

МОДУЛЬ 4

Спирты (карбинолы)



метанол (древесный спирт)

1. сухая перегонка древесины 2. $\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}]{t} \text{CH}_3\text{OH}$

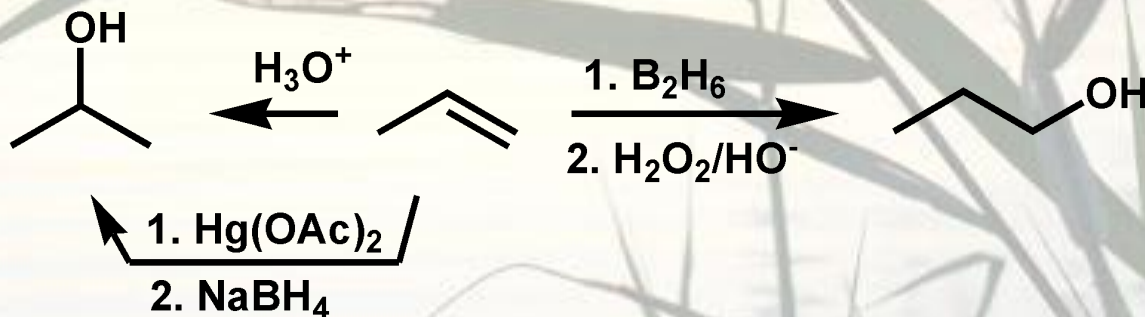
этанол (этиловый, пищевой спирт)

