия аминов образуются из названий углеводородных остатков, связанных с атомом азота и окончания **-амин**:

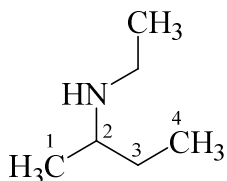


По номенклатуре IUPAC для простых аминов используют рациональные названия. Для аминов более сложного строения к

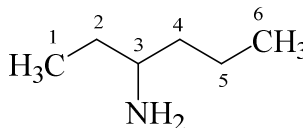
названию углеводорода добавляют окончание **-амин**. Углеводородная цепь нумеруется с того конца, к которому ближе аминогруппа:



N-метилбутан-1-амин



N-этилбутан-3-амин



гексан-3-амин

При наличии более старших функциональных групп аминогруппа обозначается приставкой:

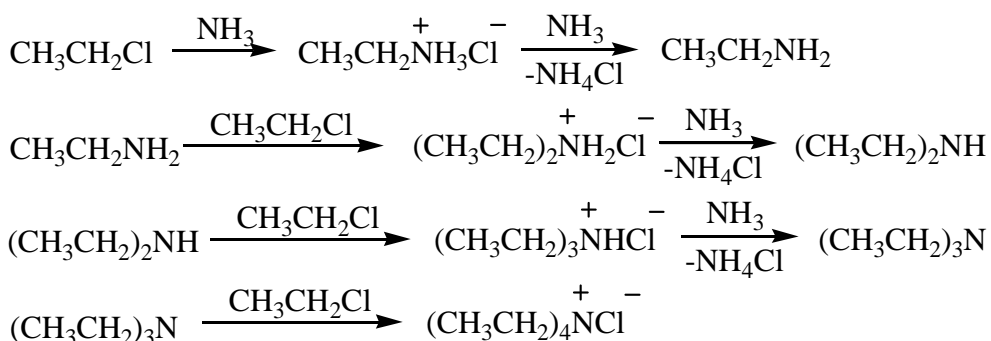


2-аминоэтанол

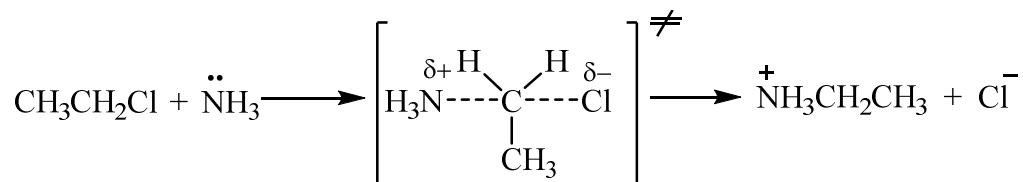
7.3.2. Способы получения алифатических аминов

1) Аммонолиз галогеналканов

При нагревании галогеналканов со спиртовым раствором аммиака в запаянных трубках образуется смесь продуктов. При взаимодействии аммиака с галогеналканами образуются первичные алкиламины. Моноалкиламины являются более сильными нуклеофилами, чем аммиак; они будут легко реагировать с галогеналканом, давая значительные количества вторичных и третичных аминов и даже четвертичные соли аммония:



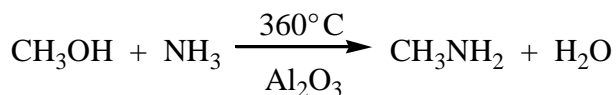
Аммонолиз галогенпроизводных относится к реакциям нуклеофильного замещения. В частности, реакция $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ с NH_3 протекает по механизму S_N2 :



Как было отмечено выше, в результате реакции образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов, а также четвертичные аммонийные соли, поэтому первичные амины обычно получают другими способами.

2) Аммонолиз спиртов

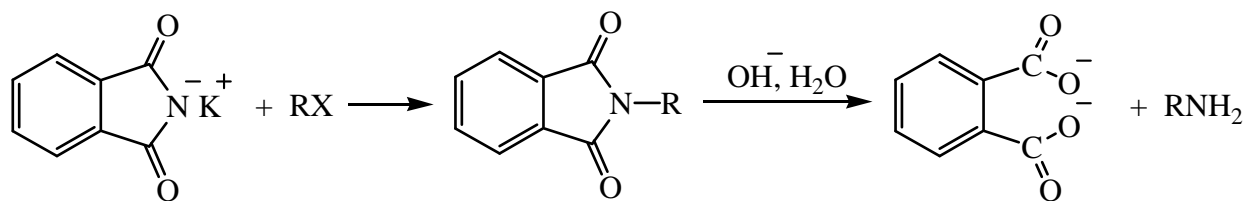
Реакция состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или амине на алкильные группы. Это важнейший способ синтеза первичных аминов:



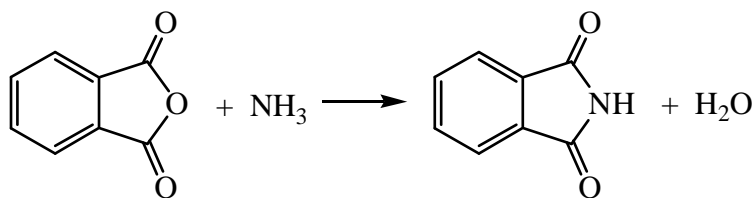
Аммонолиз спиртов реализован в значительных масштабах для синтеза низших алифатических аминов (метил- и этиламины). Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей и как промежуточные продукты органического синтеза (получение других аминов, диметилгидразина, анионообменных смол и анионоактивных веществ, пестицидов, карбаматов и дитиокарбаматов).

3) Синтез Габриэля

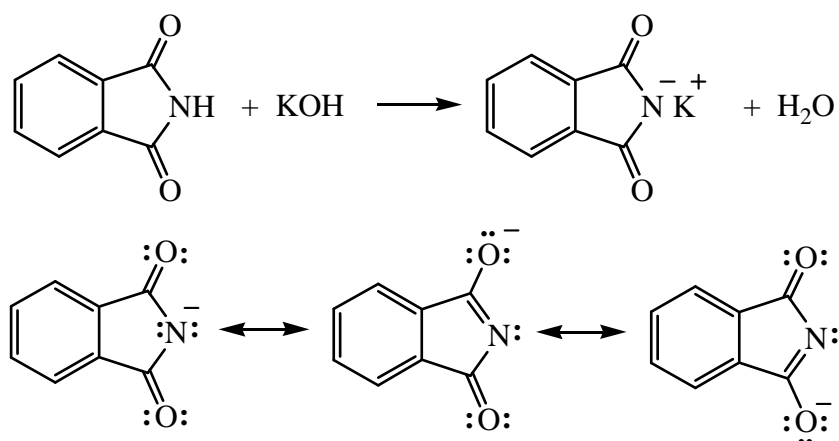
Синтез Габриэля позволяет получать первичные амины, свободные от более высокоалкилированных продуктов. Алкилирование фталимида калия по механизму S_N2 дает N-алкилфталимид, который гидролизуют до соответствующего амина:



Фталимид получают при нагревании фталевого ангидрида с аммиаком:

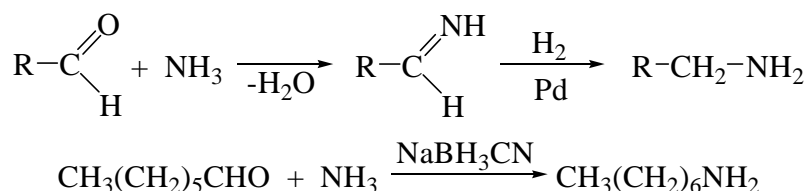


Фталимид обладает кислотными свойствами из-за делокализации отрицательного заряда имид-аниона по двум ацильным атомам кислорода. Он теряет протон, связанный с азотом, при взаимодействии с основанием типа гидроксида калия, в результате чего образуется фталимид-ион:



4) *Восстановительное аминирование карбонильных соединений*

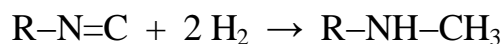
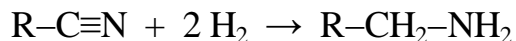
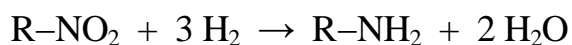
Многие карбонильные соединения превращаются в амины в процессе восстановления в присутствии аммиака. Восстановление осуществляется либо каталитическим гидрированием, либо с помощью цианборгидрида натрия NaBH_3CN . Механизм этой реакции включает две основные стадии: образование имиона и восстановление имиона в амин:



Если вместо аммиака использовать первичный амин, то продуктом реакции будет вторичный амин.

5) Восстановление нитроалканов, оксимов, нитрилов, амидов

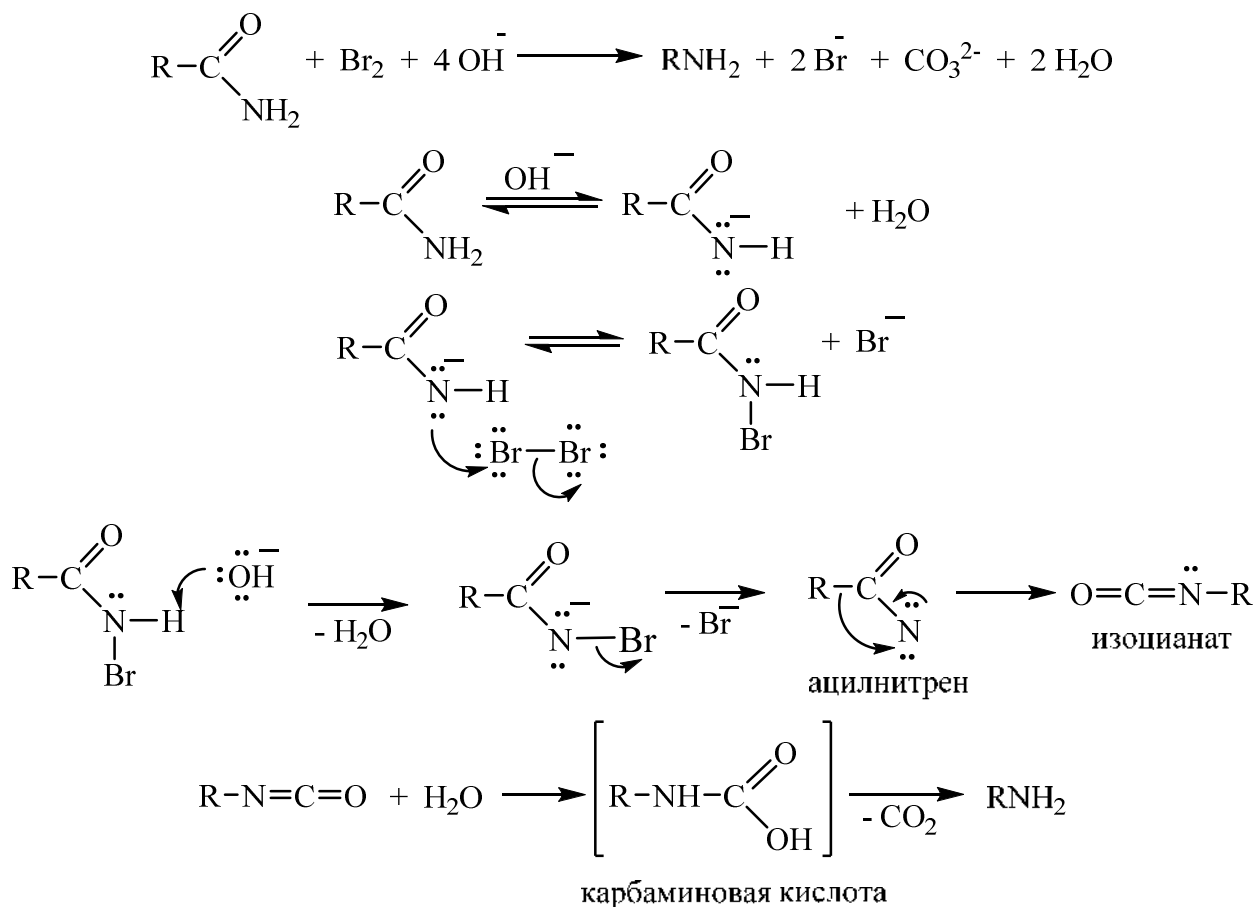
Азотсодержащие соединения (нитроалканы, оксимы, амиды, нитрилы и изонитрилы) под действием водорода или других восстановителей (LiAlH_4) дают амины:



Катализаторы - Pt, Pd, Ni.

6) Расщепление амидов кислот (перегруппировка Гофмана)

Амиды алифатических и ароматических карбоновых кислот реагируют со щелочными растворами иода, брома или хлора с образованием первичных аминов. Это так называемая гипогалогенитная реакция Гофмана, позволяющая не только синтезировать первичные амины, но и укорачивать углеродную цепь на один атом.

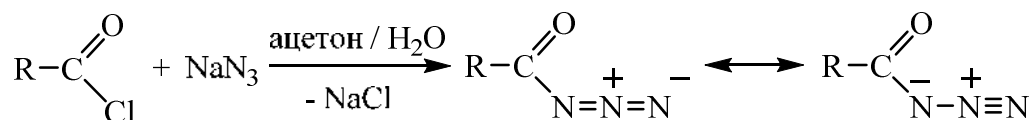


Сначала из стабилизированного резонансом амид-иона образуется N-галогензамещенный амид (здесь N-бромамид), который в щелочном

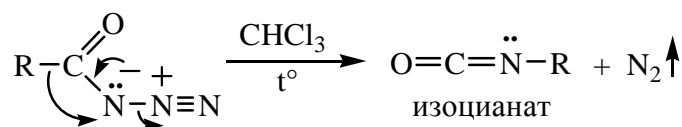
растворе неустойчив и превращается в *изоцианат*. Изоцианаты, так же как их углеродные аналоги (кетены), быстро реагируют с водой. Продукт гидратации, *карбаминовая кислота*, легко декарбоксилируется с образованием амина.

7) Перегруппировка Курциуса

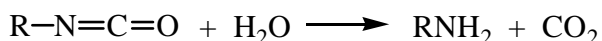
Хлорангидриды кислот, взаимодействуя с азидом натрия, дают *ацилазиды* (азиды кислот), которые при нагревании превращаются в изоцианаты:



Превращение ацилазидов в изоцианаты носит название *перегруппировки Курциуса*.



Затем изоцианаты реагируют с водой и образуются амины:



7.3.3. Физические свойства

Первичные и вторичные амины способны образовывать межмолекулярные водородные связи. Поэтому амины имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения с той же молекулярной массой. Спирты и карбоновые кислоты образуют более прочные водородные связи, чем амины. Поскольку третичные амины не содержат водородных атомов при атоме азота, они не образуют водородных связей.

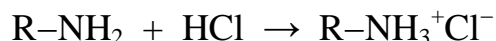
Низкомолекулярные амины смешиваются с водой в любых соотношениях.

7.3.4. Химические свойства аминов

Химические свойства аминов определяются наличием и характером (первичная, вторичная, третичная) аминогруппы.

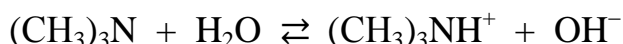
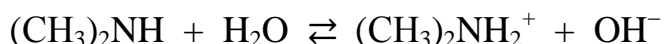
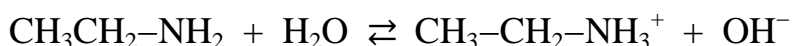
1) Реакции аминов с кислотами

Амины, подобно аммиаку, являются основаниями. Они реагируют с кислотами с образованием солей:

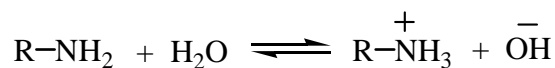


Эти соли при взаимодействии с водными растворами оснований выделяют амины.

Водные растворы аминов имеют щелочную среду:



Основность аминов определяется легкостью, с которой амин отщепляет протон от воды. Константа равновесия этой реакции называется *константой основности* K_b амина:



$$K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2]}$$

Увеличение K_b означает повышение основности (см. табл. 10).

Таблица 10

Константы основности аммиака и некоторых аминов

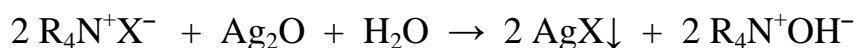
Вещество	K_b
Аммиак	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	$4.5 \cdot 10^{-4}$
Этиламин	$5.1 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	$10.0 \cdot 10^{-4}$
Триэтиламин	$5.6 \cdot 10^{-4}$

Как видно из этого примера, замена атомов водорода на алкильные группы увеличивает основность азота. Это согласуется с электронодонорной природой алкильных групп, стабилизирующих сопряженную кислоту амина R_3NH^+ и тем самым повышающим его основность. Дополнительная стабилизация сопряженной кислоты

амина происходит за счет эффекта *сольватации* молекулами растворителя. Триэтиламин обладает несколько меньшей основностью, чем диэтиламин. Полагают, что это вызвано уменьшением эффекта сольватации. Поскольку пространство вокруг атома азота занято алкильными группами, стабилизация на нем положительного заряда молекулами растворителя затруднена. В газовой фазе, где нет влияния молекул растворителя, триэтиламин обладает большей основностью, чем диэтиламин.

2) Алкилирование аминов галогеналканами

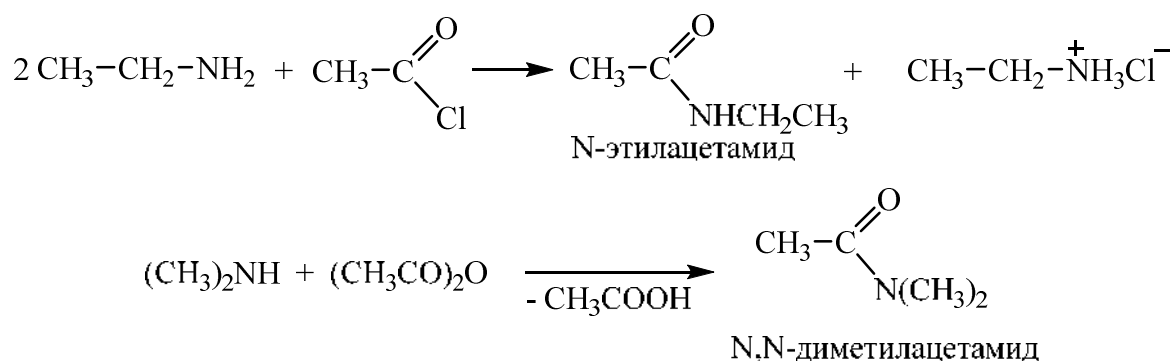
Амины легко реагируют с галогеналканами, образуя вторичные и третичные амины, как показано выше. На последней стадии образуются *четвертичные соли аммония* – четыре углеводородных радикала ковалентно связаны с азотом, положительный заряд уравновешен наличием отрицательного иона. Из четвертичных солей можно выделить четвертичные основания:



Четвертичные аммониевые основания (бесцветные кристаллические вещества) по основности сопоставимы с NaOH, KOH.

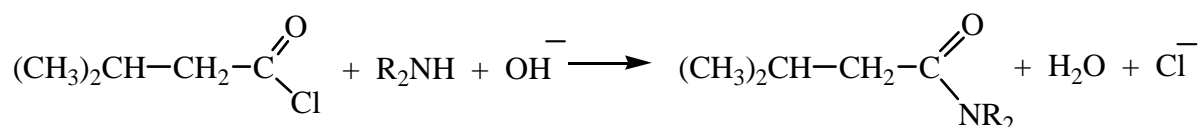
3) Ацилирование аминов (получение амидов)

Первичные и вторичные амины реагируют с ангидридами и галогенангидридами кислот с образованием амидов:



Образующаяся в ходе реакции кислота связывает эквивалентное количество непрореагировавшего амина. Такой метод становится неэкономичным, если амин трудно синтезировать или он представляет собой дорогостоящий реактив. Поэтому амины часто

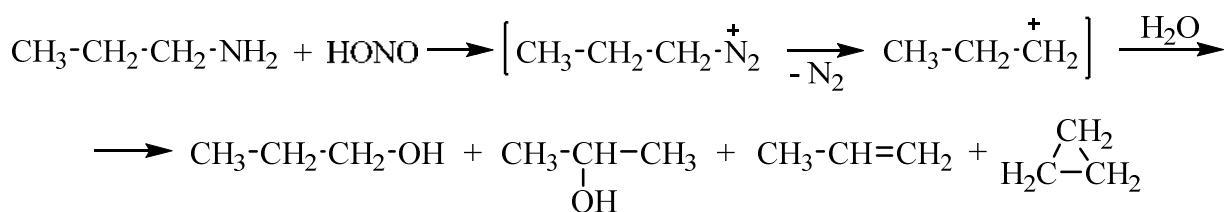
ацилируют по *методу Шоттен-Баумана*, который заключается во взаимодействии амина и ацилирующего агента в присутствии водного раствора гидроксида натрия:



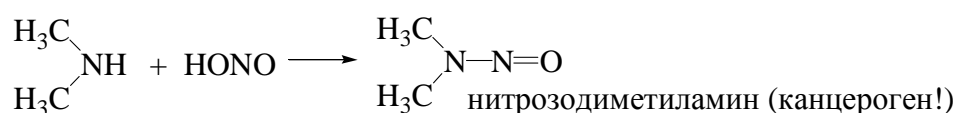
4) Взаимодействие с азотистой кислотой

Азотистая кислота HONO неустойчива, но ее водный раствор можно получить, растворив при охлаждении нитрит натрия в разбавленной кислоте, например, соляной.

Первичные алифатические амины реагируют с холодным водным раствором азотистой кислоты с образованием невыделяемых *дiazониевых солей*, при разложении которых образуется смесь различных продуктов:



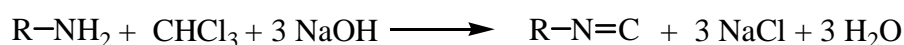
Вторичные алифатические амины реагируют с азотистой кислотой с образованием *N-нитрозоаминов* желтого цвета. Эти соединения, амиды азотистой кислоты, являются очень слабыми основаниями.



При взаимодействии третичных алкиламинов с азотистой кислотой образуются сложные смеси.

5) Образование изонитрилов

Первичные алифатические амины образуют изонитрилы при слабом нагревании с хлороформом в присутствии концентрированного раствора щелочи:



7.3.5. Отдельные представители

Все амины ядовиты и являются кровяными ядами. Особенно опасны их N-нитрозопроизводные.

Метиламин применяется в производстве инсектицидов, фунгицидов, ускорителей вулканизации, поверхностно-активных веществ, красителей, ракетных топлив, растворителей.

Некоторые амины применяются как селективные растворители для извлечения урана из сернокислых растворов. Амины, обладающие запахом рыбы, используются как приманка в борьбе с полевыми грызунами.

В последние годы третичные амины и соли четвертичных аммониевых оснований получили широкое распространение в качестве катализаторов межфазного переноса в органическом синтезе.

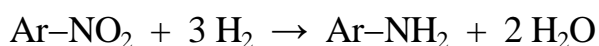
7.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Ароматические амины могут быть *первичными* ArNH_2 (анилин, толуидины), *вторичными* Ar_2NH (дифениламин) и *третичными* Ar_3N (трифениламин), а также жирноароматическими $\text{ArN}(\text{CH}_3)_2$ (N,N-диметиланилин).

7.4.1. Способы получения ароматических аминов

1) Восстановление нитросоединений (реакция Зинина)

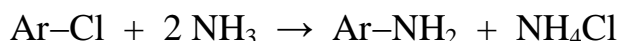
В качестве восстановителей используются железо и соляная или серная кислота, олово и соляная кислота, сероводород и сульфиды щелочных металлов и аммония, гидросульфиты, водород в присутствии катализатора (Ni, Pd, Pt). Восстановление также можно осуществить электрохимически.



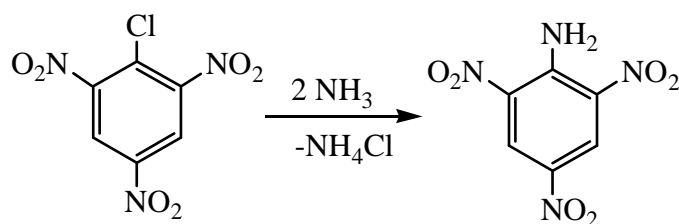
Более подробно восстановление нитробензола было рассмотрено при обсуждении химических свойств ароматических нитросоединений.

2) Аммонолиз арилгалогенидов (алкилирование аммиака арилгалогенидами)

Ароматические амины получают из арилгалогенидов и аммиака:



Вследствие малой подвижности галогена реакцию приходится вести при высоких давлениях, температурах в присутствии катализаторов – меди и ее солей. Только в тех случаях, когда в *o*- или *n*-положении к галогену находятся сильно электроноакцепторные группы, например, нитрогруппа, галоген легко замещается на аминогруппу.



3) Реакция Гофмана

Ароматические амины могут также быть получены из кислот через амиды по реакции Гофмана.

Синтез первичных аминов действием брома и щелочи на амиды карбоновых кислот. Образующиеся амины содержат на один атом углерода меньше, чем исходный амид:



4) Получение вторичных ароматических аминов

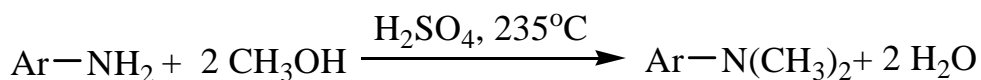
Ароматические вторичные амины получают нагреванием ароматических аминов с их солями:



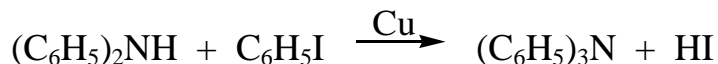
Вторичные жирноароматические амины получают алкилированием первичных ароматических аминов галогенпроизводными или спиртами.

5) Третичные амины

Третичные ароматические амины получают алкилированием или арилированием первичных или вторичных аминов:



Менее доступные третичные ароматические амины получают нагреванием вторичных аминов с арилиодидами в присутствии медного порошка:



7.4.2. Химические свойства ароматических аминов

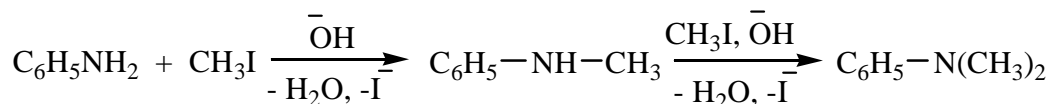
Ароматические амины имеют менее выраженный основной характер, чем алифатические. Так, K_b метиламина составляет $4.5 \cdot 10^{-4}$, тогда как для анилина $3.8 \cdot 10^{-10}$. Уменьшение основности анилина по сравнению с алифатическими аминами объясняется взаимодействием неподеленной пары электронов азота с электронами ароматического ядра – их сопряжением. Сопряжение уменьшает способность неподеленной электронной пары присоединять протон.

Присутствие электроноакцепторных групп в ядре уменьшает основность. Например, константа основности для *о*-, *м*- и *п*-нитроанилинов составляет соответственно $1 \cdot 10^{-14}$, $4 \cdot 10^{-12}$ и $1 \cdot 10^{-12}$. Введение второго ароматического ядра также заметно уменьшает основность (для дифениламина $\sim 7.6 \cdot 10^{-14}$). Дифениламин образует сильно гидролизующиеся в растворах соли только с сильными кислотами. Трифениламин основными свойствами практически не обладает.

С другой стороны, введение алкильных групп (электронодонорные группы) увеличивает основность (K_b N-метиланилина и N,N-диметиланилина равны соответственно $7.1 \cdot 10^{-10}$ и $1.1 \cdot 10^{-9}$)

1) Алкилирование ароматических аминов

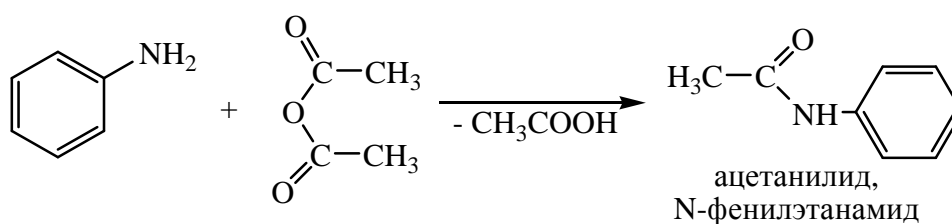
Ароматические амины способны замещать водород аминогруппы на алкилы. Эта реакция приводит к вторичным и третичным аминам:



Алкилирование ведут спиртами или галогеналканами, в качестве катализаторов используют соли одновалентной меди в виде аммиачных комплексов. Образовавшийся амин, в свою очередь, способен реагировать с алкилирующим агентом. Состав продуктов зависит от соотношения реагентов.

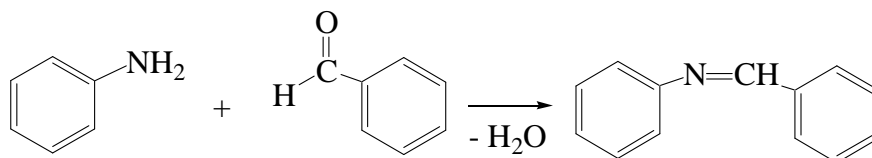
2) Ацилирование ароматических аминов

При действии ацилирующих агентов (кислоты, ангидриды, хлорангидриды) водородный атом аминогруппы замещается на ацильный остаток.



3) Синтез азометинов (оснований Шиффа)

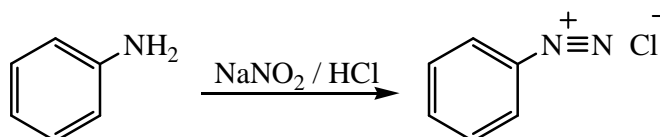
При слабом нагревании ароматических первичных аминов с ароматическими альдегидами легко образуются так называемые основания Шиффа, являющиеся разновидностью азометинов:



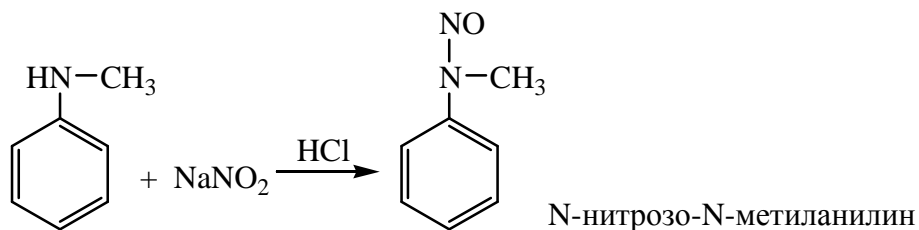
Под действием разбавленных кислот основания Шиффа гидролизуются до альдегида и амина.

4) Реакции аминов с азотистой кислотой

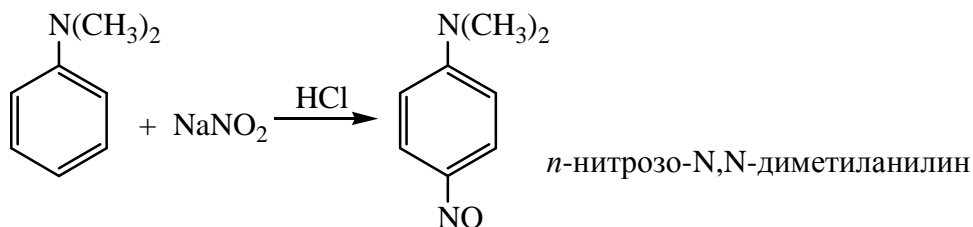
Первичные ароматические амины с азотистой кислотой при $0-5^\circ\text{C}$ образуют соли диазония:



Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозо-N-метиланилины:



Третичные амины с азотистой кислотой вступают в реакцию электрофильного замещения:



7.4.3. Отдельные представители

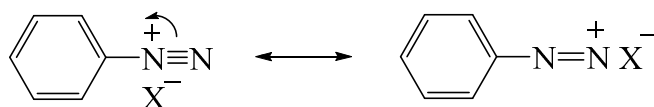
Анилин впервые был получен в результате перегонки индиго с известью (1826 г.). В 1842 г. его получил Зинин восстановлением нитробензола. В незначительных количествах содержится в каменноугольной смоле. В промышленности получают из нитробензола каталитическим гидрированием с медным катализатором в газовой фазе. Анилин в больших количествах идет на получение красителей, циклогексиламина, капролактама, пестицидов и др.

p-Толуидин широко применяется в производстве красителей, особенно фуксина.

N,N-Диметиланилин применяется в производстве красителей и взрывчатых веществ.

7.5. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОСОЕДИНЕНИЯ

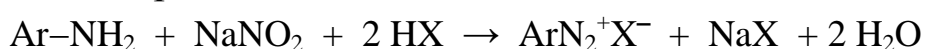
Реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой приводит к образованию солей *дiazония* (И. Гресс, 1858 г.). Эти соли имеют общую формулу $[Ar-N\equiv N]^+X^-$ (где $X = Cl, Br, NO_3, HSO_4$ и др.):



Названия солей диазония образуются добавлением окончания - **диазоний** к названию радикала исходного ароматического соединения с указанием названия аниона, например, фенилдиазонийхлорид или хлорид фенилдиазония.

7.5.1. Получение солей диазония

Наиболее часто для получения солей диазония используют реакцию диазотирования – взаимодействие первичных ароматических аминов с азотистой кислотой или нитритом натрия в присутствии минеральной кислоты:



Диазотирование проводят действием на водный раствор соли амина азотистой кислоты, при этом используют более двух молей минеральной кислоты на один моль амина. Избыток кислоты служит для стабилизации соли диазония. Так как соли диазония разлагаются при нагревании, а диазотирование является экзотермической реакцией, процесс проводят при охлаждении, поддерживая температуру не выше 5°C.

В реакцию диазотирования вступает амин, находящийся в виде основания, поэтому на скорость реакции оказывает влияние как концентрация протонов в растворе, так и основность используемого амина. Электронодонорные заместители увеличивают основность амина, а электроноакцепторные уменьшают. Таким образом, заместители, увеличивающие основность, способствуют протеканию реакции диазотирования.

Азотистая кислота, образующаяся при взаимодействии нитрита натрия с минеральной кислотой, в кислой среде может образовывать несколько нитрозирующих частиц. На природу нитрозирующей частицы влияет среда:

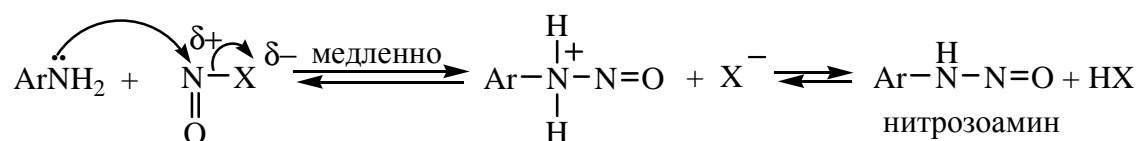
В концентрированной H_2SO_4 : $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}=\text{N}-\text{OSO}_3\text{H}$
нитрозилсерная кислота

В разбавленной H_2SO_4 : $2 \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O}_3$

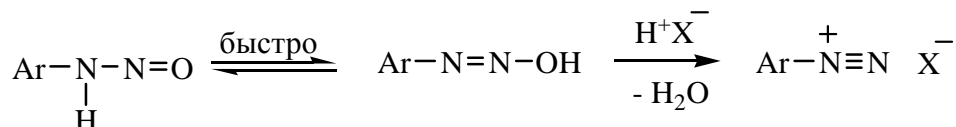
В соляной кислоте: $\text{HNO}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl}$
нитрозилхлорид

Все нитрозирующие агенты могут быть представлены как производные азотистой кислоты $\text{O}=\text{N}-\text{X}$.

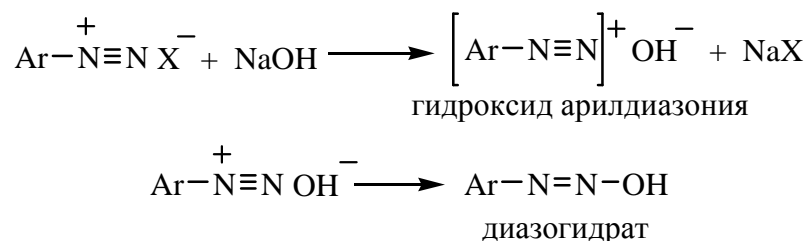
Механизм реакции диазотирования может быть представлен как процесс, в котором амин выступает в качестве нуклеофила, передавая свою неподеленную пару электронов электрофильной частице:



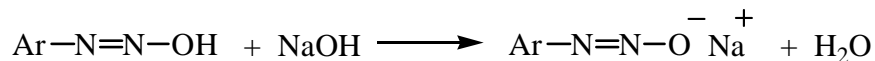
Образующийся нитрозамин в кислой среде превращается в соль диазония:



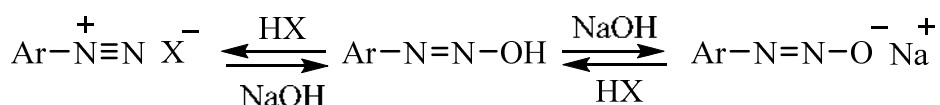
При взаимодействии со щелочью соли диазония переходят в диазогидраты:



Диазогидраты в водных растворах устойчивы и в щелочной среде образуют диазотаты:



Таким образом, диазогидраты в зависимости от кислотности среды могут образовывать соли диазония или диазотаты, т.е. проявляют амфотерные свойства.



7.5.2. Химические свойства

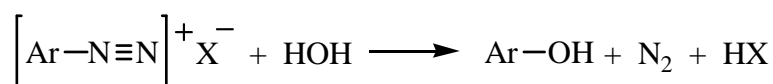
Многочисленные реакции, в которые вступают соли диазония, можно разделить на два класса: реакции с выделением азота (реакции замещения) и реакции без выделения азота.

Реакции замещения азота диазогруппы представляют собой наилучший путь введения в ароматическое кольцо таких заместителей, как галогены, OH, OR, CN, H, NO₂.

1) Реакции с выделением азота

а) Замещение на гидроксигруппу

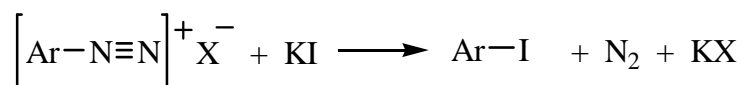
Соли диазония медленно реагируют с водой с образованием фенолов. Реакция протекает даже в ледяном растворе солей диазония, а при повышенных температурах является главной реакцией солей диазония:



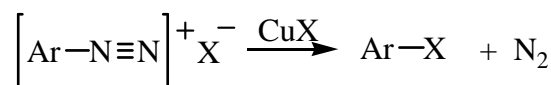
Чтобы исключить реакции взаимодействия образовавшегося фенола с солью диазония (реакция азосочетания) для получения фенола соль диазония медленно добавляют к кипящему раствору разбавленной серной кислоты.

б) Замещение на галоген

Замещение диазогруппы на йод протекает легко при смешении соли диазония с раствором йодида калия:

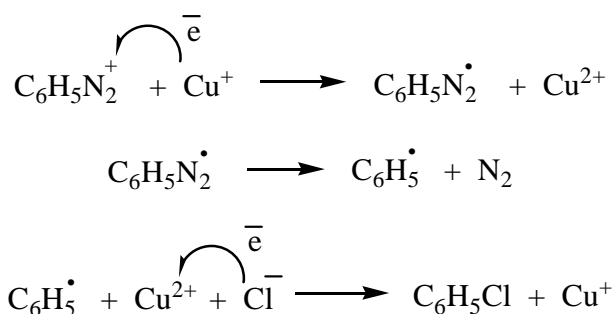


Реакцию замещения диазогруппы на хлор и бром проводят с использованием галогенидов одновалентной меди (редокс-катализатор) и свежеприготовленных солей диазония (реакция Зандмейера):

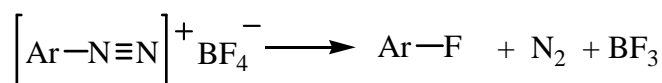


Реакция проходит при комнатной температуре или при нагревании. Иногда реакцию проводят, используя медный порошок и

галогеноводород (реакция Гаттермана). Механизм реакции включает образование свободных арильных радикалов:

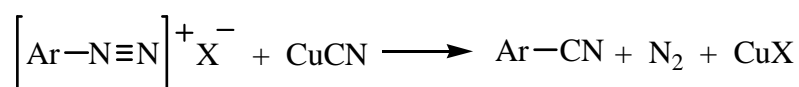


Методом введения фтора в ароматическое кольцо является реакция Шимана – нагревание фторборатных солей диазония:



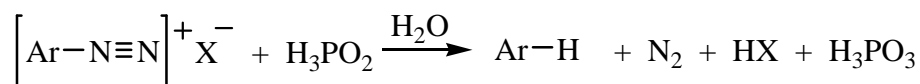
в) Замещение на CN

Замещение диазогруппы на цианогруппу проходит при взаимодействии солей диазония с цианидом одновалентной меди:

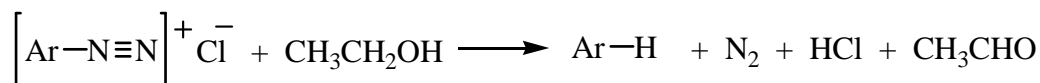


г) Замещение на водород (дезаминирование)

Замещение диазогруппы на водород можно провести при восстановлении солей диазония. Наиболее часто для восстановления используют фосфорноватистую кислоту H_3PO_2 :

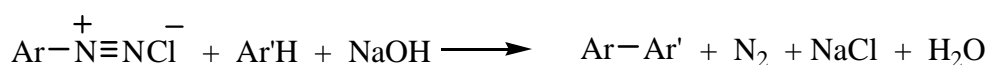


Восстановление можно проводить и используя этиловый спирт:



д) Замещение на Ar

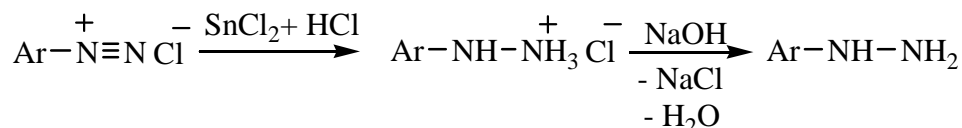
Одним из способов получения производных дифенила является реакция Гомберга, заключающаяся во взаимодействии соли диазония с ароматическими углеводородами в присутствии щелочи:



2) Реакции без выделения азота

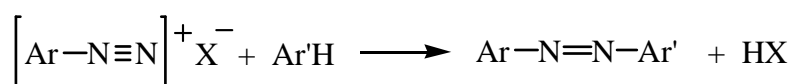
а) Восстановление солей диазония в арилгидразины

При восстановлении солей диазония рассчитанным количеством хлорида олова (II) в соляной кислоте при низкой температуре или избытком сульфита и гидросульфита натрия при нагревании образуются арилгидразины:

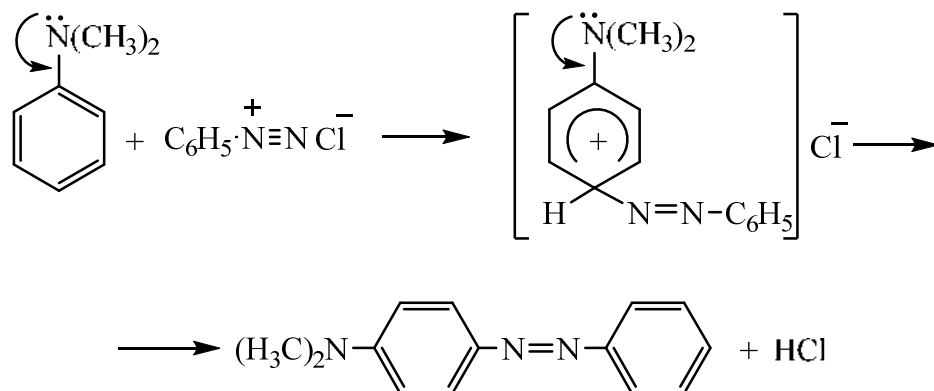


б) Реакции сочетания

В соответствующих условиях соли диазония легко реагируют с фенолами и ароматическими аминами с образованием соединений, в которых атомы азота диазогруппы сохраняются. Такие соединения называют азосоединениями, а реакцию их получения – азосочетанием.

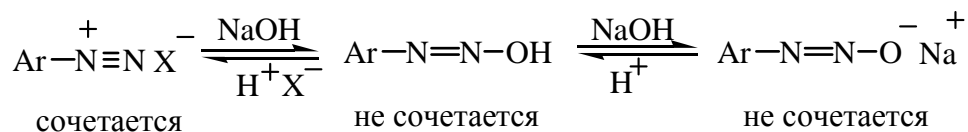


Реакция азосочетания протекает по механизму электрофильного замещения, электрофильной частицей является катион диазония. Поскольку диазоний-катион слабый электрофил, то он атакует лишь реакционноспособные арены, содержащие электронодонорные группы (OH, NH₂, NHR, NR₂). Замещение обычно происходит в *п*-положение к активирующей группе, а если оно занято, то в *о*-положение:

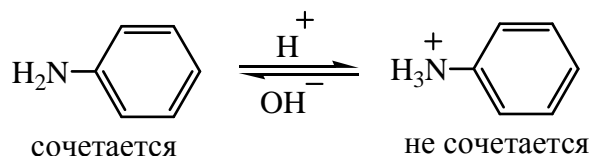


Важен выбор условий протекания реакции.