1. гидратация этилена 2. ферментативные превращения углеводов



Общие методы получения спиртов

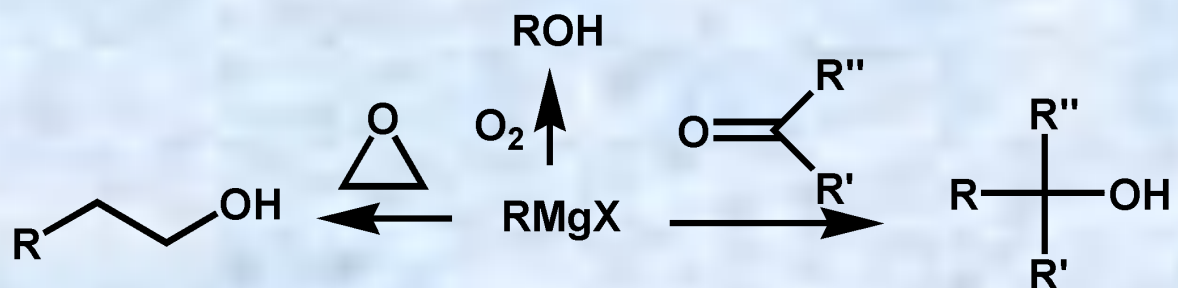
1. Из алкенов



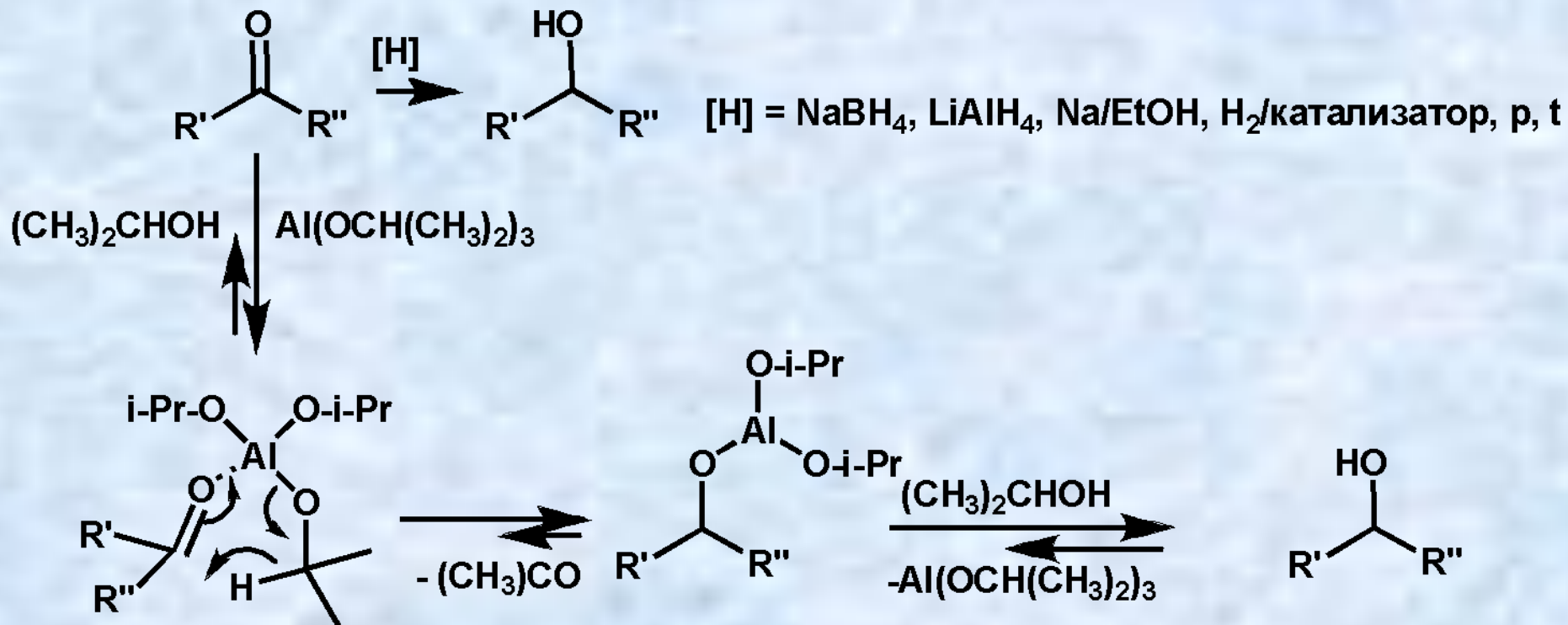
2. Из алкилгалогенидов



3. С использованием металлоорганических соединений

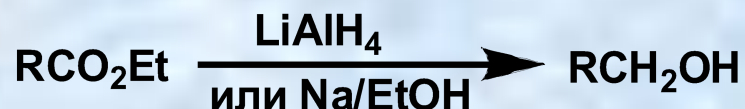


4. Восстановление альдегидов и кетонов



реакция обратима - восстановление кетонов в спирты - Мейервейна-Пондорфа-Верлея,
окисление спиртов в кетоны - Оппенауэра