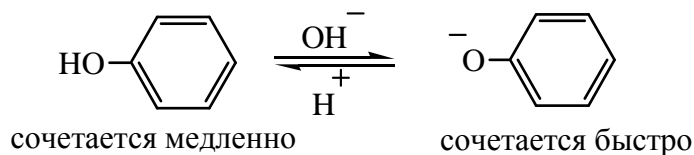
Ион диазония, являясь электрофилом, в присутствии гидроксид-иона существует в равновесии с неионизированной формой и диазотатом:



Если рассматривать только электрофильный реагент, то реакции азосочетания благоприятствует кислая среда. Присоединение протона к аминогруппе амина в кислой среде приводит к иону аммония и пассивирует электрофильное замещение в кольцо, соль амина не будет реагировать со слабым электрофилом, т.е. чем выше кислотность среды, тем ниже скорость азосочетания:

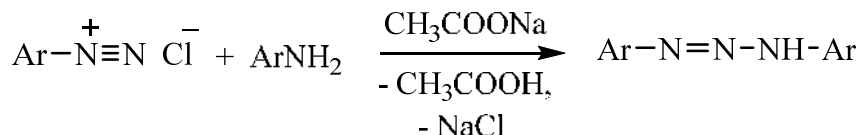


Аналогичная ситуация наблюдается для фенола. В водном растворе фенол находится в равновесии с фенолят-ионом:



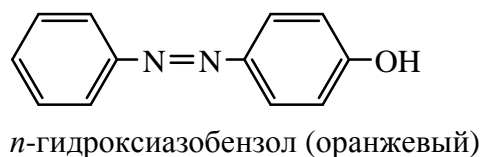
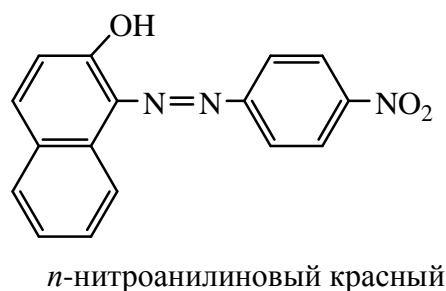
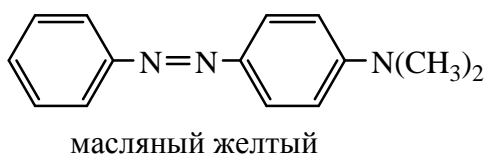
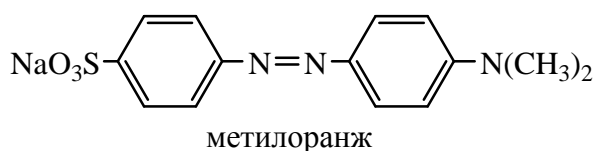
Наличие полного отрицательного заряда делает заместитель $-\text{O}^-$ более сильным донором электронов, чем $-\text{OH}$ -группа. По этой причине фенолят-ион в реакциях электрофильного замещения более реакционноспособен, чем неионизированный фенол, т.е. чем выше кислотность среды, тем ниже скорость сочетания. Поэтому условия, в которых наиболее быстро протекает азосочетание, являются компромиссными: раствор не должен быть сильно щелочным, чтобы концентрация диазоний-иона не стала низкой, раствор не должен быть слишком кислым, чтобы концентрация свободного амина или фенолят-иона не стала низкой. Обычно сочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде, а с аминами – в слабокислой.

В случае первичных и вторичных аминов сочетание в нейтральной среде приводит к образованию диазоаминосоединений:



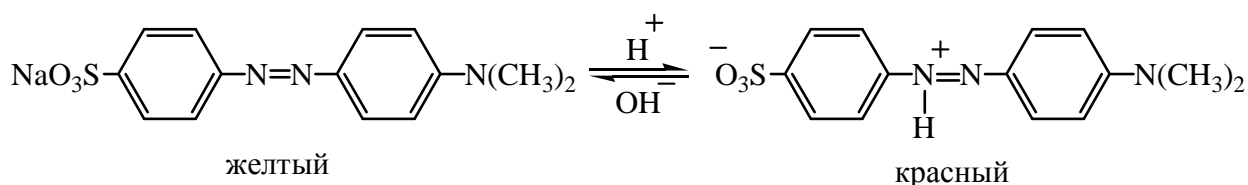
7.5.3. Понятие об азокрасителях

Азосоединения окрашены, поскольку содержат **хромофорную** группу (азогруппа), которая способствует поглощению света в видимой области спектра, а также **ауксохромные** группы (ОН, NH₂ и т.д.), которые углубляют цвет и способствуют связыванию красителя с волокном. Такие азосоединения относят к красителям. Примерно половина используемых в промышленности красителей относится к азокрасителям. Они могут быть моно-, ди-, полиазокрасителями в зависимости от количества азогрупп, иметь окраску от красного до зеленого цвета.

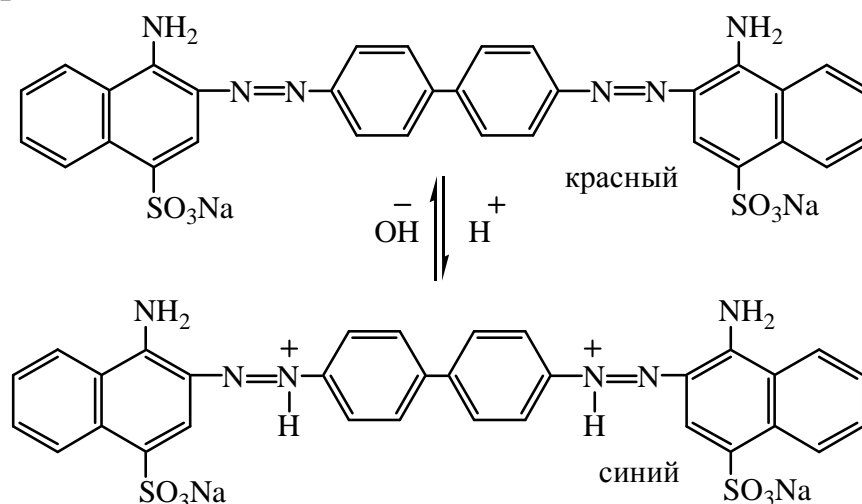


Азокрасители используются и в качестве кислотно-основных индикаторов, например:

метиловый оранжевый:

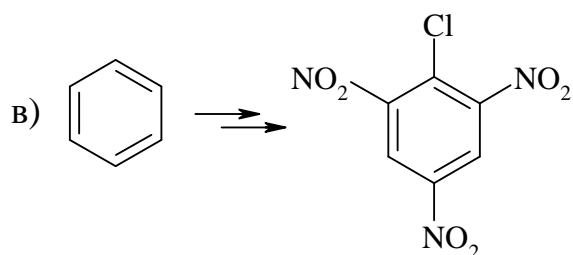
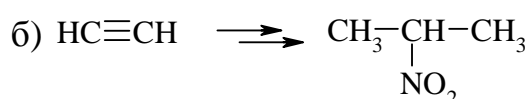


конго красный:

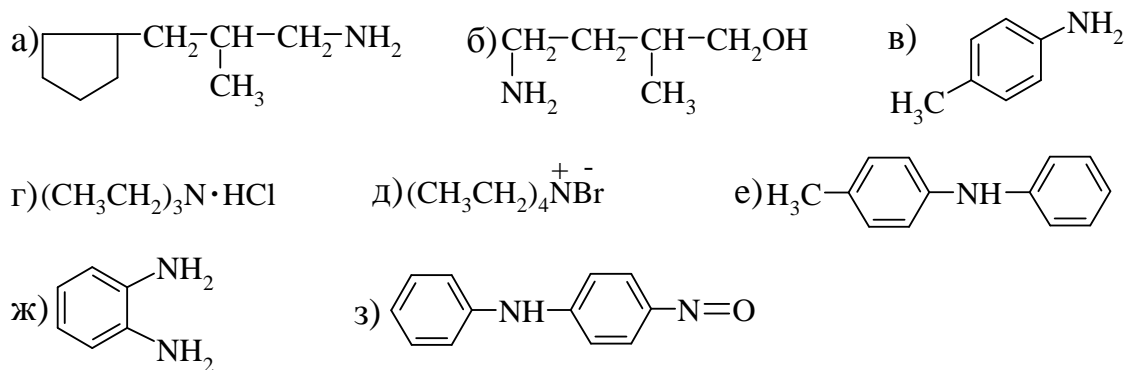


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

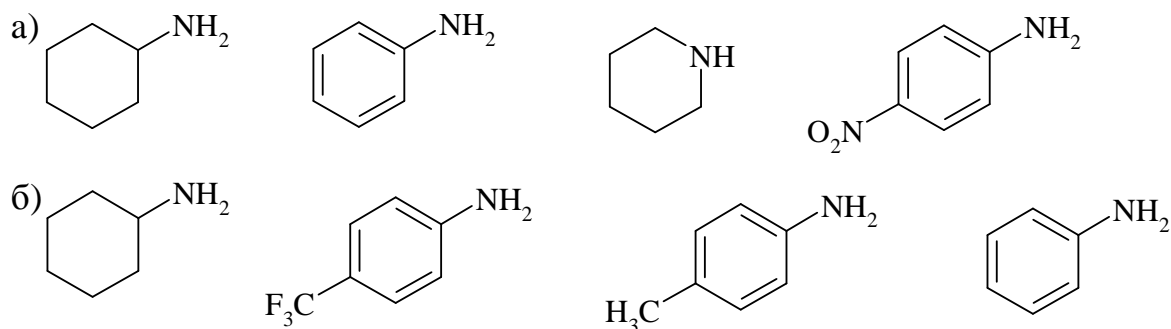
- 7.1. *Изобразите строение электронной оболочки атома азота, объясните способность азота образовывать соединения с 3 и с 4 ковалентными связями. Приведите примеры.
- 7.2. Напишите схемы нитрования пропилбензола: а) разбавленным раствором азотной кислоты при нагревании (по Коновалову); б) нитрующей смесью.
- 7.3. Осуществите превращения:
а) $\text{C}_1\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \dots \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$



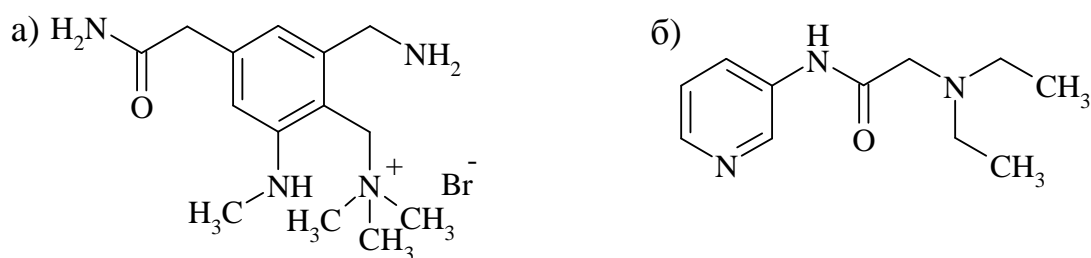
- 7.4. С помощью каких реакций можно различить фенилнитрометан и *n*-нитротолуол?
- 7.5. *Определите строение и предложите метод синтеза соединения состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_2$, которое при действии цинка в щелочной среде и последующей обработке серной кислотой превращается в 4,4'-диамино-6,6'-диметил-2,2'-дихлордифенил.
- 7.6. Назовите следующие соединения:



7.7. Расположите амины в порядке увеличения их основности, объясните.



7.8. *В указанных соединениях отметьте цифрами атомы азота в порядке увеличения их основности. Дайте краткие пояснения.

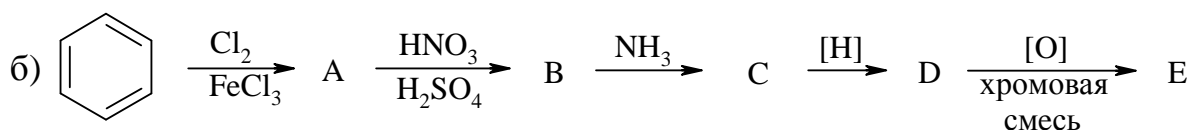
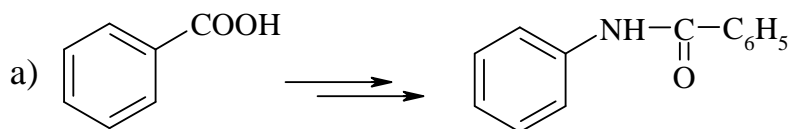


7.9. Укажите строение продуктов реакции анилина с указанными ниже реагентами. Если реакция не протекает, отметьте это.

- | | |
|---|--|
| а) HCl разб.; | б) H_2SO_4 конц., 20°C ; |
| в) H_2SO_4 конц., 180°C ; | г) PhBr , 30°C ; |
| д) CH_3I , 30°C ; | е) CH_3COCl ; |
| ж) HNO_3 конц.; | з) HCO_3H ; |
| и) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$, 0°C ; | к) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$; |
| л) NaOH , 50°C ; | м) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. |

7.10. *Используя толуол в качестве основного исходного соединения, получите следующие продукты: а) анилин; б) 4-амино-2-нитробензойную кислоту.

7.11. Осуществите превращения, назовите конечные продукты.



7.12. *При действии азотистой кислоты на амин состава $C_6H_{15}N$ выделяется азот и образуется спирт состава $C_6H_{14}O$ и алкен состава C_6H_{12} . Озонолизом последнего получают ацетальдегид и метилэтилкетон. Установите строение амина.

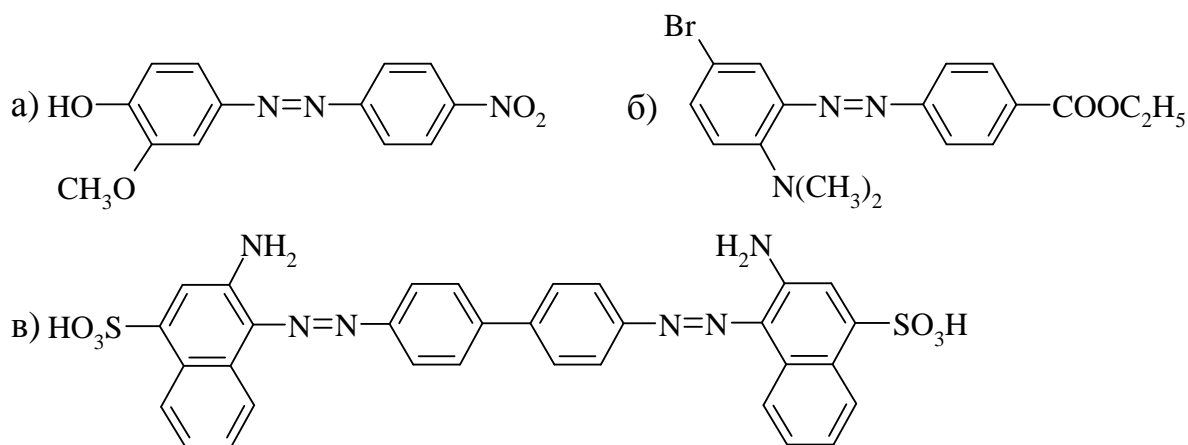
7.13. Назовите амины, получаемые при восстановлении следующих соединений: а) N-метилбутирамид; б) динитрил янтарной кислоты; в) *n*-нитротолуол; г) метилэтилкетоксим; д) бензонитрил; е) 1,5-динитропентан.

7.14. Получите из амидов соответствующих кислот с помощью перегруппировки Гофмана следующие амины: а) изопропиламин; б) изобутиламин; в) *трет*-бутиламин. Объясните механизм реакции.

7.15. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) тетрафторбората *о*-нитрофенилдиазония; б) *n*-толилдиазонийхлорида; в) *м*-метоксифенилдиазонийиодида; г) *п*-этоксифенил-*син*-диазотата калия; д) *п*-фторфенил-*анти*-диазогидроксида.

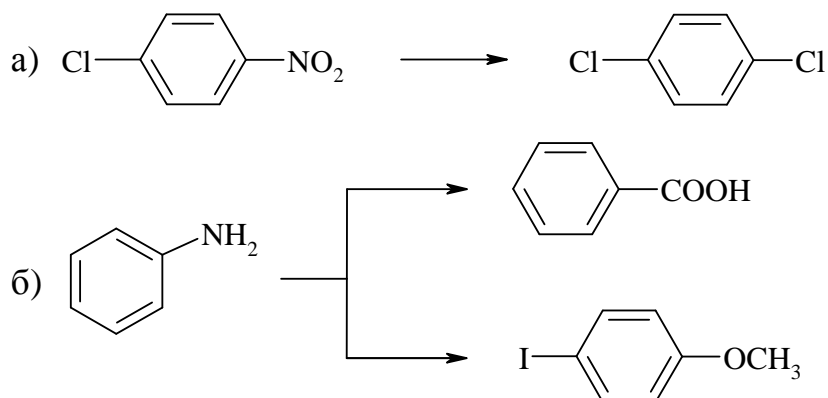
7.16. Какую реакцию называют диазотированием? В каких условиях она проводится? Напишите структурные формулы диазотирующих агентов, образующихся при взаимодействии азотистой кислоты со следующими кислотами: а) соляной; б) бромистоводородной; в) серной. Напишите реакцию диазотирования *n*-толуидина нитритом натрия в солянокислой среде. Рассмотрите механизм.

7.17. Какую реакцию называют азосочетанием? Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей:

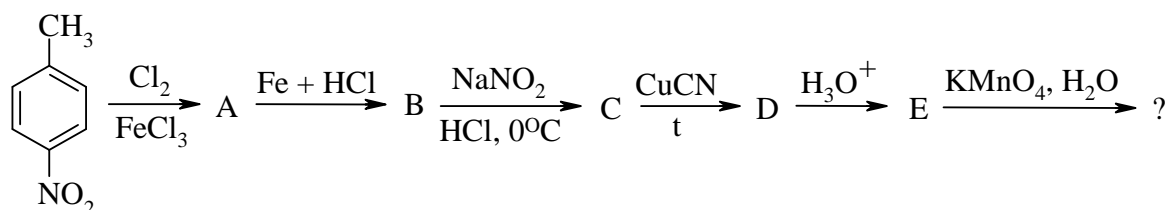


Укажите оптимальные условия реакции азосочетания и объясните, почему происходит изменение окраски при подкислении растворов указанных соединений.

7.18. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?

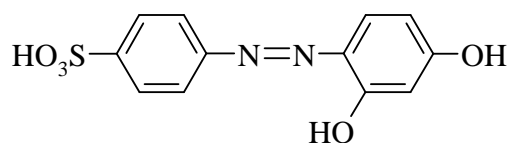


7.19. Осуществите превращения:

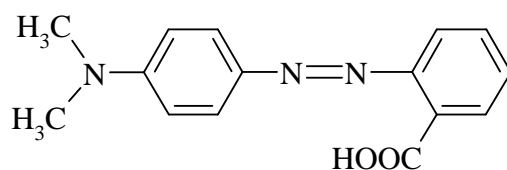


7.20. Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт.

7.21. Предложите метод синтеза соединения, структура которого приведена ниже, из бензола и неорганических реагентов.



7.22. Синтезируйте «метиловый красный» из бензола, йодистого метила, фталевого ангидрида и неорганических реагентов. Почему в кислой среде это вещество приобретает интенсивную красную окраску? Ответ подтвердите соответствующими структурами.



8. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

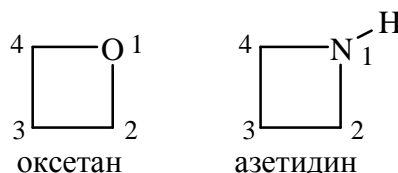
Гетероциклические соединения классифицируют по размеру цикла, природе гетероатомов, по наличию ароматичности, а также по числу гетероатомов и конденсированных циклов в молекуле.

По размеру цикла

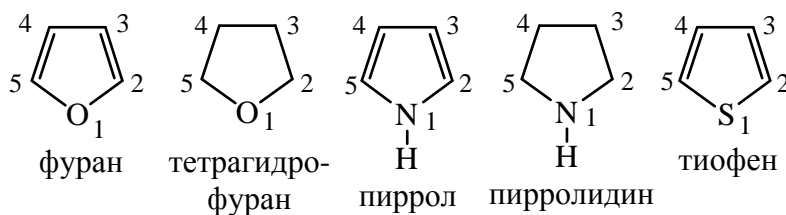
трехчленные



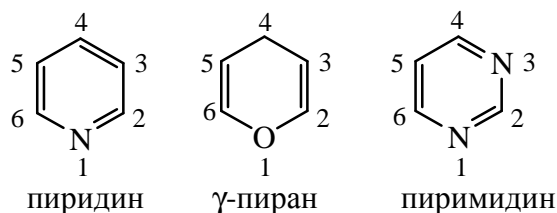
четырёхчленные



пятичленные



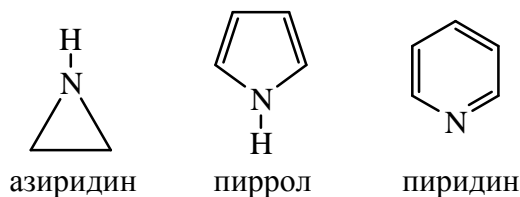
шестичленные



При нумерации атомов цикла гетероатом, как правило, получает первый номер.

По природе гетероатома

Азотсодержащие гетероциклические соединения имеют атом азота в цикле



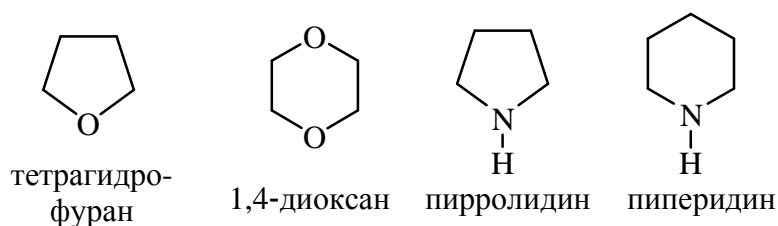
Кислородсодержащие гетероциклические соединения имеют атом кислорода в цикле



и так далее.

По наличию ароматичности

Неароматические гетероциклические соединения не имеют плоской циклической сопряженной системы, содержащей $(4n+2)$ π -электронов, где $n=0, 1, 2, 3...$



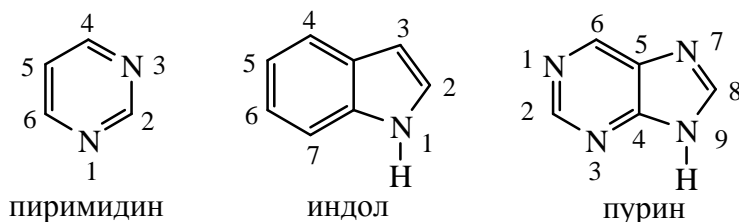
Для этих соединений характерны свойства, типичные для ациклических соединений соответствующих классов. Например, тетрагидрофуран и 1,4-диоксан обладают свойствами простых эфиров, а пирролидин и пиперидин – свойствами вторичных аминов.

Ароматические гетероциклические (гетероароматические) соединения представляют собой плоские сопряженные системы, содержащие $(4n+2)$ π -электронов в циклах.



По числу гетероатомов и конденсированных циклов

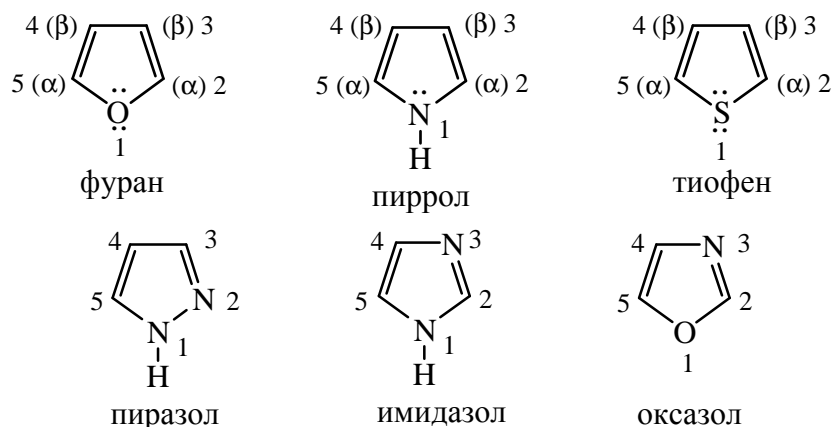
Гетероциклические соединения могут различаться числом гетероатомов в цикле и числом конденсированных циклов в молекуле.



8.2. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ.

ПИРРОЛ, ФУРАН, ТИОФЕН

Ниже показаны структурные формулы некоторых пятичленных ароматических гетероциклических соединений с одним и двумя гетероатомами и нумерация атомов в их молекулах.

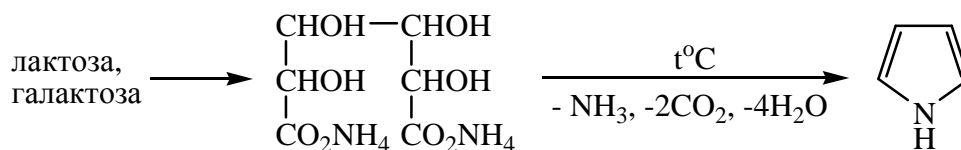


8.2.1. Способы получения

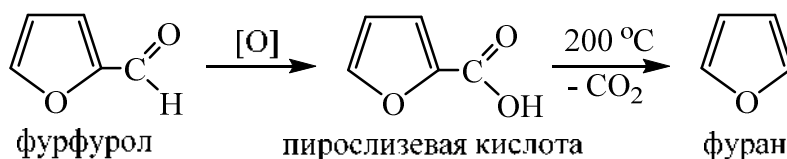
1) Промышленные источники и способы получения пятичленных гетероциклов

Пиррол и **тиофен** в небольших количествах содержатся в каменноугольной смоле (менее 1%).

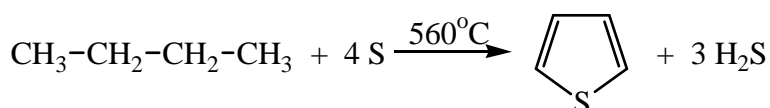
Пиррол получают из лактозы или галактозы:



Фуран содержится в пентазансодержащем сырье (шелуха семян овса, солома, древесина, целлюлоза). При кислотном гидролизе стеблей кукурузы и других растительных отходов получают фурфурол, а из него фуран:

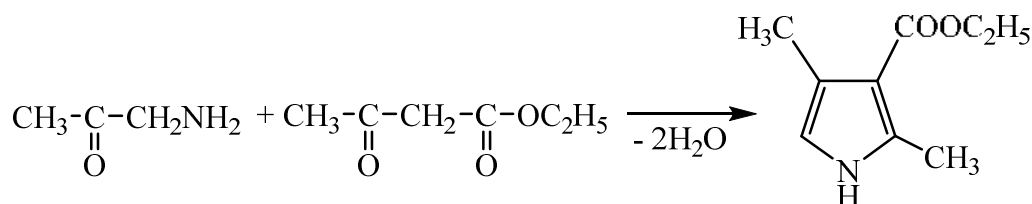


Тиофен в промышленности может быть получен при взаимодействии бутана с серой при температуре 560°C:

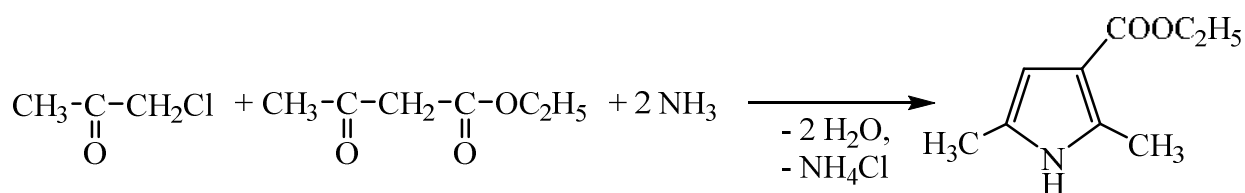


2) Общие способы получения

а) Синтез Кнорра является наиболее важным и широко используемым методом получения пиррола, основан на взаимодействии α-аминокетонов с ацетоуксусным эфиром:

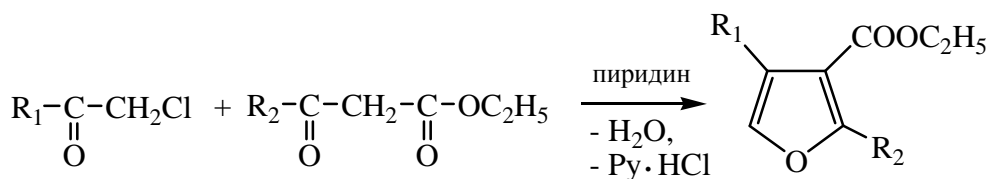


б) Синтез Ганча представляет собой реакцию α-галогенкетонс с β-кетосоединениями и аммиаком:

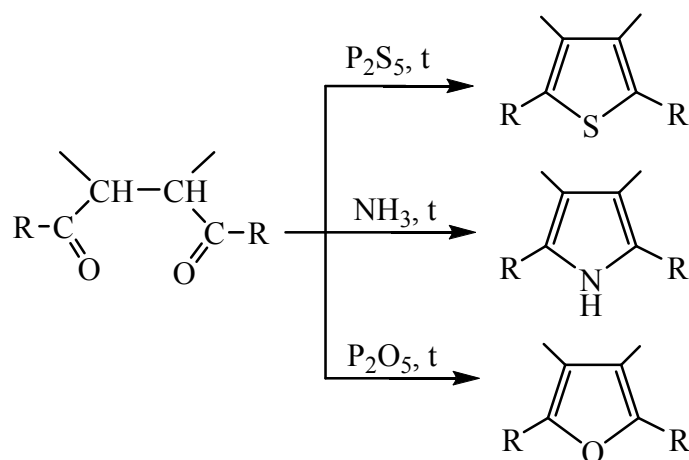


В качестве побочного продукта может образовываться соответствующий фуран.

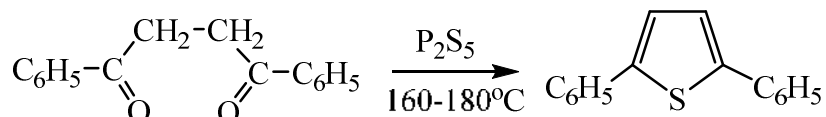
в) Синтез фуранов по Фейсту – Бенари



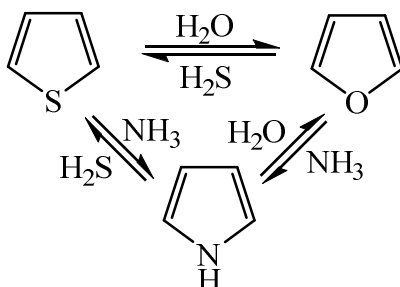
г) **Реакция Пааля–Кнорра** (циклизация дикарбонильных соединений). Пятичленные гетероциклы и большинство их замещенных могут быть получены циклизацией дикарбонильных соединений.



Реакцию проводят в запаянных трубках без растворителя.



д) **Реакция Юрьева**. Гетероциклы при определенных условиях могут переходить друг в друга. Условиями этого взаимного перехода являются температура 450°C , катализатор Al_2O_3 :



Практическое значение имеет синтез пиррола и тиофена из более доступного фурана.

8.2.2. Физические свойства

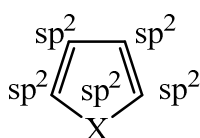
Пиррол – бесцветная жидкость с т. кип. 130°C , с характерным запахом, на воздухе и на свету окрашивается в красно-коричневый цвет и осмоляется.

Фуран – бесцветная жидкость с т. кип. 31°C , имеет запах хлороформа, в воде не растворяется.

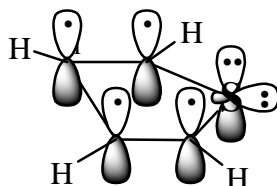
Тиофен – бесцветная жидкость с т. кип. 84.1°C, обладает слабым запахом, не растворяется в воде, смешивается с органическими растворителями.

8.2.3. Строение пятичленных гетероциклов

Молекулы всех пятичленных ароматических циклов имеют плоское строение



Каждый из атомов углерода и гетероатомов в этих соединениях находится в состоянии sp^2 -гибридизации и имеет по одной негибридизованной p_z -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости цикла. Ароматический секстет π -электронов в этих молекулах образуется за счет π -электронов атомов углерода и неподеленной пары электронов гетероатома, находящихся на негибридизованных p_z -орбиталях. Ниже представлена атомно-орбитальная модель тиофена

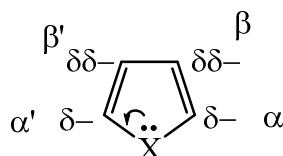


Пятичленные гетероциклы обладают ароматичностью, однако у фурана, тиофена и пиррола она выражена слабее, чем у бензола. Ароматичность пятичленных гетероциклов зависит от электроотрицательности атомов азота, кислорода и серы и уменьшается в ряду: тиофен > пиррол > фуран. Это проявляется в химических свойствах: они склонны к реакциям окисления и присоединения.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом относятся к типу электроноизбыточных систем: шесть π -электронов в их молекулах делокализованы между пятью атомами цикла. Это

является причиной их повышенной реакционной способности, особенно в реакциях электрофильного замещения. Относительная активность пятичленных гетероциклов в реакциях S_E понижается в ряду: пиррол > фуран > тиофен.

Кроме того, электронная плотность в молекулах пятичленных гетероциклов распределена неравномерно. Наибольший отрицательный заряд сосредоточен в α -положении, так как гетероатом отдает свои электроны в кольцо:

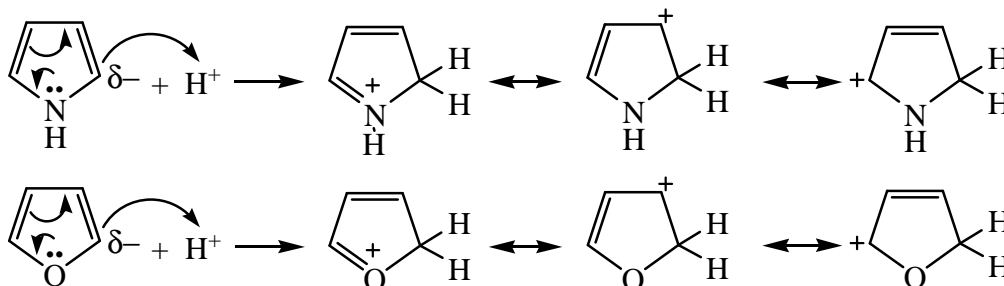


8.2.4. Химические свойства

1) Кисотно-основные превращения (взаимодействие с кислотами и щелочами)

Каждый гетероцикл может выступать в качестве основания, присоединяя протон или вступая в реакцию по гетероатому с кислотой Льюиса.

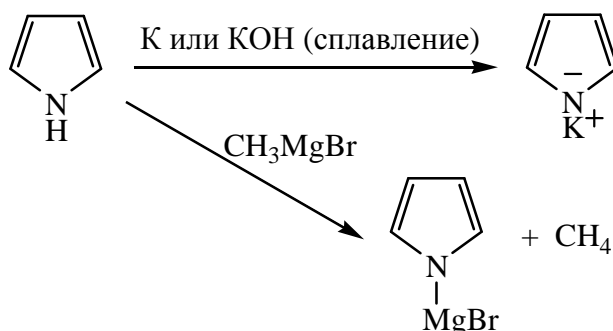
Сила пиррола и фурана как оснований не может быть определена точно, так как они полимеризуются в кислом растворе. Протонирование происходит предпочтительно по α -углеродным атомам кольца:



Ацидофобные свойства фурана и пиррола ограничивают возможность проведения реакции в кислых средах, так как в этих условиях протекают реакции окисления, осмоления, полимеризации.

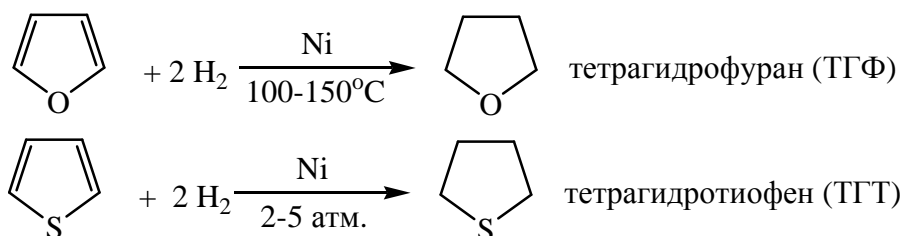
Тиофен в кислой среде не утрачивает своих ароматических свойств.

Фуран и тиофен устойчивы к действию щелочей, а пиррол является слабой кислотой и при взаимодействии со щелочами образует соли:

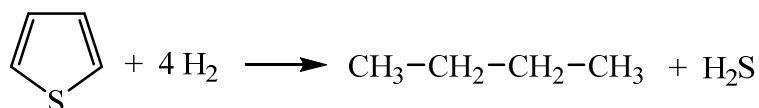


Пиррол более сильная кислота, чем аммиак или первичные амины.

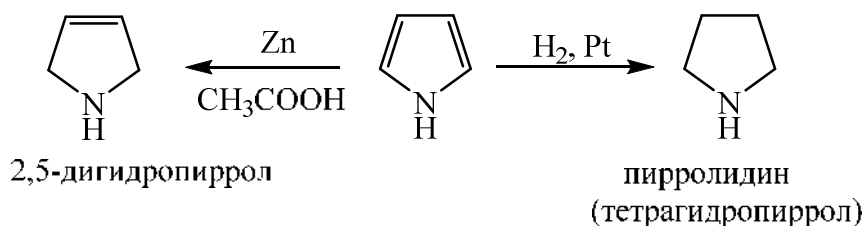
2) Присоединение водорода (восстановление)



Фуран и тиофен атомарным водородом не гидрируются. Восстановление тиофена при помощи никеля Ренея приводит к разрушению кольца с образованием бутана.

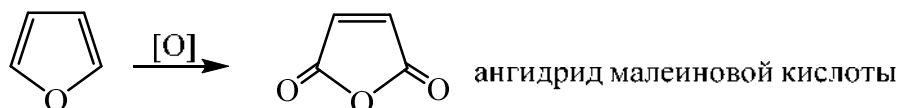


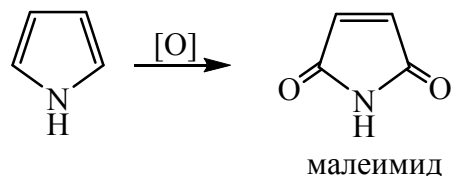
Пиррол гидрируется и молекулярным водородом, и водородом в момент выделения.



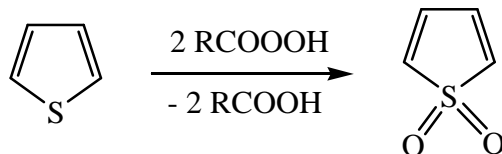
3) Реакции окисления

Тиофен окисляется с большим трудом, а пиррол и фуран – довольно легко, с сохранением циклической системы.





Под действием надкислот тиофен окисляется в тиофен 1,1-диоксид.

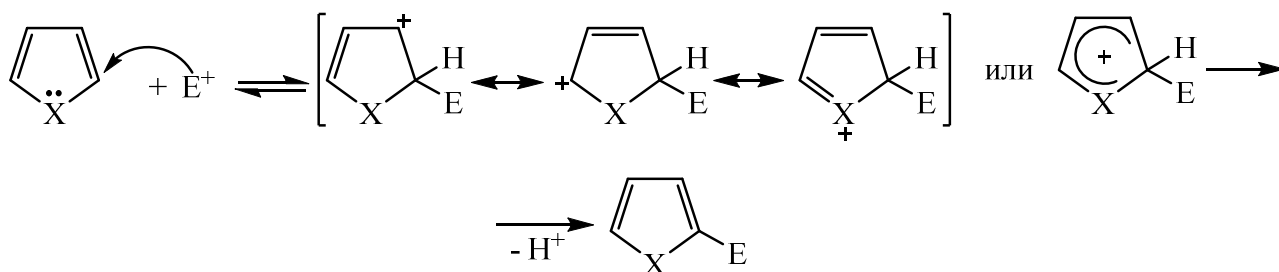


4) Реакции электрофильного замещения

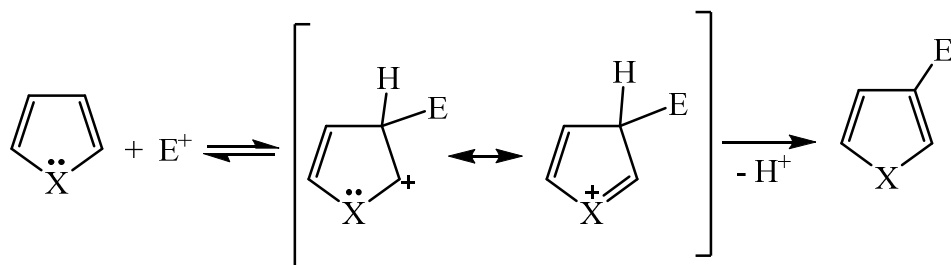
Пятичленные гетероциклы вступают в реакции электрофильного замещения. К ним относятся реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, ацилирования и алкилирования.

Для пятичленных гетероциклов они протекают в более мягких условиях, чем для бензола, так как пиррол, фуран и тиофен являются электроноизбыточными системами, что способствует электрофильному замещению. В связи с повышенной чувствительностью пятичленных гетероароматических соединений к сильным кислотам для реакций электрофильного замещения применяют модифицированные электрофильные реагенты, при использовании которых исключается кислая среда. С использованием таких реагентов реакции с пятичленными гетероциклами протекают в мягких условиях и с хорошими выходами. Реакции замещения идут в положение 2 (5) цикла.

Атака в положение 2:



Атака в положение 3:

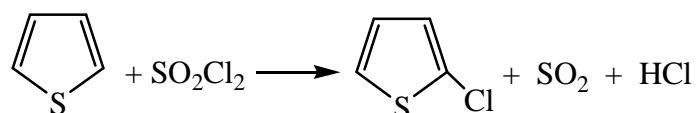


В первом случае σ -комплекс более стабилен (3 резонансные структуры), во втором случае менее стабилен (2 резонансные структуры).

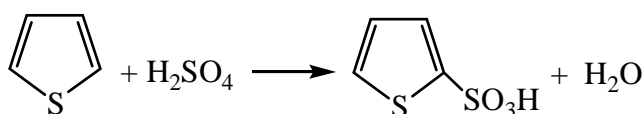
Рассмотрим реакции электрофильного замещения отдельно для каждого гетероцикла.

а) Электрофильное замещение в тиафене и его гомологах.

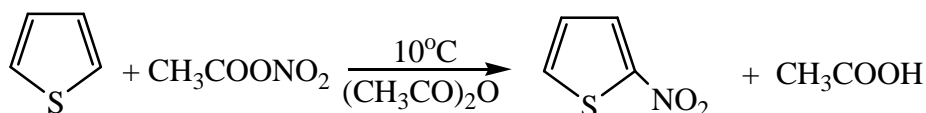
1. Хлорирование тиафена производится хлористым сульфуром:



2. Сульфируется тиафен 96%-ной серной кислотой с образованием 2-тиофенсульфокислоты:

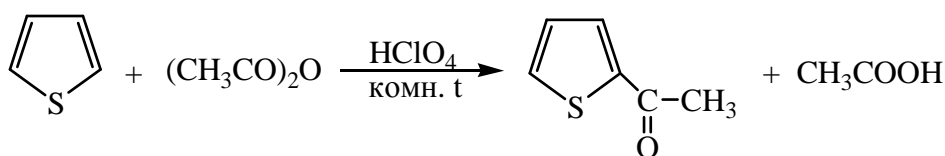


3. Нитрование осуществляется ацетилнитратом:

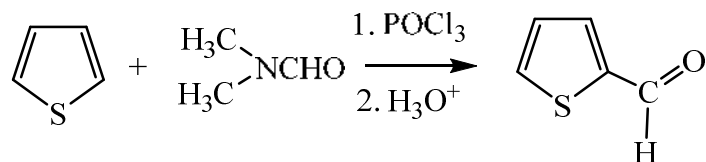


Ацетилнитрат может быть получен при взаимодействии азотной кислоты или нитрата меди (II) с уксусным ангидридом.

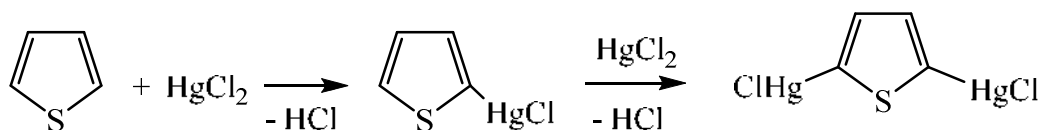
4. Тиафен легко ацилируется уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты:



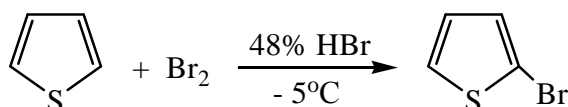
5. Формилирование проводят диметилформамидом в присутствии POCl_3 :



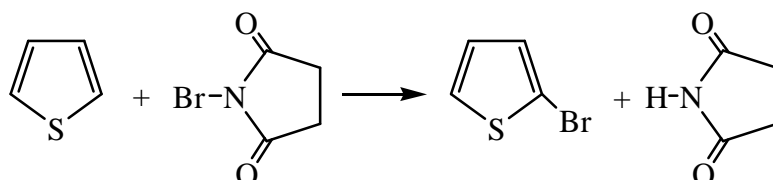
6. Получение ртутных производных:



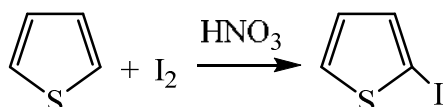
7. Бромирование:



Для бромирования тиофена также можно использовать N-бромсукцинимид:

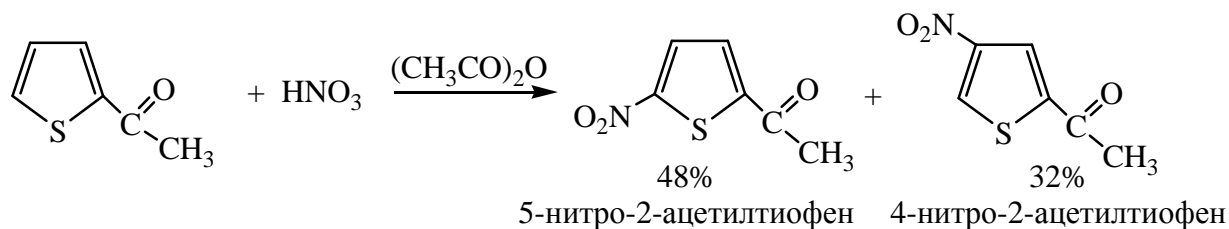


8. Йодирование проводят йодом в присутствии азотной кислоты.

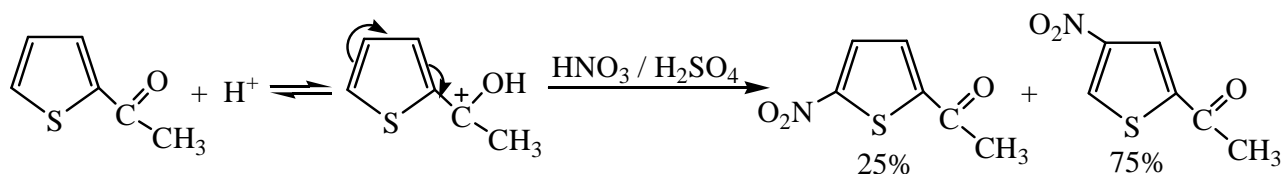


В качестве растворителя используют диоксан или низшие спирты.

При нитровании 2-ацетилтиофена азотной кислотой в уксусном ангидриде образуется смесь изомеров:



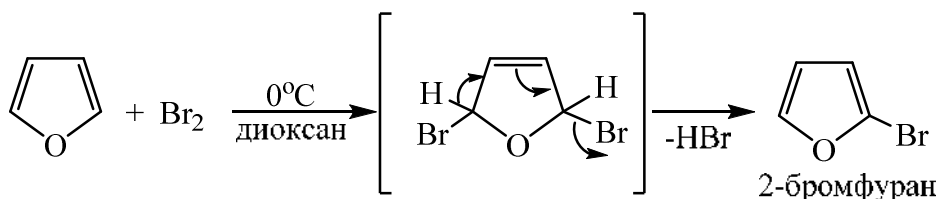
Использование различных условий позволяет изменить соотношение изомеров. Если реакцию проводить в сильноокислой среде, то будет образовываться 25% 5-нитро-2-ацетилтиофена и 75% 4-нитро-2-ацетилтиофена.