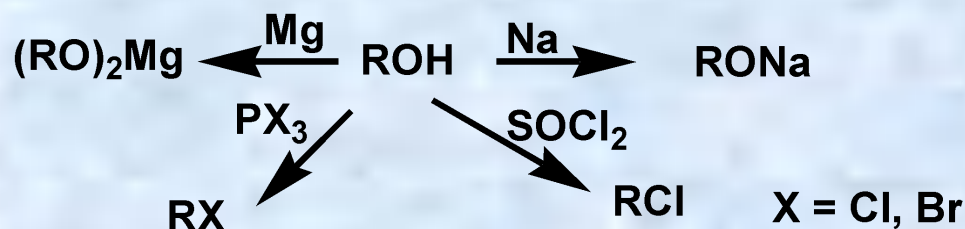
5. Восстановление сложных эфиров



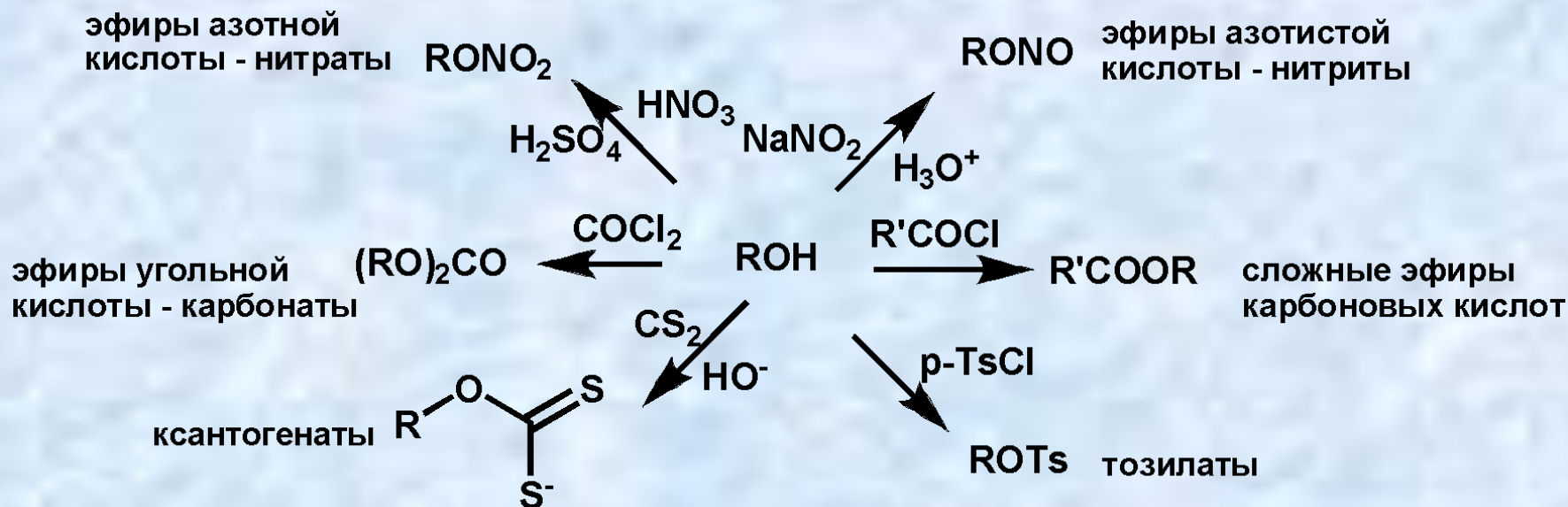
1. Наличие подвижного протона – относительно высокая температура кипения, растворимость в воде, кислотность.



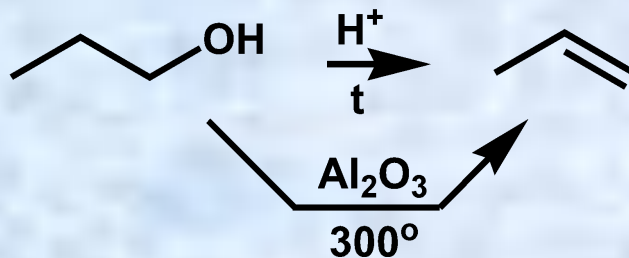
Положение равновесия определяется устойчивостью аниона. Алкил - донор по сравнению с протоном, поэтому гидроксид-анион устойчивее алкоксид-аниона. Следовательно, вода - более сильная кислота, чем спирты, а алкоксид-анионы - более сильные основания, чем гидроксид-анион.