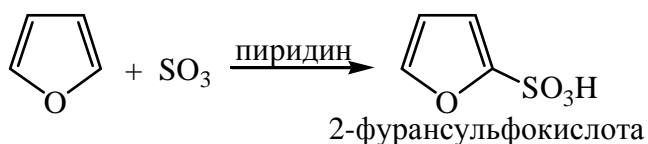
б) Электрофильное замещение в фуране и его производных

Электрофильное замещение в фуране протекает в более мягких условиях, чем для тиафена и часто сопровождается реакцией присоединения.

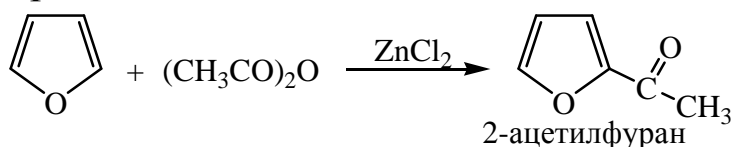
1. Бромирование.



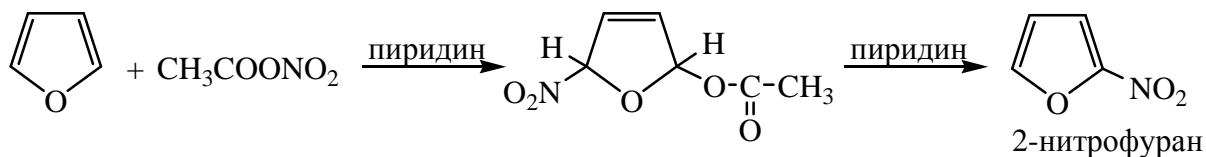
2. Сульфирование.



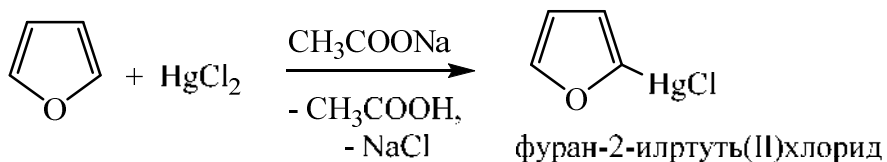
3. Ацилирование можно осуществить уксусным ангидридом в присутствии хлорида цинка.



4. Нитрование проводят ацетилнитратом в пиридине.

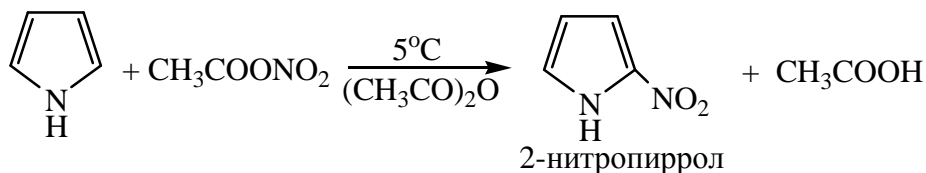


5. Образование ртутных производных.

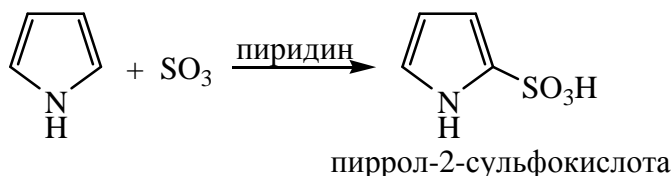


в) Реакции электрофильного замещения в пирроле

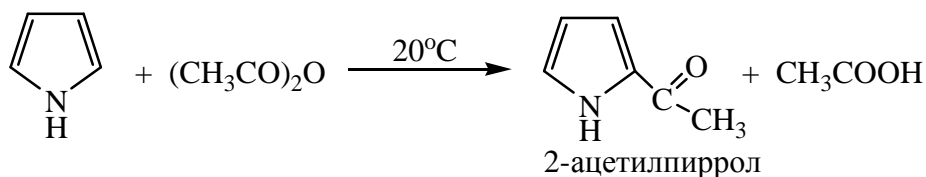
1. Пиррол нитруется ацетилнитратом в среде уксусного ангидрида.



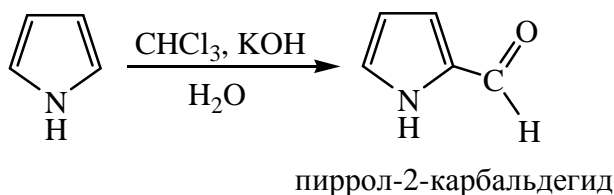
2. Сульфирование проводят трехокисью серы в пиридине.



3. Ацилирование пиррола осуществляют уксусным ангидридом при комнатной температуре.

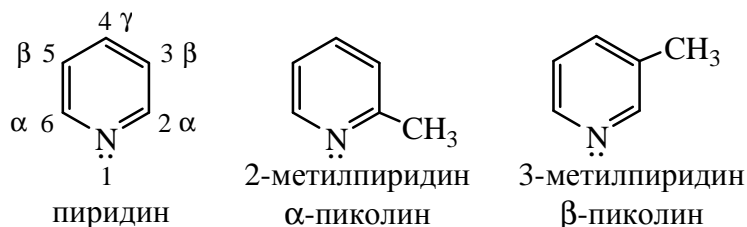


4. Взаимодействие пиррола с хлороформом и водным раствором гидроксида калия приводит к образованию альдегида (формилирование по Раймеру-Тиману):



8.3. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ. ПИРИДИН

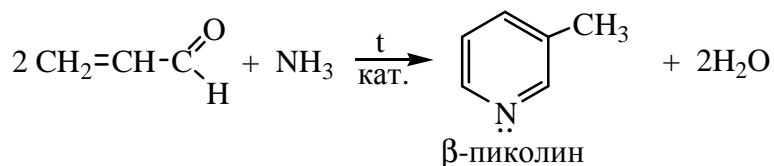
Среди шестичленных ароматических гетероциклических соединений наибольшее значение имеет пиридин и его производные.



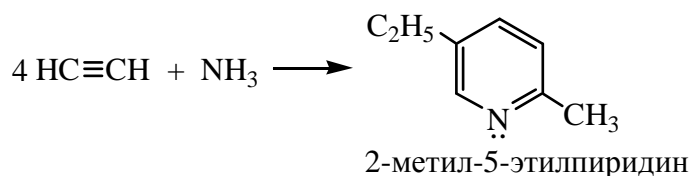
8.3.1. Способы получения

В 1851 году пиридин был выделен из костного масла, в 1854 году получен при переработке каменного угля (из каменноугольной смолы). Синтетические способы получения пиридинов следующие:

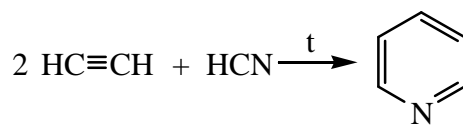
1) Циклизация акролеина и аммиака



2) Из ацетилена и аммиака



3) Из ацетилена и синильной кислоты



8.3.2. Физические свойства, строение

Пиридин – бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 115,5°C, растворим в воде, плотность больше 1.

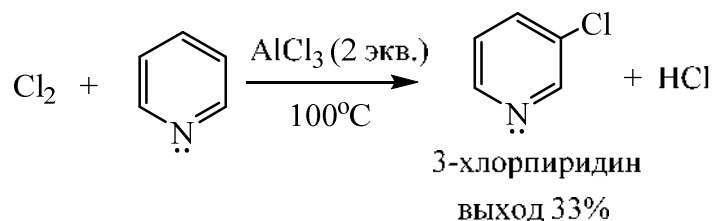
Пиридин – шестичленный гетероароматический аналог бензола. Его плоская молекула имеет сопряженную систему из 6 π-электронов. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и вносят по одному p -электрону в ароматический секстет. Ввиду большой электроотрицательности атома азота электронная плотность в молекуле смещена в сторону азота, и пиридин является электронодефицитным гетероциклом. У атома азота есть неподеленная пара электронов, которая обуславливает основные свойства пиридина. Пиридин инертен к электрофильным реагентам и обладает повышенной склонностью к реакциям нуклеофильного замещения.

8.3.3. Химические свойства

Из рассмотренного выше строения пиридина следует, что для него возможны реакции присоединения, реакции замещения, а также он проявляет основные свойства.

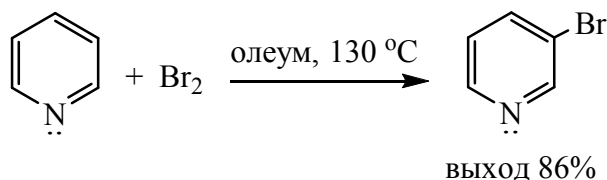
1) **Электрофильное замещение** в пиридине протекает по β -положению.

а) **Хлорирование** протекает в достаточно жестких условиях.

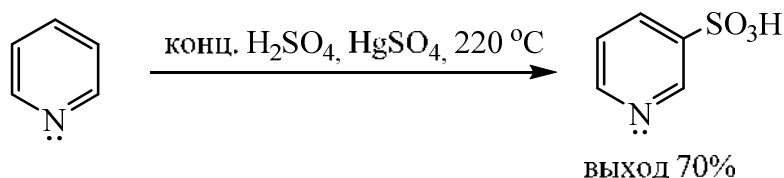


Электрофильный реагент первоначально атакует атом азота, имеющий неподеленную пару электронов, тем самым еще больше увеличивая положительный заряд в кольце пиридина, затрудняя реакцию электрофильного замещения.

б) **Бромирование**. Реакция протекает при нагревании с 66%-ным олеумом с образованием 3-бромпиридина.

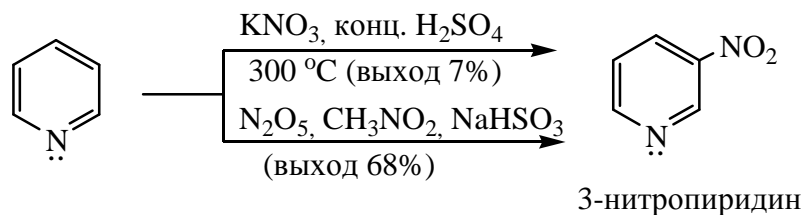


в) **Сульфирование**

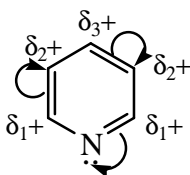


г) **Нитрование**

Нитрование протекает с низким выходом. Выход выше при использовании оксида азота (V) в нитрометане в присутствии гидросульфита натрия, однако данная реакция протекает не по механизму электрофильного замещения.

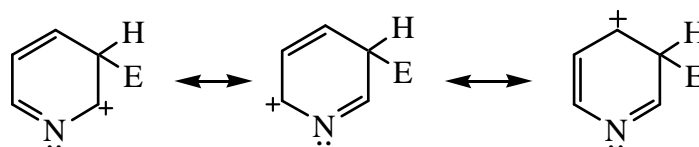


Преимущественная атака в положение 3 связана с меньшим по величине положительным зарядом на атоме углерода в этом положении, чем в положениях 2 и 4:

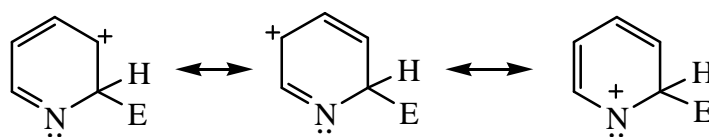


Кроме того, σ -комплекс при замещении в положение 3 может быть описан набором более выгодных резонансных структур, чем при замещении в положения 2 и 4 (отсутствует положительный заряд на атоме азота).

Атака в положение 3:



Атака в положение 2:

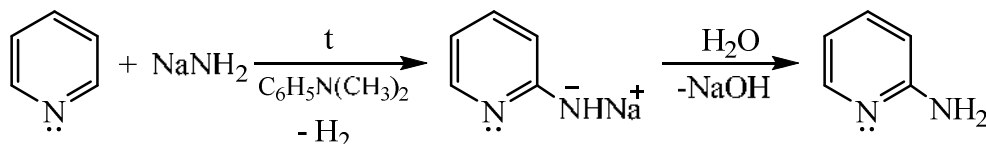


Реакции С-алкилирования и С-ацилирования с участием пиридина не протекают.

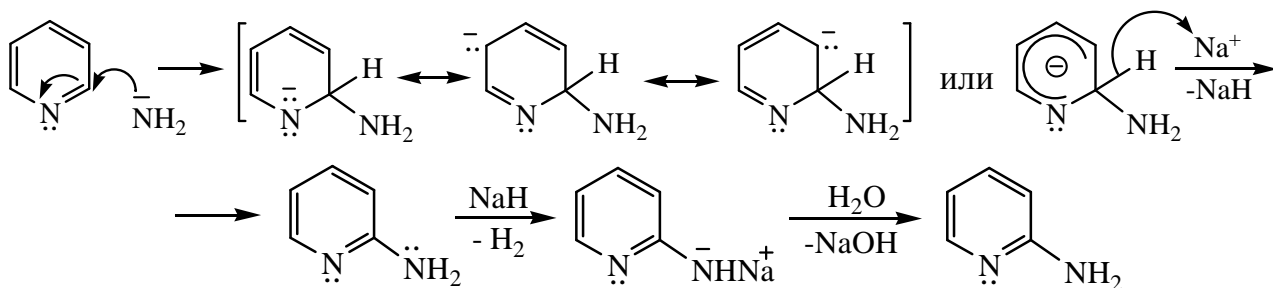
2) Нуклеофильное замещение

Ароматическое кольцо молекулы пиридина обеднено электронной плотностью, это облегчает реакции нуклеофильного замещения. В отличие от бензола пиридин легко реагирует с нуклеофильными реагентами, причем атака идет по положениям 2 и 4.

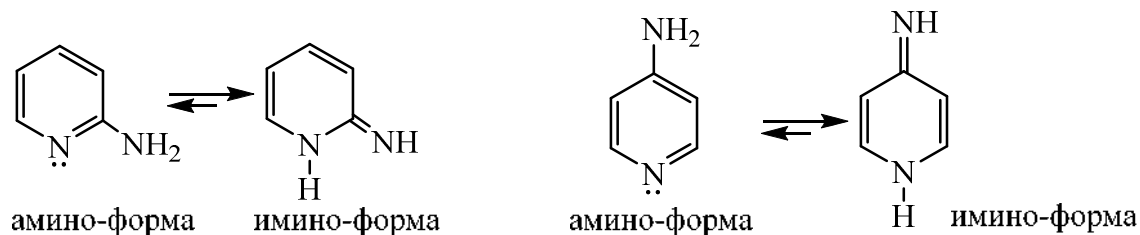
а) Аминирование пиридина (реакция Чичибабина)



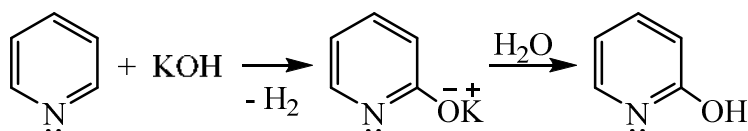
Механизм реакции может быть представлен следующим образом:



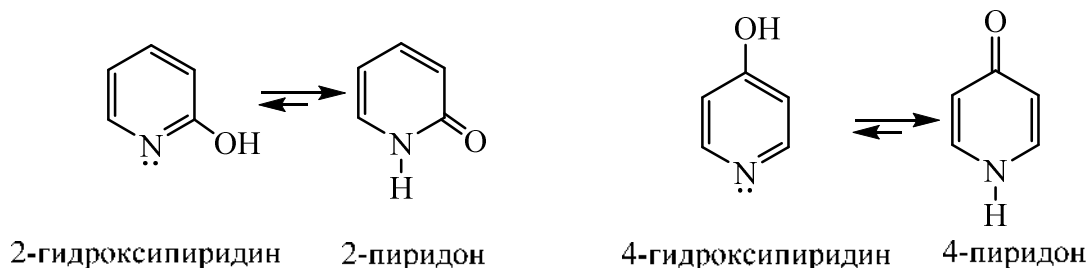
2- и 4-Аминопиридины способны к таутомерным превращениям:



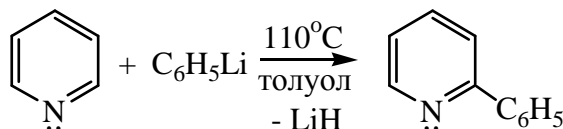
б) Реакция с гидроксидом калия



2- и 4-Гидроксипиридины также способны к таутомерии:

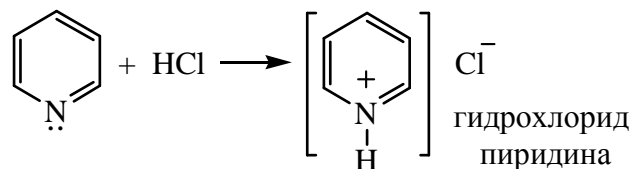


в) реакция с литийорганическими соединениями протекает аналогично:

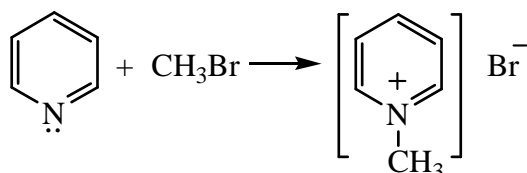


3) Реакции пиридина как основания и N-нуклеофила

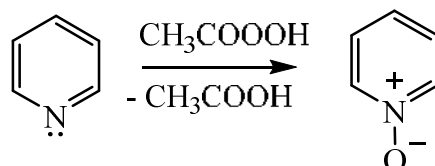
а) **Взаимодействие с минеральными кислотами.** Пиридин обладает слабыми основными свойствами, $K_b = 2.3 \cdot 10^{-9}$. С минеральными кислотами дает соли:



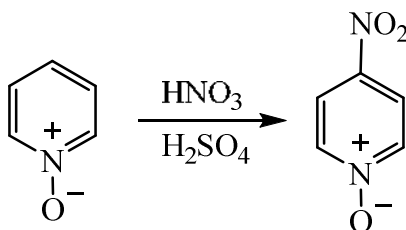
б) Алкилирование по азоту. Пиридин легко алкилируется по азоту с образованием N-алкилпиридиновых солей:



в) Образование N-окисей. При нагревании пиридина с надкислотами или смесью карбоновой кислоты и перекиси водорода образуется N-окись пиридина:



N-Окись в отличие от пиридина значительно легче вступает в реакции электрофильного замещения, причем по положениям 2, 4, 6.

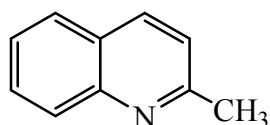


8.3.4. Применение

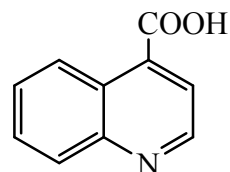
Пиридин используют в качестве растворителя, для получения пестицидов, лекарственных веществ, пиперидина, аминопиридина.

8.4. ХИНОЛИН

Хинолин представляет собой бензпиридин, который состоит из бензольного и пиридинового колец.



2-метилхинолин
хинальдин



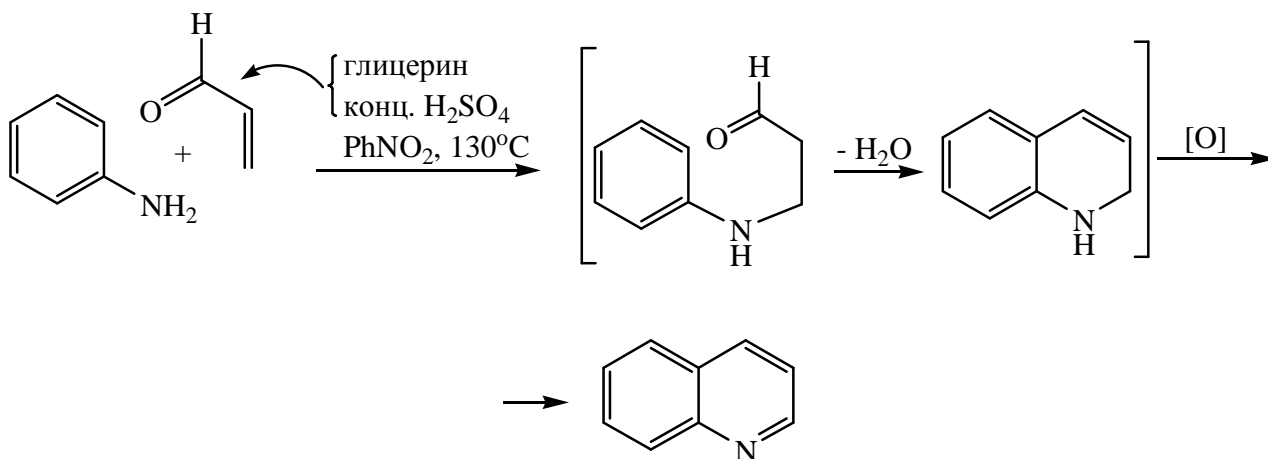
4-хинолинкарбоновая кислота
цинхониновая кислота

Хинолин входит в состав алкалоидов. Хинолин – бесцветная жидкость с характерным запахом, плохо растворим в воде.

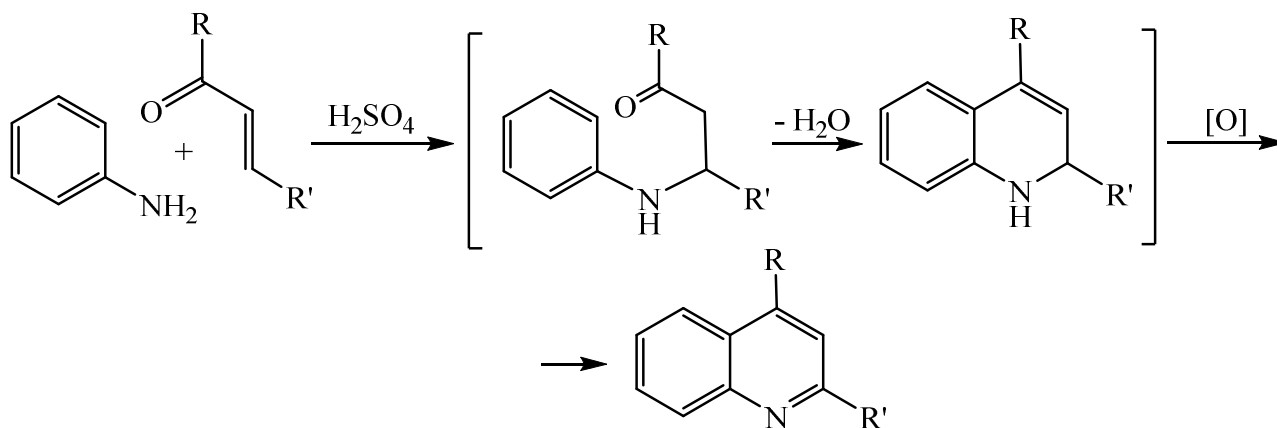
8.4.1. Способы получения

Синтез Скраупа

Нагревание смеси анилина, концентрированной серной кислоты, глицерина и мягкого окисляющего агента (нитробензола) приводит к образованию хинолина. Было показано, что при этом происходит дегидратация глицерина, приводящая к образованию акролеина, затем анилин присоединяется к акролеину по механизму сопряженного присоединения. В дальнейшем происходит катализируемая кислотой циклизация с образованием 1,2-дигидрохинолина. Окисление на заключительном этапе приводит к ароматической структуре.



В *синтезе Дёбнера-Миллера* вместо глицерина используются α,β -непредельные альдегиды и кетоны.

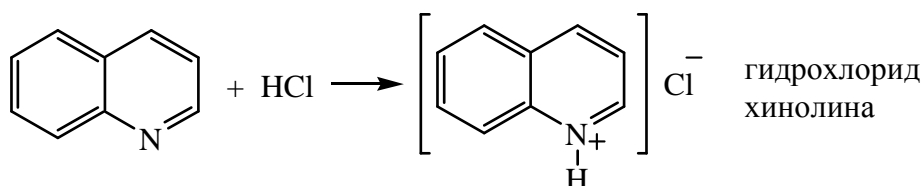


8.4.2. Строение хинолина

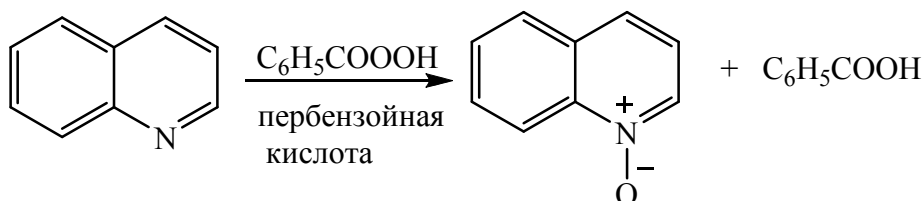
Влияние атома азота на бензольное кольцо выражено слабее, чем на пиридиновый цикл. Реакции электрофильного замещения протекают легче, чем в пиридине. Также протекают реакции нуклеофильного замещения, и хинолин проявляет основные свойства, как пиридин.

8.4.3. Химические свойства

1) Образование солей с минеральными кислотами

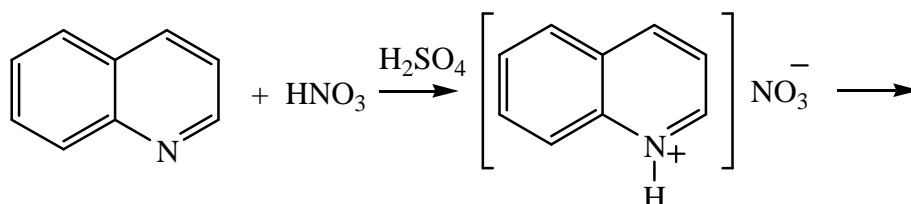


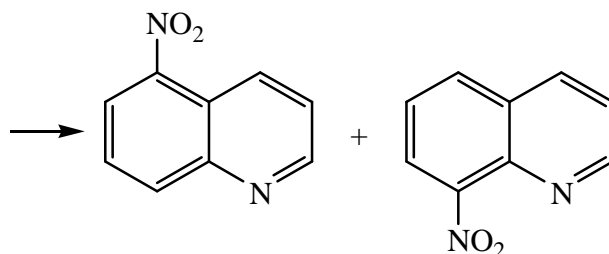
2) Образование N-окисей



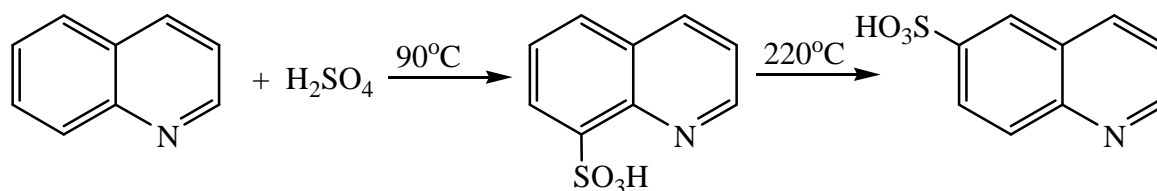
3) Реакции электрофильного замещения

а) Нитрование





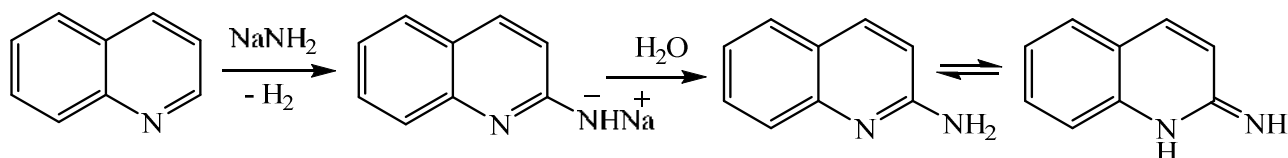
б) Сульфирование



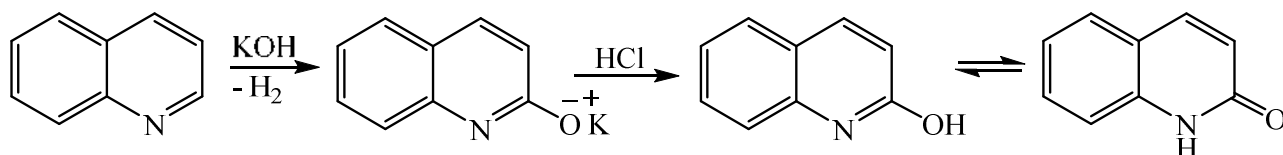
Ацилирование и формилирование провести не удастся, так как используемые агенты являются слабыми электрофилами.

4) Реакции нуклеофильного замещения

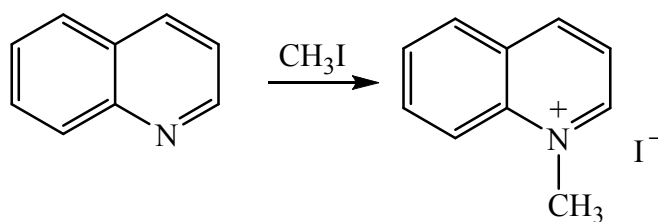
а) Аминирование (реакция Чичибабина)



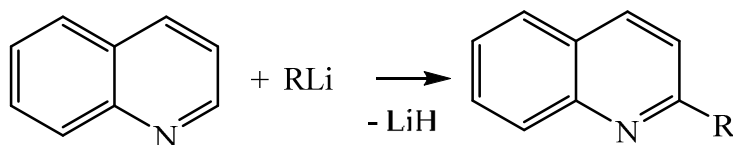
б) Реакция с гидроксидом калия



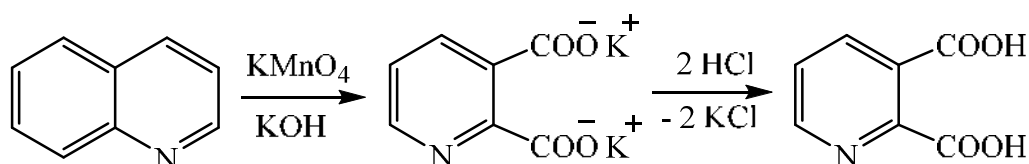
в) N-Алкилирование



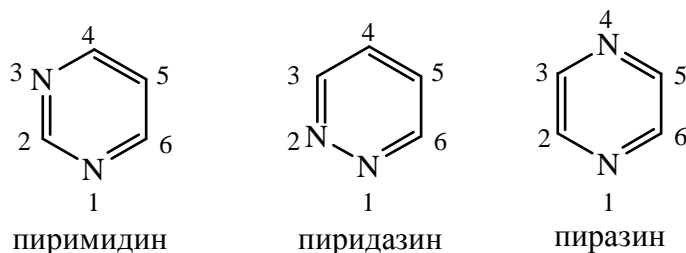
г) C-алкилирование



5) Окисление



8.5. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ



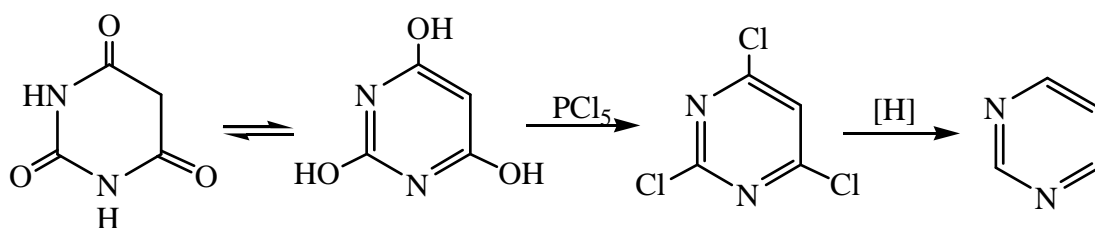
Производные пиридазина используются для борьбы с вредителями сельского хозяйства. В природе они не найдены.

Производные пиразина входят в состав лекарственных препаратов (например, аспергилловая кислота).

Пириимидин играет исключительно важную роль в биологических процессах. Входит в состав нуклеиновых кислот, некоторых витаминов, коферментов.

8.5.1. Способы получения пириимидина

Одним из основных методов получения пириимидина является его синтез из барбитуровой кислоты:

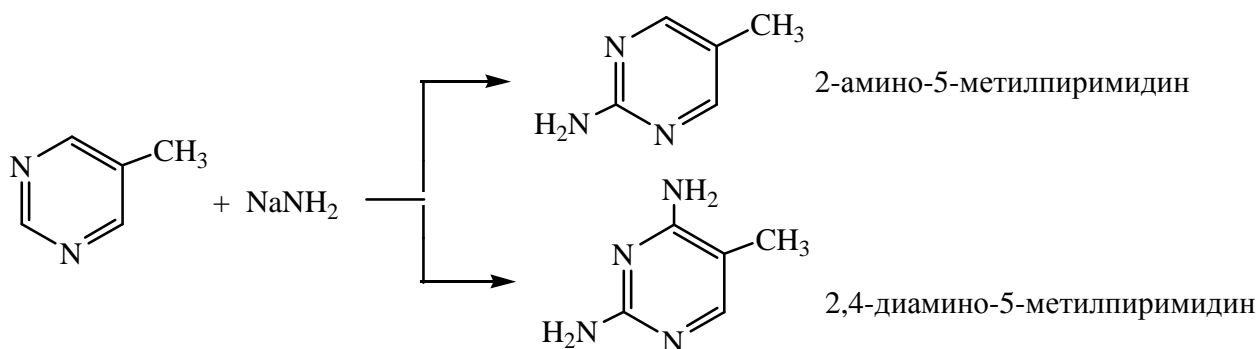


Пириимидин – бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 30°C, хорошо растворим в воде.

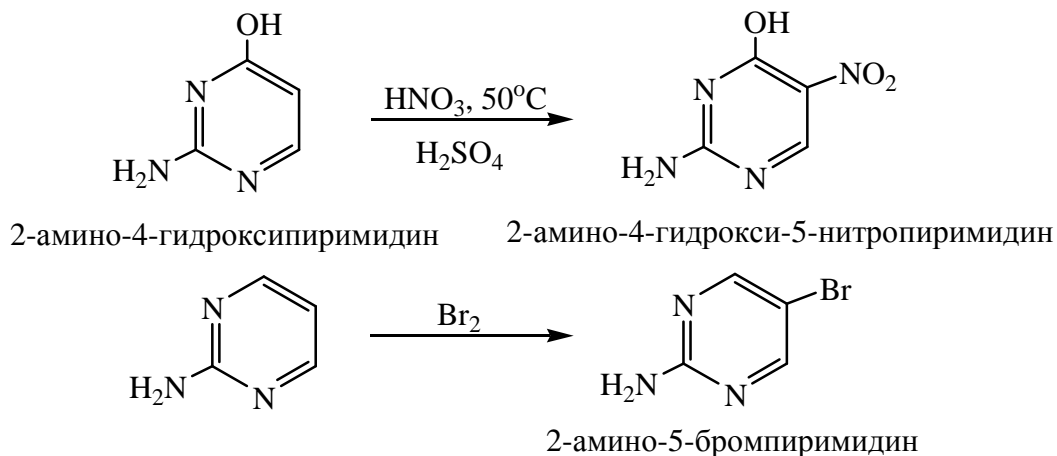
8.5.2. Химические свойства

Пиримидин по химическим свойствам сходен с пиридином, но еще больше отличается от бензола. Имеет пониженную электронную плотность в положениях 2, 4, 6. Менее обеднено электронной плотностью положение 5.

1) **Нуклеофильное замещение** протекает достаточно легко. Лучше реакция идет при наличии электронодонорного заместителя в пиримидиновом кольце. Ниже приведена реакция нуклеофильного замещения с амидом натрия.

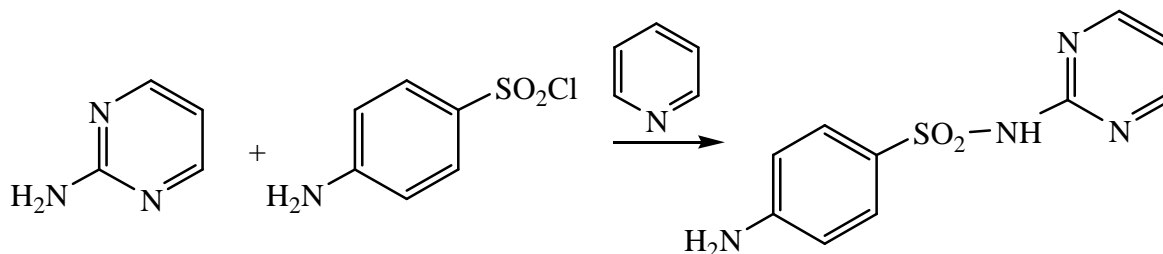


2) **Электрофильное замещение** в пиримидине происходит только при наличии сильного электронодонорного заместителя в кольце (OH , NH_2).

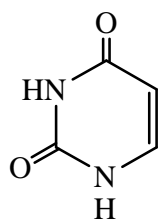


8.5.3. Производные пиримидина и их применение

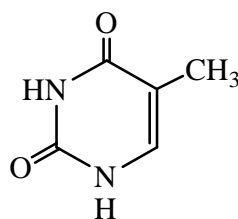
На основе 2-аминопиримидина получен лекарственный препарат сульфодиазин, применяемый при лечении менингита, аденовирусной инфекции и т.д.:



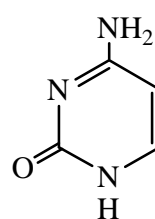
Кольцо пиримидина входит в состав нуклеиновых кислот. При гидролизе нуклеиновых кислот образуются следующие производные пиримидина:



урацил



5-метилурацил (тимин)



цитозин

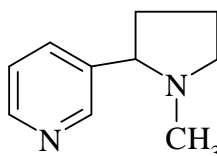
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

8.1. Напишите структурные формулы следующих соединений (укажите их тривиальное название, если оно принято):

- | | |
|----------------------------------|----------------------|
| а) 2-метилфуран; | б) 2-метилпиридин; |
| в) фуран-2-карбоновая кислота; | г) 2-метилпиримидин; |
| д) хинолин-4-карбоновая кислота; | е) 3-метилиндол; |
| ж) 2-аминопиридин. | |

8.2. Сравните на примере галогенирования (например, йодирования) реакционную способность ядра пиррола, тиафена, бензола и пиридина.

8.3. *Никотин – алкалоид (сильно ядовитое вещество, широко используемое для борьбы с вредными насекомыми):



Укажите типы гетероциклов в этом соединении. Рассмотрите электронные эффекты обоих атомов азота, сравните их основность. Напишите реакции никотина с: а) HCl, б) Cl₂ при УФ-облучении.

- 8.4. Какие дикарбонильные соединения надо использовать, чтобы при их гетероциклизации получить: а) 2,4-диметилтиофен; б) 2,3,5-трифенилтиофен?
- 8.5. Как с помощью реакции Юрьева получить из сивана (2-метилфурана) 2-метилтиофен, α-метилпиррол, 1-фенил-2-метилпиррол?

9. АМИНОКИСЛОТЫ

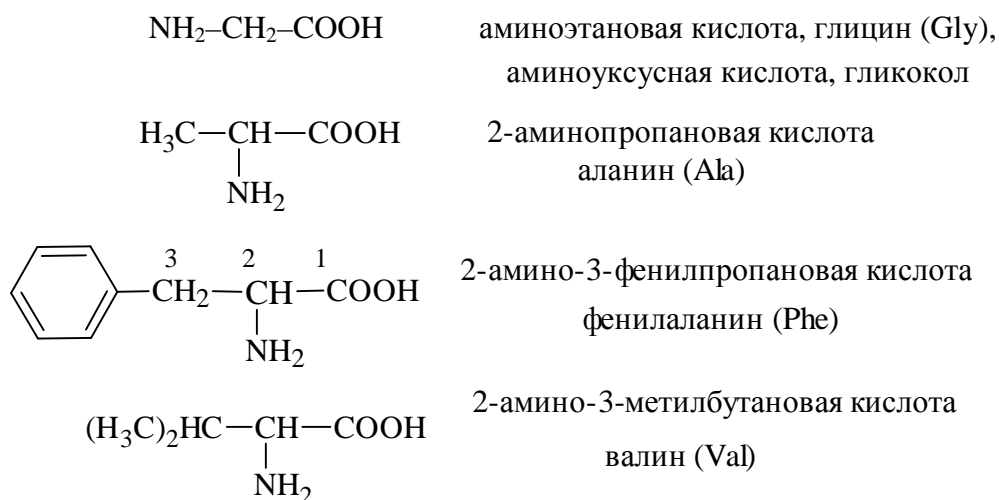
Аминокислоты — это бифункциональные соединения, содержащие амино- и карбоксильную группы.

9.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

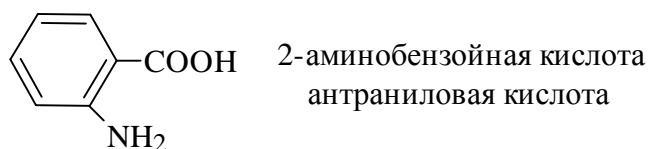
По систематической номенклатуре названия аминокислот образуются от названий соответствующих кислот прибавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

1. Классификация по радикалу, с которым связаны функциональные группы:

а) *аминокислоты жирного ряда*



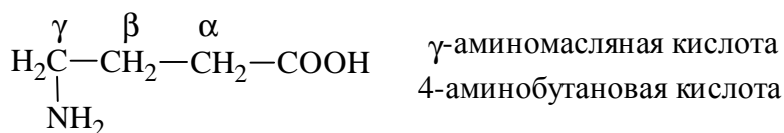
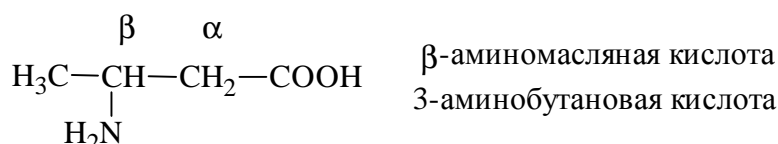
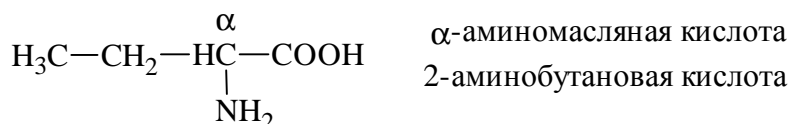
б) аминокислоты ароматического ряда



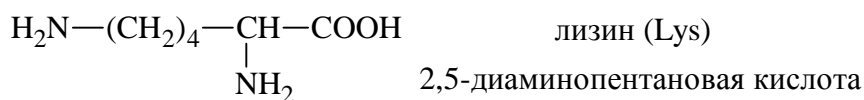
в) гетероциклические аминокислоты



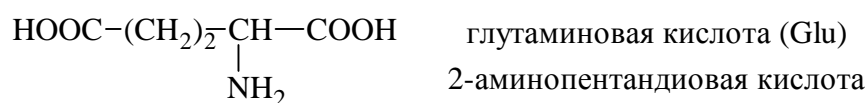
2. В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т.д.



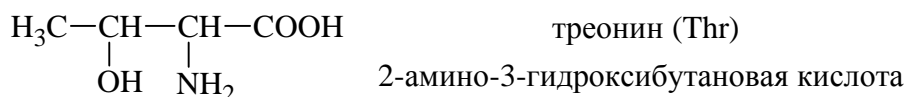
3. По количеству аминогрупп. Количество аминогрупп отражается в названии. Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка **диамино-**, три группы NH_2 – **триамино-** и т.д.



4. По количеству карбоксильных групп. Наличие двух или трех карбоксильных групп отражается в названии суффиксом **-диовая** или **-триовая кислота**:



5. Содержит другие функциональные группы

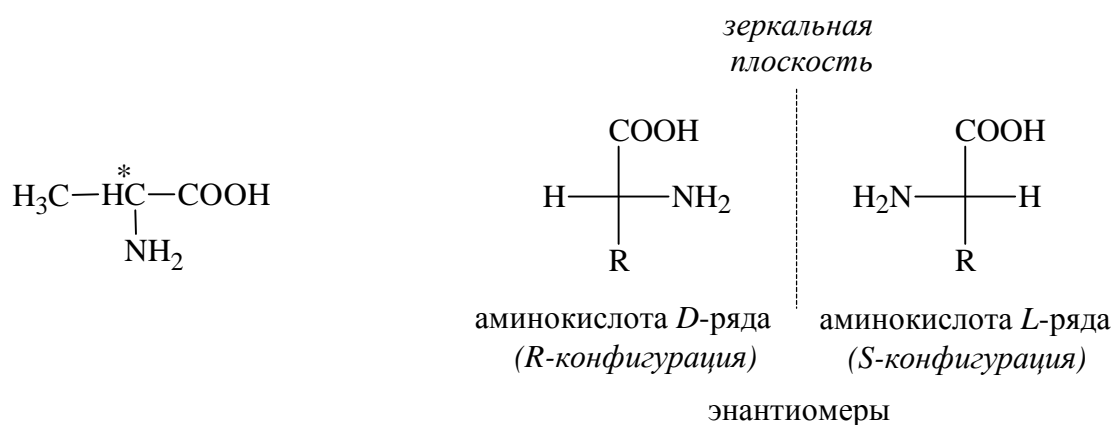


В природе известно более 200 аминокислот, однако структурных единиц белков только 20. Из них 12 α-аминокислот являются заменимыми (организм вырабатывает их сам), а 8 – незаменимые (организм должен получать их в составе пищи).

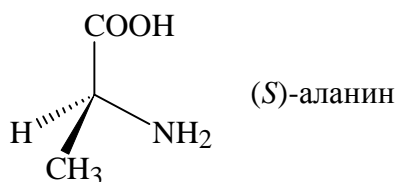
9.2. АМИНОКИСЛОТЫ ЖИРНОГО РЯДА

9.2.1. Строение

Все α-аминокислоты, кроме глицина, оптически активны, так как в их молекулах имеется асимметрический атом углерода.



α-Аминокислоты природного происхождения относятся к L-ряду.