Образование сложных эфиров



Дегидратация



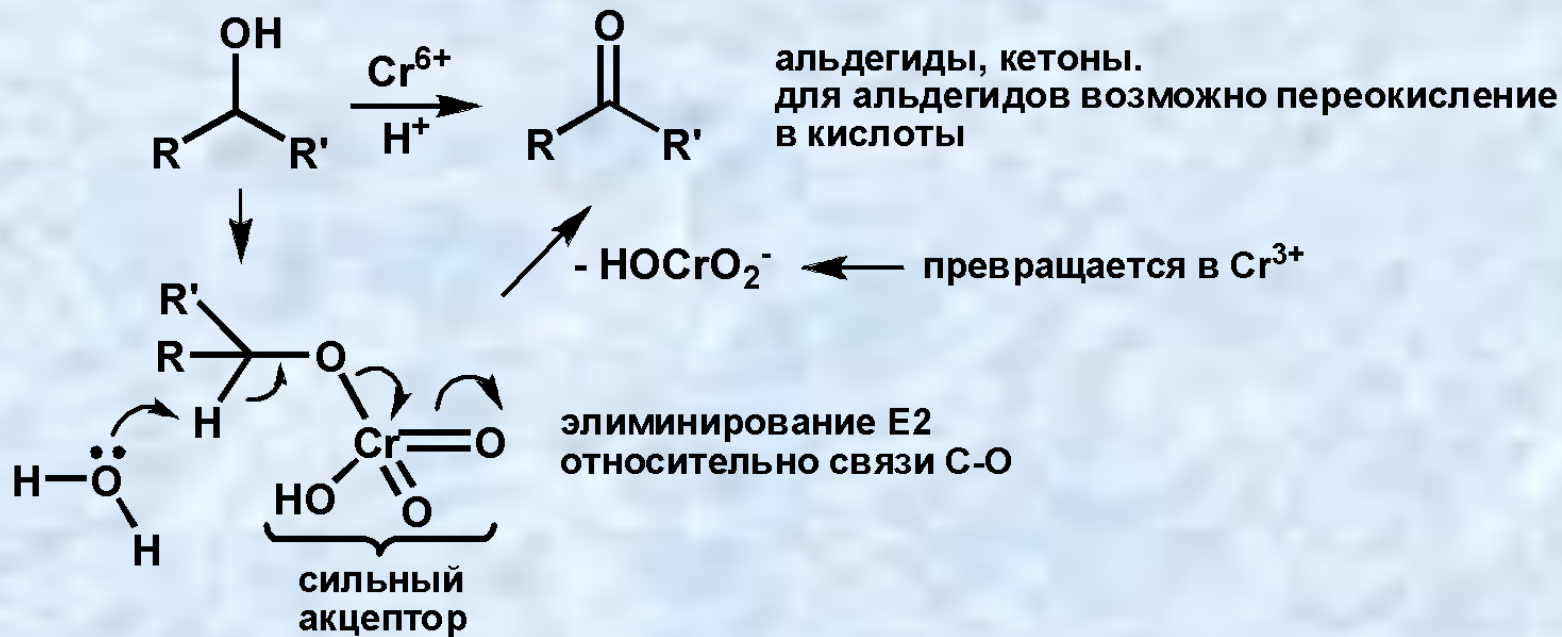
Реакции окисления

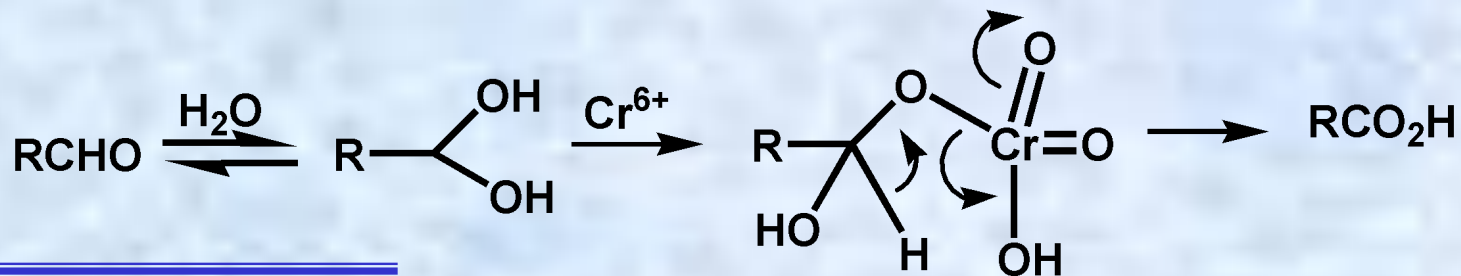
а. дегидрирование