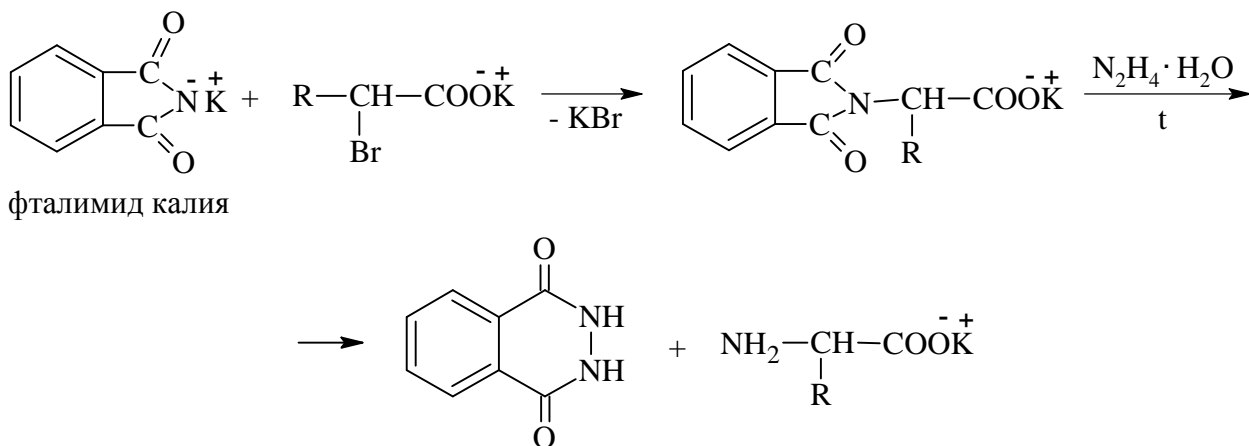


9.2.2. Способы получения

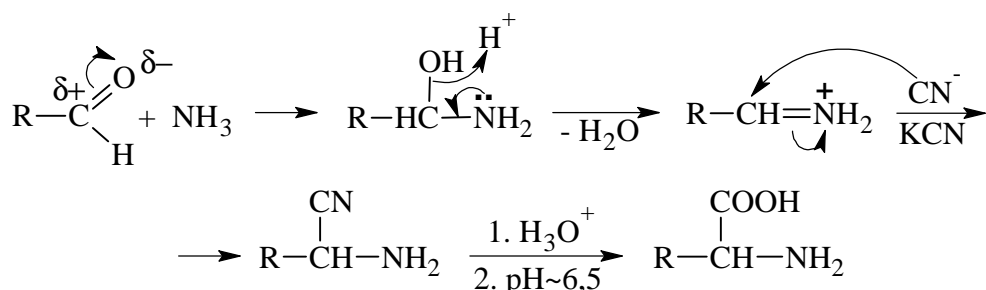
1. Аммонолиз галогензамещенных карбоновых кислот (α-, β-, γ- и т.д.).



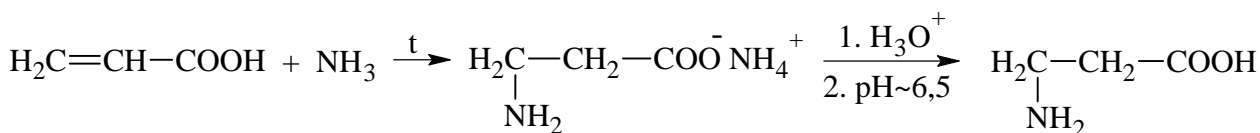
2. Синтез аминокислот по Габриэлю (α-, β-, γ- и т.д.).



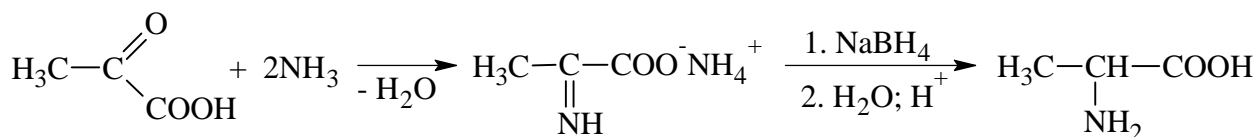
3. Синтез Штреккера-Зелинского (α -). Из альдегида, аммиака и HCN получают α -аминонитрилы, гидролиз которых дает α -аминокислоту. Вместо аммиака и HCN можно использовать смесь KCN и NH_4Cl :



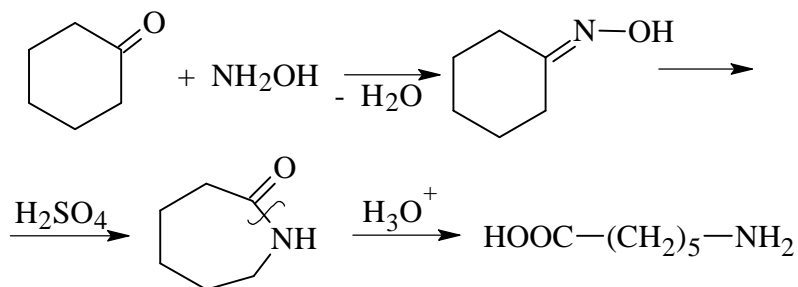
4. Присоединение аммиака к α, β -непредельным кислотам (β -).



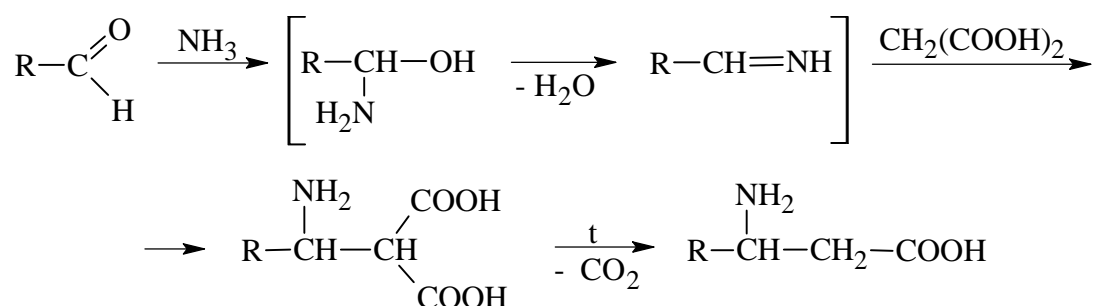
5. Восстановительное аминирование кетокислот (α , β , γ и т.д.).



6. Гидролиз лактамов (β -, γ -, δ - и т.д.).



7. Синтез β-аминокислот по реакции Родионова из малоновой кислоты, альдегида и аммиака (β-).



8. Гидролиз белков.

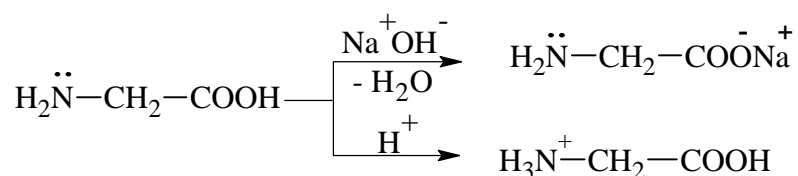
9.2.3. Физические свойства

Аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества, плавятся с разложением при температуре $> 230^\circ\text{C}$, большинство хорошо растворимы в воде, плохо растворимы в этиловом спирте и других органических растворителях, имеют солеобразный характер.

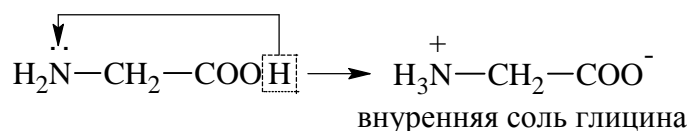
9.2.4. Химические свойства аминокислот

1) Кисотно-основные свойства

Алифатические аминокислоты – амфотерные соединения, образуют соли как с кислотами, так и с основаниями.



В кристаллическом виде и в водных растворах аминокислоты существуют преимущественно в виде внутренних солей.

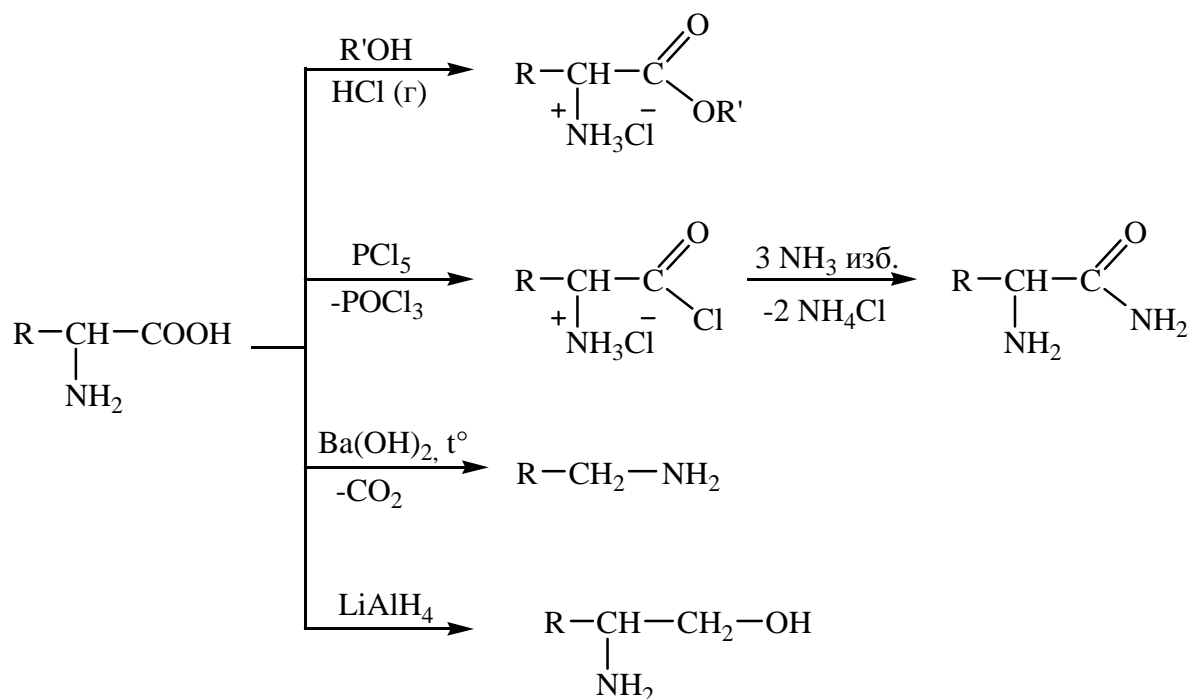


Для каждой аминокислоты существует свое значение рН, при котором концентрация цвиттер-иона максимальна, а концентрация протонированной и депротонированной форм равны. Это значение рН называется изоэлектрической точкой pI. Растворимость

аминокислоты в воде и электропроводность раствора в изоэлектрической точке будут минимальны.

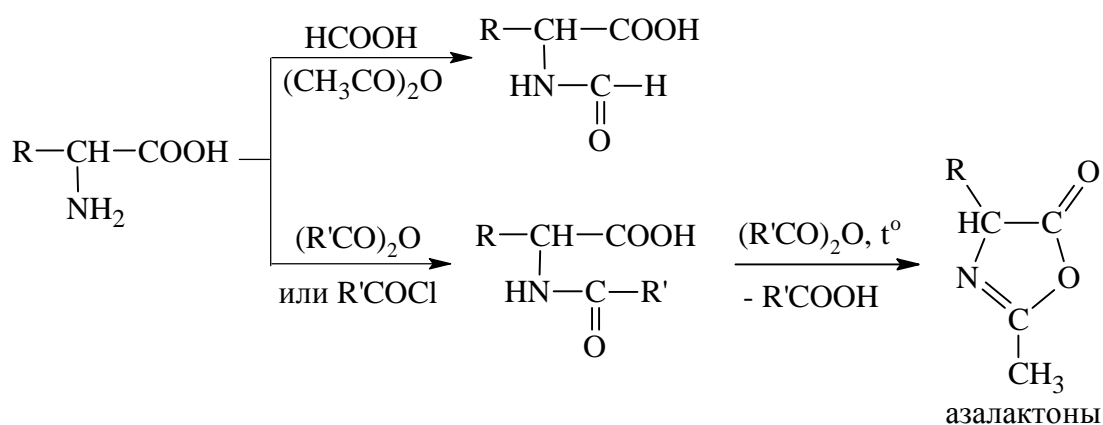
2) Реакции по карбоксильной группе

Аминокислоты проявляют свойства карбоновых кислот, образуют сложные эфиры, хлорангидриды, амиды и т.д.

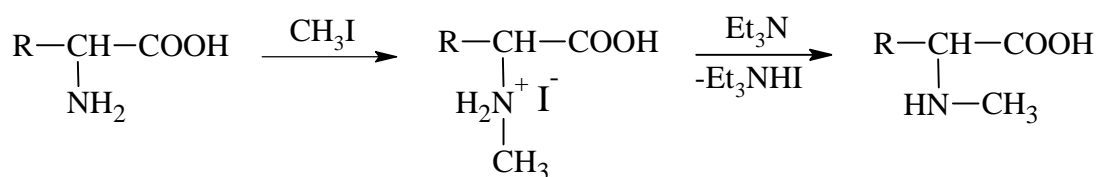


3) Реакции по аминогруппе

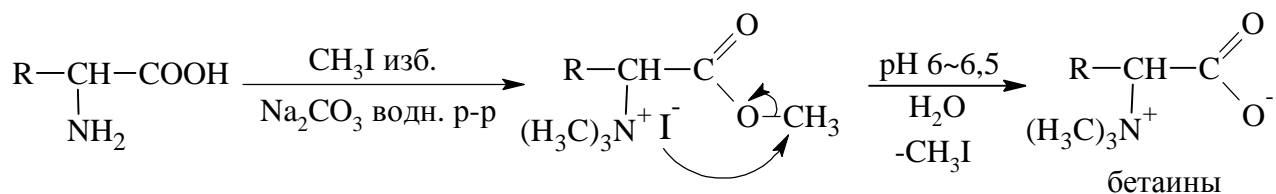
а) ацилирование



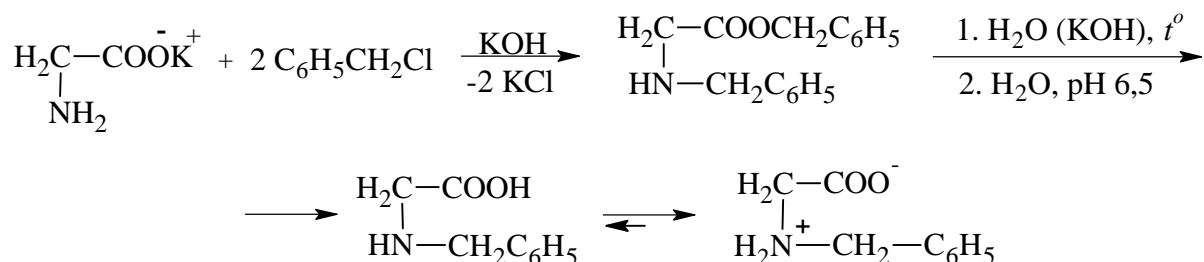
б) алкилирование



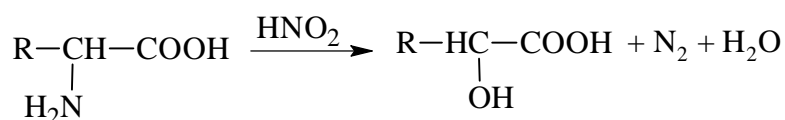
°Алкилирование может протекать дальше, а в щелочной среде и по атому кислорода:



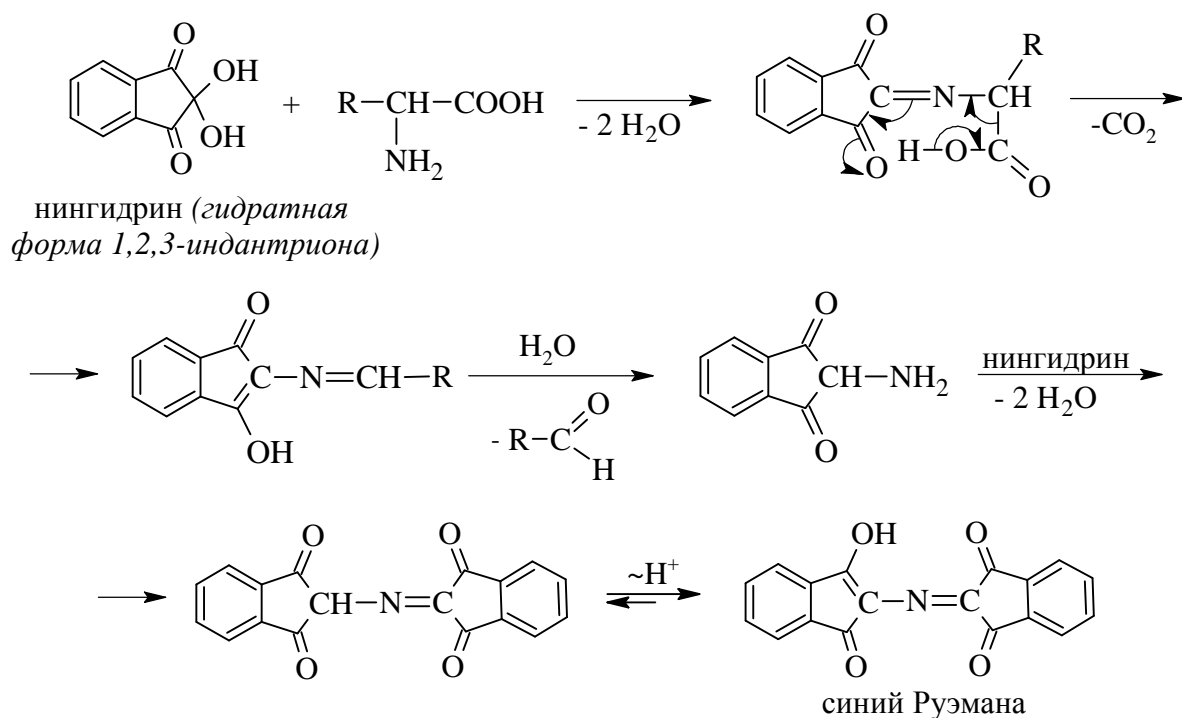
Примером N-моноалкилирования является синтез N-бензиламинокислот.



в) дезаминирование

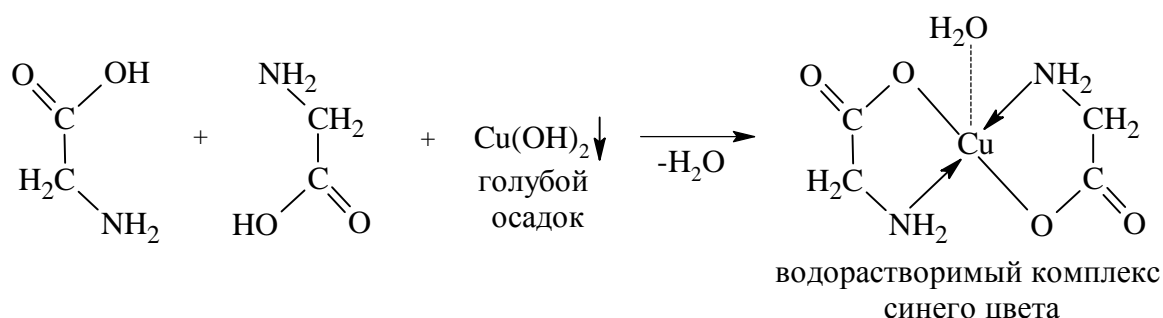


Примером окислительного дезаминирования является нингидриновая реакция, которая лежит в основе качественного обнаружения α-аминокислот. В результате образуется продукт с характерной синей окраской.



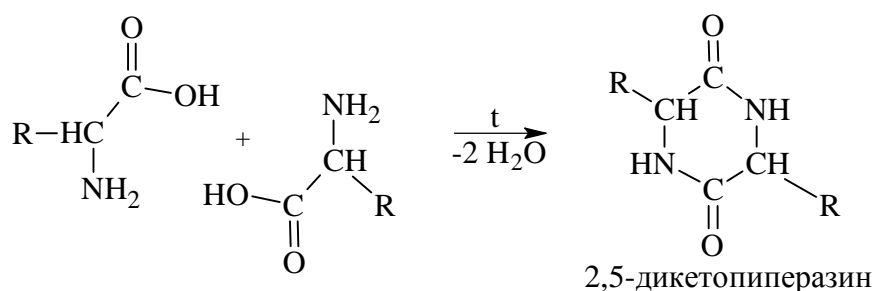
4) Реакции с одновременным участием амино- и карбоксильной групп

Аминокислоты взаимодействуют с гидроксидом меди (II) с образованием хелатных комплексов синего цвета:

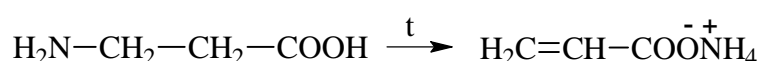


5) Отношение аминокислот к нагреванию:

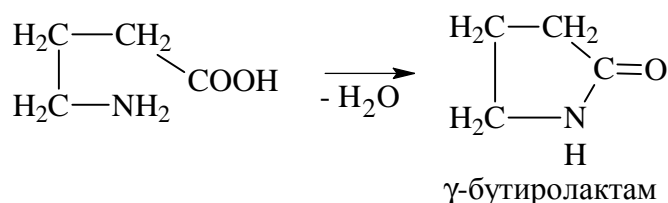
а) α -аминокислоты при нагревании образуют дикетопиперазины:



б) β -аминокислоты при нагревании образуют аммонийную соль α,β -непредельной кислоты:



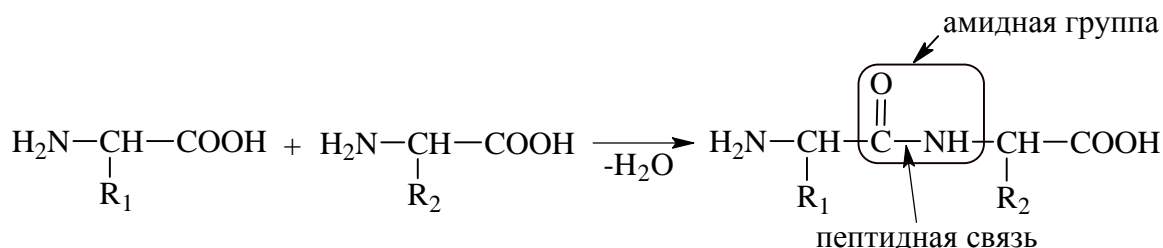
в) γ -аминокислоты образуют при нагревании внутренние амиды – лактамы:



6) Пептидный синтез

Аминокислоты в белках и полипептидах связаны **пептидной** связью. Пептиды формально образуются при конденсации двух и более молекул аминокислот. Пептидная связь возникает вследствие

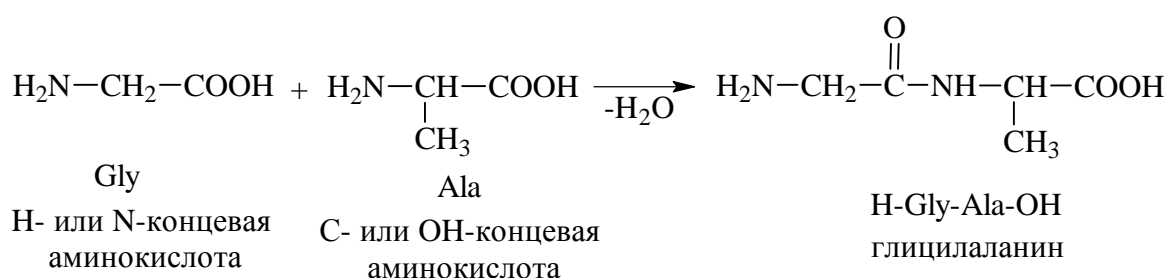
взаимодействия α -аминогруппы одной аминокислоты и карбоксильной группы другой аминокислоты.



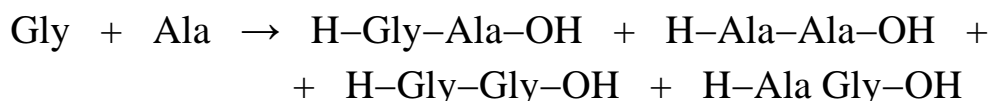
Различают **олигопептиды** (2-10 остатков) и **полипептиды**. Полипептиды, состоящие из более 100 остатков называют **белками**.