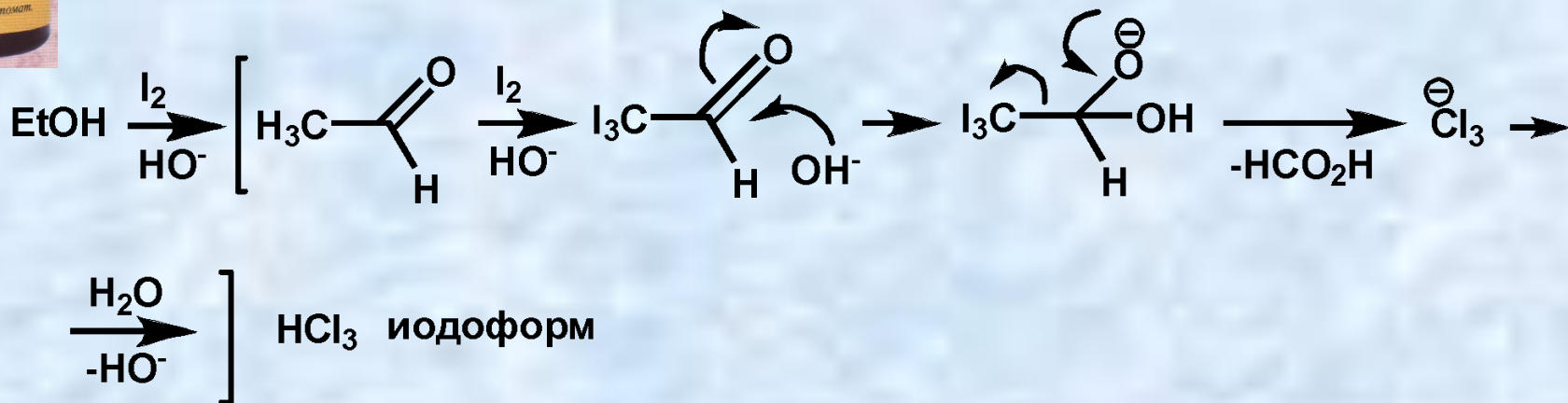
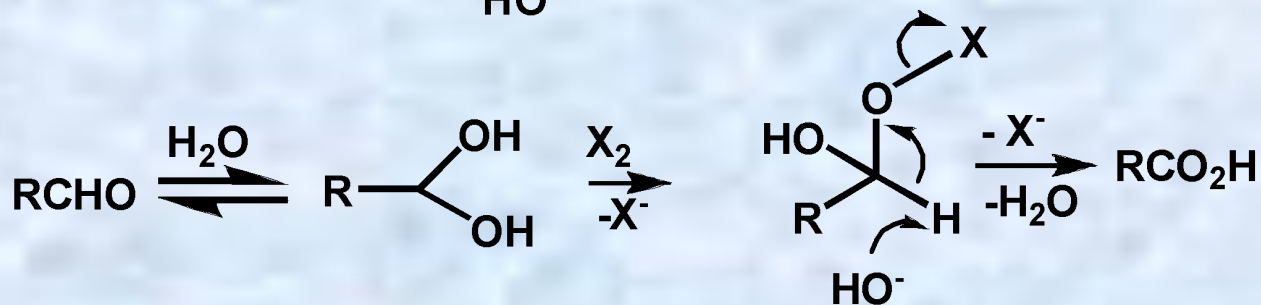
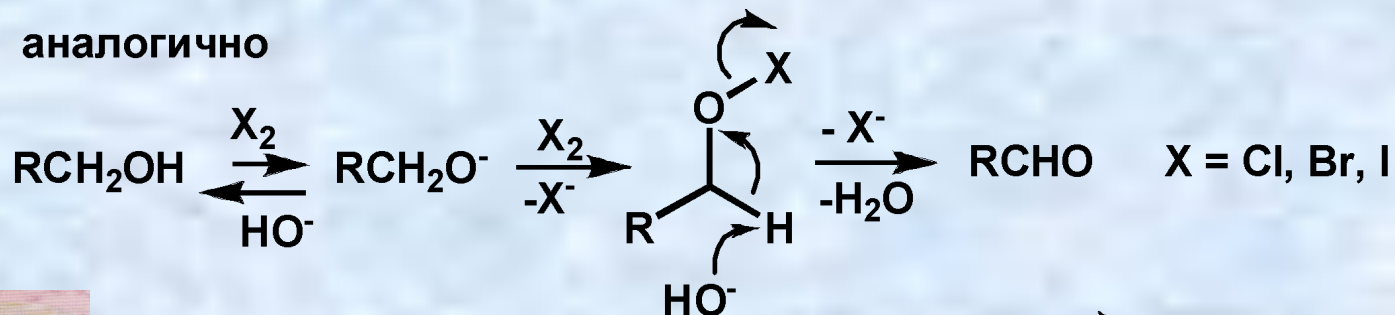
реакции пригодны только для простейших спиртов