Аминокислота, имеющая в составе свободную аминогруппу на конце цепи, называется **N(или H)-концевой** аминокислотой; аминокислота, имеющая на конце цепи свободную карбоксильную группу называется **C(или OH)-концевой** аминокислотой.

Названия пептидов производят от названий остатков аминокислот, прореагировавших своими карбоксильными группами и от названия аминокислоты, реагирующей своей аминогруппой и сохраняющей свободную карбоксильную группу.



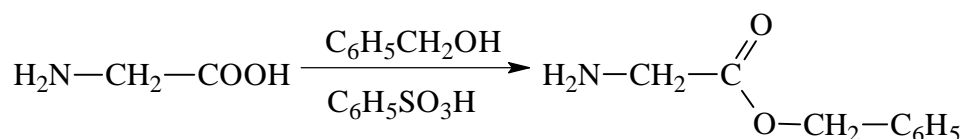
Основная проблема синтеза пептидов – проблема защиты амино- и карбоксильной групп, так как при прямой конденсации уже двух различных аминокислот может быть получено четыре различных дипептида:



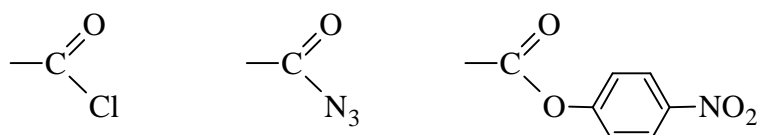
Поэтому аминогруппу одной аминокислоты и карбоксильную группу другой нужно временно блокировать. Далее защитные группы должны быть удалены без разрушения пептидной цепи. Кроме того, необходима активация карбоксильной группы, участвующей в

образовании пептидной связи, так как карбоновые кислоты обычно реагируют с аминами с образованием аммонийных солей.

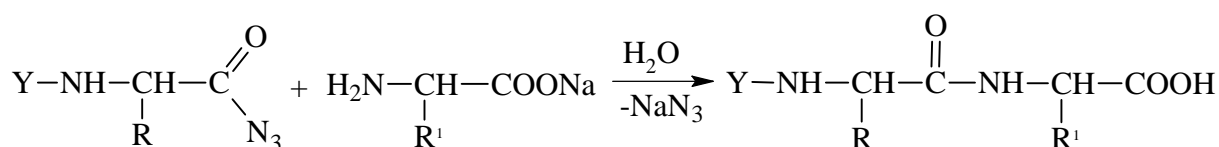
Для защиты С-концевых групп используется реакция этерификации.



Для активации карбоксильную группу превращают в различные производные:



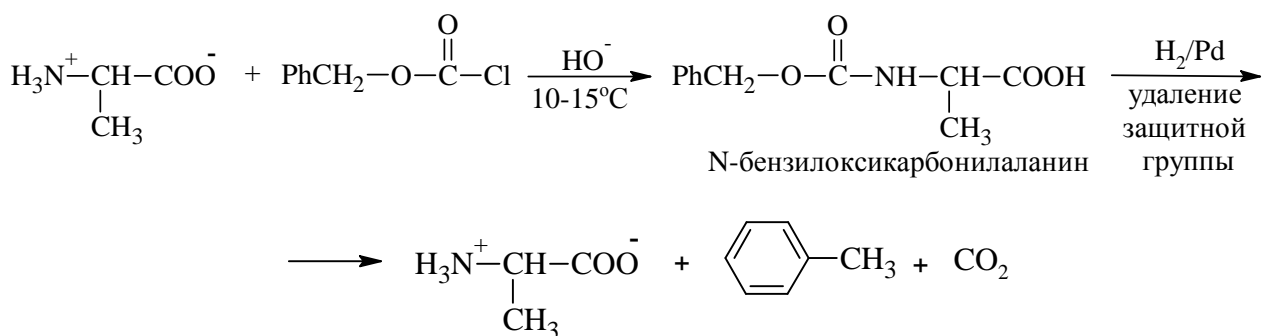
Азидный способ удобен тем, что реакцию можно проводить в водном растворе с солью аминокислоты.



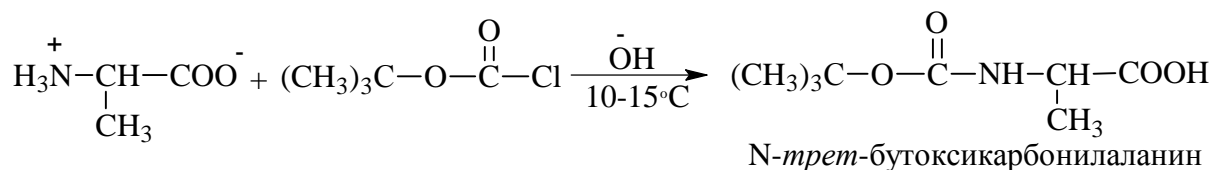
где Y – защитная группа.

Защита N-концевых групп осуществляется следующими способами:

а) использование бензилхлорформиата



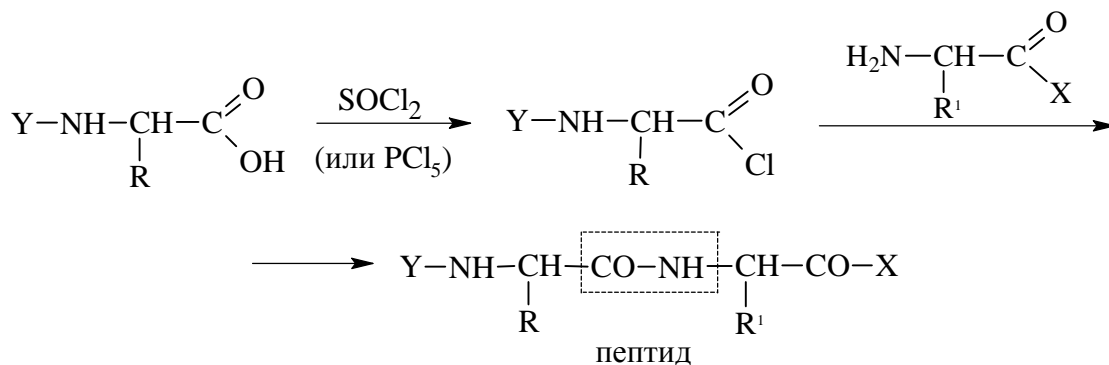
б) использование *трет*-бутилкарбонилхлорида



трет-Бутоксикарбонильная группа легко удаляется при обработке трифторуксусной кислотой или раствором хлороводорода в безводном метаноле.

Пептидная связь может быть создана различными способами:

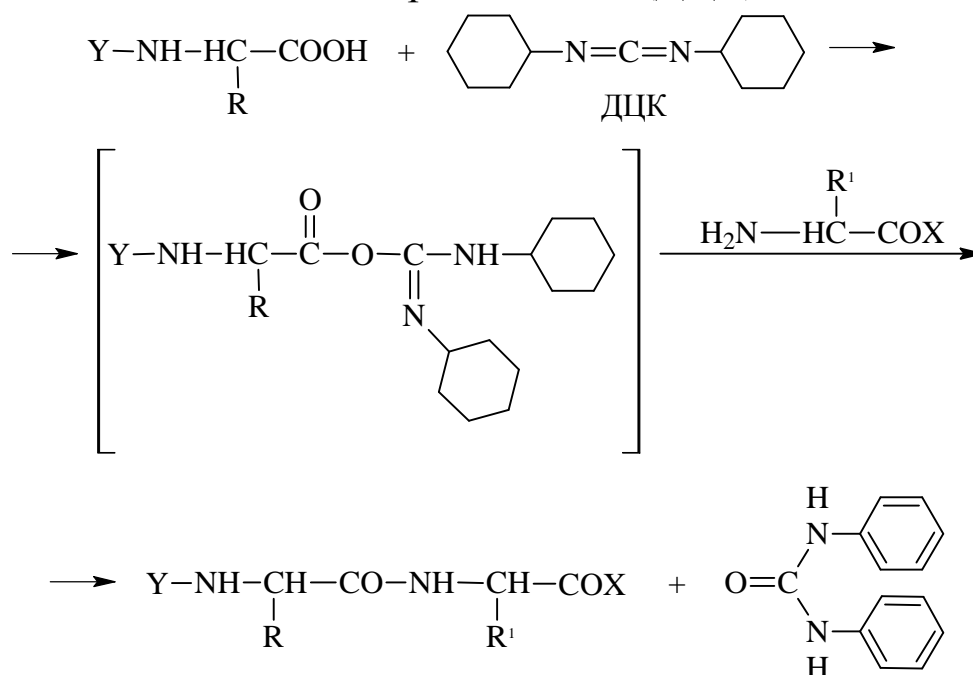
а) хлорангидридный метод



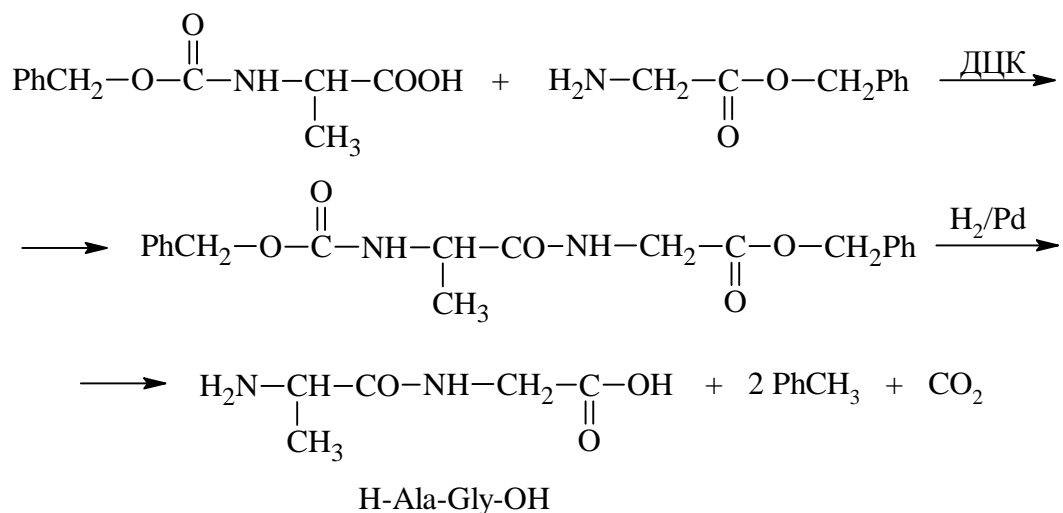
где X, Y – защитные группы

б) карбодиимидный метод

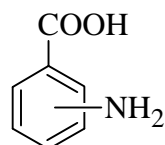
Реакцию N-защищенных аминокислот с O-защищенными можно осуществить без предварительной активации карбонильной группы в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦК):



Таким образом, предварительная защита концевых групп аминокислот позволяет получить целевой пептид с максимальным выходом. В качестве примера можно привести взаимодействие N-защищенного аланина и C-защищенного глицина.



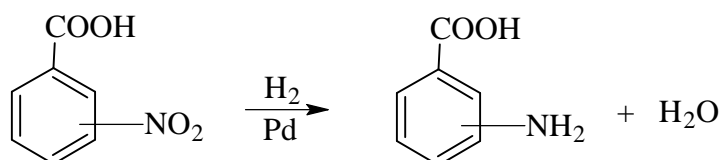
9.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ



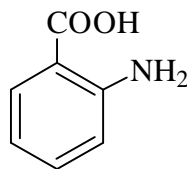
Ароматические аминокислоты в отличие от алифатических аминокислот не образуют внутренние соли, имеют более низкие температуры плавления, растворяются в органических растворителях.

9.3.1. Способы получения

1) Восстановление нитросоединений



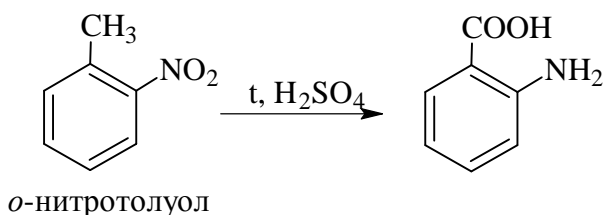
Среди ароматических аминокислот наибольшее значение имеет антраниловая кислота.



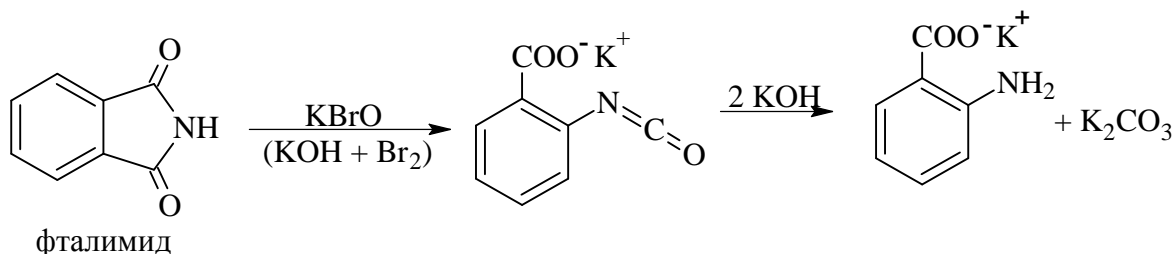
o-аминобензойная кислота
антраниловая кислота

Для синтеза антраниловой кислоты используют два способа:

2) диспропорционирование *o*-нитротолуола



3) перегруппировка Гофмана



Антраниловая кислота широко используется для производства красителей (индиго). Метилловый эфир антраниловой кислоты имеет запах цветов апельсина, используется в парфюмерии.

Для ароматических аминокислот характерны реакции по амино- и карбоксильной группам, по бензольному кольцу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 9.1. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся соединения: β -фенил- α -аланина с пятихлористым фосфором, серина с гидроксидом калия, глицина с избытком йодистого метила, окисления цистеина кислородом воздуха, разложения 4-аминогексановой кислоты при нагревании, восстановления β -аминопропионовой кислоты алюмогидридом лития.
- 9.2. *Охарактеризуйте отношение к нагреванию α -, β - и γ -аминокислот. Три изомерные аминокислоты А, Б и В ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$) при нагревании превращаются в А', Б', В'. Вещество А' – диизопротильное производное дикетопиперазина; образование продукта Б' сопровождается выделением газа; озонлиз Б' дает глиоксальную кислоту и пропаналь; вещество В' представляет собой γ -лактамы (γ -метилпирролидон). Каково строение упомянутых выше веществ?

- 9.3. Приведите строение глицилсерилгистидина, представляющего собой трипептидный участок инсулина. Укажите в нем пептидные связи, N- и C-концы.
- 9.4. Установите строение вещества $C_3H_7O_2N$, которое обладает амфотерными свойствами, при реакции с HNO_2 выделяет азот, с этиловым спиртом образует соединение $C_5H_{11}O_2N$, а при нагревании переходит в вещество состава $C_6H_{10}O_2N_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемое студентам пособие «Функциональные производные углеводов» позволяет сделать заключение, что органическая химия – одна из наиболее динамично развивающихся химических дисциплин. Ежегодно исследователи открывают сотни новых органических реакций, синтезируют десятки тысяч новых соединений. Этот поток новой информации, несомненно, требует постоянного совершенствования теоретических подходов как в оценках реакционной способности органических соединений, так и в стратегии органического синтеза.

Вместе с тем можно надеяться, что, знакомясь с материалами пособия, студент не только получит стимул к изучению последующих дисциплин эколого-биохимического цикла, но и инженерных дисциплин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. СПб.: Иван Федоров, 2006. - 624 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. / В.Ф. Травень – М.: Лаборатория знаний, 2016.- Т. I – 368 с. Т. II – 517 с. Т. III – 388 с.: ил.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия: учеб. – М.: Химия, 2002. – 848 с.
4. Вопросы и задачи по дисциплине «Органическая химия»: сборник задач и упражнений / Сост. М.Н. Земцова, К.М. Бормашева, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. – 84 с.

Дополнительный

1. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х частях. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.-Ч.1.567с. Ч.3.544 с. Ч.4. 726 с.
2. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. В 2-х кн. – М.: Химия, 1981.
3. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. / Пер. с англ. В.М. Демьянович. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 465 с.
4. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. - Т. I. - 678 с., Т. II. - 651 с.
5. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. – 1092 с.
6. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1974. - Т. I. - 842 с., Т. II. - 888 с.
7. Днепровский А.С., Темникова Т.Н. Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991. - 600 с.

8. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
9. Практикум по органической химии. Часть II/ Реакции органических соединений: в 2-частях / Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова. – Самара: Изд-во «Универс групп», 2007 – 171 с.
10. Веселовская Т.К., Мачинская И.В. и др. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1988. - 255 с.
11. Органическая химия: сборник задач и упражнений / Сост. М.Н. Земцова, В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 91 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	5
1.1. ГАЛОГЕНАЛКАНЫ	5
1.1.1. Изомерия моногалогеналканов	5
1.1.2. Номенклатура моногалогеналканов	6
1.1.3. Методы получения моногалогеналканов	6
1.1.4. Физические свойства	7
1.1.5. Химические свойства	8
1.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	17
1.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ	20
1.3.1. Способы получения ароматических галогенпроиз- водных с галогеном в ядре	20
1.3.2. Способы получения ароматических галогенпроиз- водных с галогеном в боковой цепи	21
1.3.3. Физические свойства	22
1.3.4. Химические свойства	22
1.3.5. Отдельные представители	24
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	25
2. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	27
2.1. ОДНОАТОМНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ	27
2.1.1. Промышленные способы получения спиртов	28
2.1.2. Лабораторные способы получения спиртов	29
2.1.3. Физические свойства спиртов	31
2.1.4. Химические свойства спиртов	32
2.1.5. Отдельные представители	40
2.2. ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ	41
2.2.1. Изомерия и номенклатура	42
2.2.2. Способы получения	42
2.2.3. Физические свойства	43

2.2.4. Химические свойства	43
2.2.5. Отдельные представители	46
2.3. ТРЕХАТОМНЫЕ СПИРТЫ	46
2.3.1. Способы получения	47
2.3.2. Химические свойства	47
2.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ	48
2.5. ФЕНОЛЫ	49
2.5.1. Способы получения одноатомных фенолов	50
2.5.2. Строение фенолов	53
2.5.3. Химические свойства фенолов	53
2.5.4. Отдельные представители	60
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	60
3. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	63
3.1. Номенклатура	63
3.2. Способы получения	64
3.3. Строение простых эфиров	65
3.4. Физические свойства	65
3.5. Химические свойства	66
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	69
4. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ	70
4.1. НОМЕНКЛАТУРА	70
4.2. ОКСИРАНЫ	71
4.2.1. Способы получения	71
4.2.2. Строение и реакционная способность оксиранов	71
4.2.3. Химические свойства	72
4.3. КРАУН-ЭФИРЫ	73
5. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	74
5.1. НАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	74
5.1.1. Способы получения альдегидов и кетонов	76
5.1.2. Физические свойства альдегидов и кетонов	78
5.1.3. Электронное строение и общая характеристика реакционной способности	79

5.1.4. Химические свойства альдегидов и кетонов	80
5.1.5. Отдельные представители	90
5.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	91
5.2.1. α,β -Ненасыщенные альдегиды	91
5.2.2. α,β -Ненасыщенные кетоны	93
5.3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА	94
5.3.1. Способы получения ароматических альдегидов и кетонов	95
5.3.2. Физические свойства	97
5.3.3. Химические свойства ароматических альдегидов	97
5.3.4. Химические свойства кетонов ароматического ряда	100
5.3.5. Отдельные представители	100
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	101
6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	104
6.1. ОДНООСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	105
6.1.1. Промышленные способы получения карбоновых кислот	106
6.1.2. Лабораторные способы получения карбоновых кислот	107
6.1.3. Физические свойства	109
6.1.4. Химические свойства карбоновых кислот	110
6.1.5. Отдельные представители	115
6.2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	116
6.2.1. Галогенангидриды карбоновых кислот	116
6.2.2. Ангидриды карбоновых кислот	119
6.2.3. Сложные эфиры	120
6.2.4. Амиды	122
6.2.5. Нитрилы	125
6.2.6. Соли карбоновых кислот	126
6.3. ДВУХОСНОВНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ	126

6.3.1. Способы получения	127
6.3.2. Физические свойства	127
6.3.3. Химические свойства	127
6.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	130
6.4.1. Отдельные представители	131
6.5. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	132
6.6. ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ	133
6.6.1. Способы получения	134
6.6.2. Физические и химические свойства	135
6.6.3. Отдельные представители	136
6.7. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ	137
6.7.1. Способы получения	137
6.7.2. Химические свойства	138
6.7.3. Отдельные представители	139
6.8. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГИДРОКСИКИСЛОТЫ	140
6.8.1. Способы получения	140
6.8.2. Химические свойства	141
6.9. МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА	141
6.9.1. Способы получения ароматических карбоновых кис- лот	141
6.9.2. Физические свойства	144
6.9.3. Химические свойства	145
6.9.4. Отдельные представители	146
6.10. ДИКАРБОНОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ	146
6.11. КЕТЕНЫ	147
6.11.1. Химические свойства	147
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	148
7. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	152

7.1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА	152
7.1.1. Номенклатура	152
7.1.2. Способы получения нитроалканов	153
7.1.3. Строение нитроалканов	154
7.1.4. Физические свойства	155
7.1.5. Химические свойства	155
7.1.6. Отдельные представители	158
7.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	158
7.2.1. Способы получения	159
7.2.2. Химические свойства нитросоединений ароматического ряда	161
7.2.3. Отдельные представители	164
7.3. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ	165
7.3.1. Изомерия и номенклатура алифатических аминов	165
7.3.2. Способы получения алифатических аминов	166
7.3.3. Физические свойства	170
7.3.4. Химические свойства аминов	170
7.3.5. Отдельные представители	174
7.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ	174
7.4.1. Способы получения ароматических аминов	174
7.4.2. Химические свойства ароматических аминов	176
7.4.3. Отдельные представители	178
7.5. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. АЗОСОЕДИНЕНИЯ	178
7.5.1. Получение солей диазония	179
7.5.2. Химические свойства	181
7.5.3. Понятие об азокрасителях	185
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	186
8. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	190
8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА	190
8.2. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ. ПИРРОЛ, ФУРАН, ТИОФЕН	192
8.2.1. Способы получения	192

8.2.2. Физические свойства	194
8.2.3. Строение пятичленных гетероциклов	195
8.2.4. Химические свойства	196
8.3. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ. ПИРИДИН	202
8.3.1. Способы получения	202
8.3.2. Физические свойства, строение	203
8.3.3. Химические свойства	203
8.3.4. Применение	207
8.4. ХИНОЛИН	207
8.4.1. Способы получения	208
8.4.2. Строение хинолина	209
8.4.3. Химические свойства	209
8.5. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ	211
8.5.1. Способы получения пиримидина	211
8.5.2. Химические свойства	212
8.5.3. Производные пиримидина и их применение	212
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	213
9. АМИНОКИСЛОТЫ	214
9.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА	214
9.2. АМИНОКИСЛОТЫ ЖИРНОГО РЯДА	216
9.2.1. Строение	216
9.2.2. Способы получения	216
9.2.3. Физические свойства	218
9.2.4. Химические свойства аминокислот	218
9.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ	225
9.3.1. Способы получения	225
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	226
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	228
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	229

Учебное издание

ЗЕМЦОВА Маргарита Николаевна

ЖУРАВЛЕВА Юлия Анатольевна

БОРМАШЕВА Ксения Михайловна

ОСЯНИН Виталий Александрович

Функциональные производные углеводов

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 14.08.18

Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная

Усл. п. л. 13,78. Уч.-изд. л. 13,56

Тираж 50 экз. Рег. № 154/18

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8