б. химическое окисление





аналогично

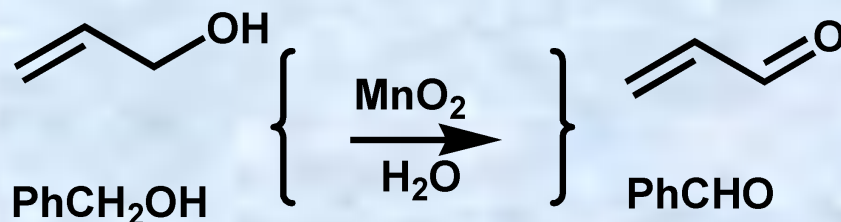


Аналогично спирты окисляются в карбонильные соединения:

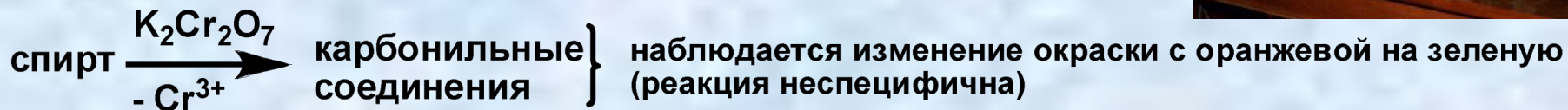
а. $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$

б. $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (окисление по Джонсу)

в. CrO_3 / пиридин / CH_2Cl_2 (окисление по Саррету, для веществ, чувствительных к кислотам).



Качественные реакции на спирты:

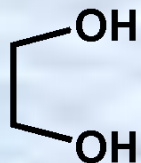


проба Лукаса

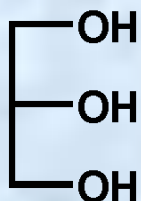


наблюдается расслоение раствора, механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ - реакция происходит быстро в случае образования устойчивого катиона

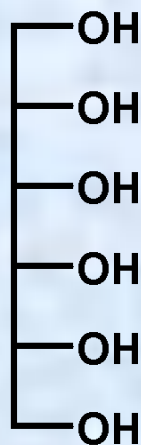




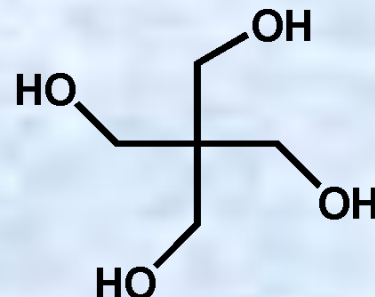
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ



глицерин



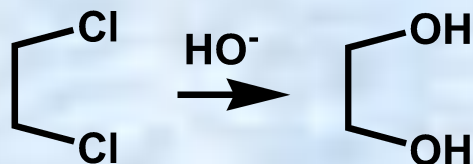
сорбит



пентаэритрит

Методы синтеза

1. Гидролиз дигалогенидов



4. Из ацетилена



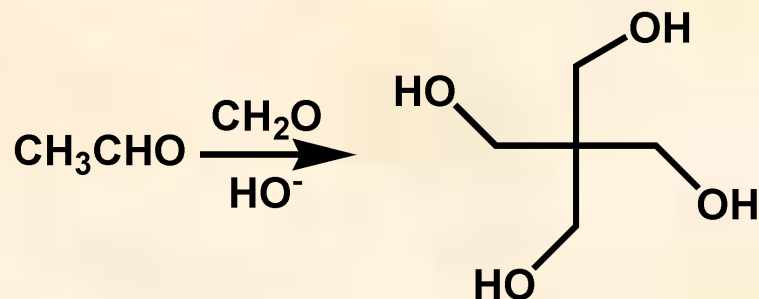
5. Реакция Принса



Синтез глицерина

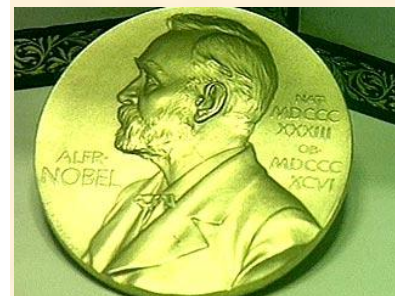


Синтез пентаэритрита



Свойства многоатомных спиртов

Все реакции, описанные для одноатомных спиртов, характерны и для многоатомных (высокая растворимость в воде, высокая температура кипения, взаимодействие с щелочными металлами, образование сложных эфиров, реакции окисления)



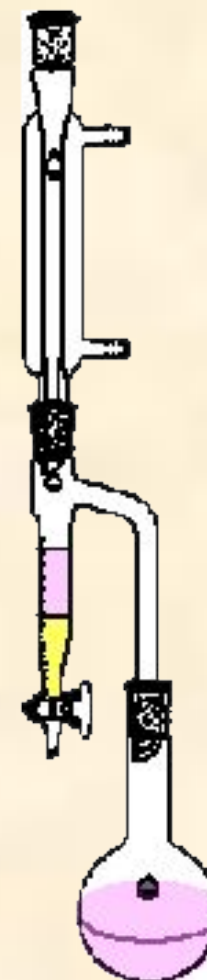
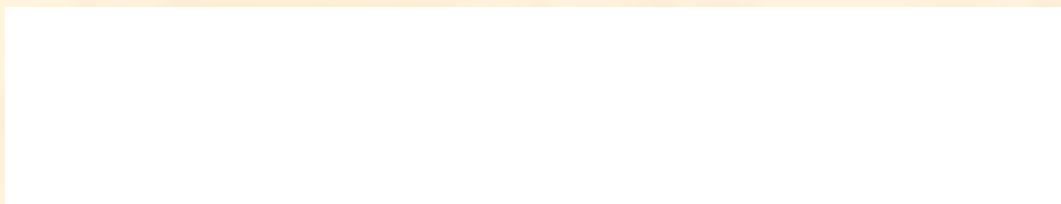
Пинаколиновая перегруппировка



Периодатное окисление



Образование диоксаланов



Простые эфиры

Методы получения

Метод Вильямсона



Из а



Из алкинов



Из спиртов





Свойства простых эфиров:

Высокая инертность, низкая температура кипения, хорошая растворяющая способность

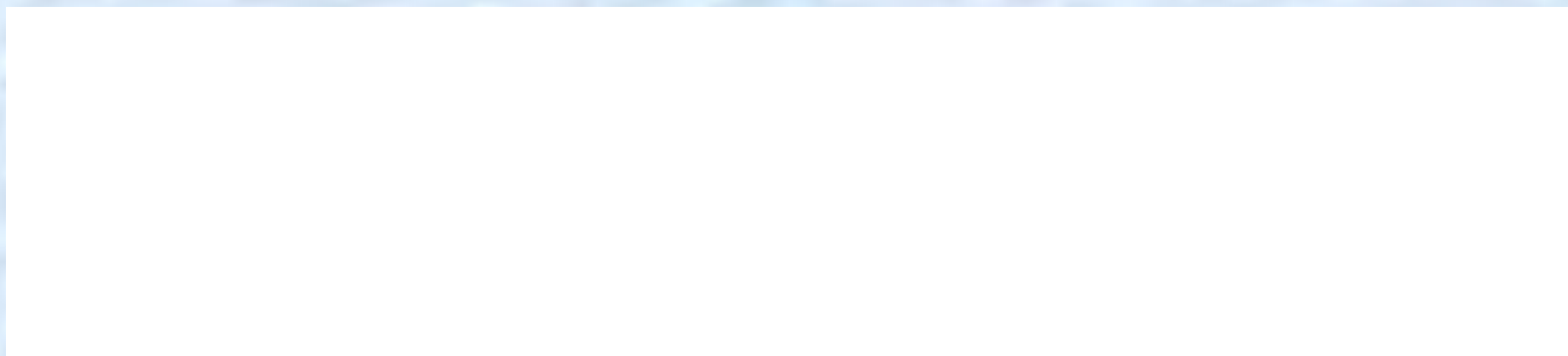
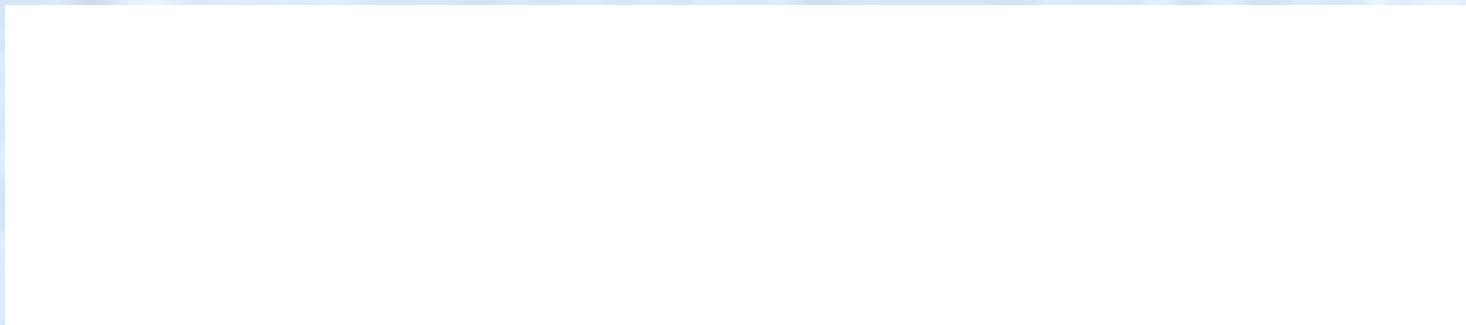
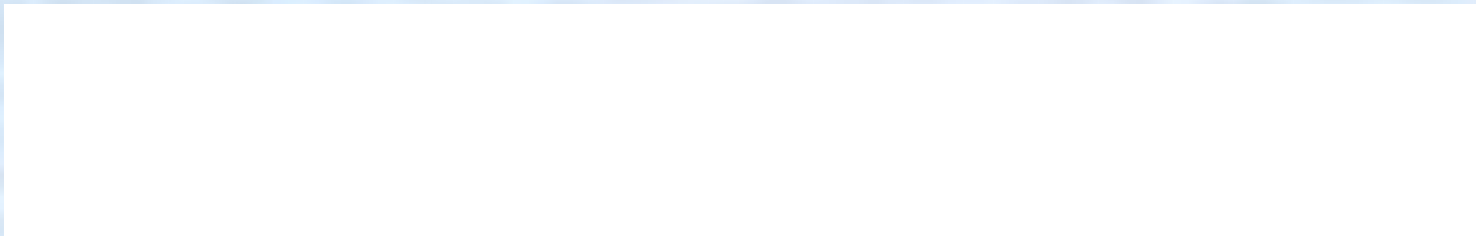
Гидролиз



**Легкость гидролиза виниловых эфиров
(образование очень устойчивых катионов на всех стадиях)**

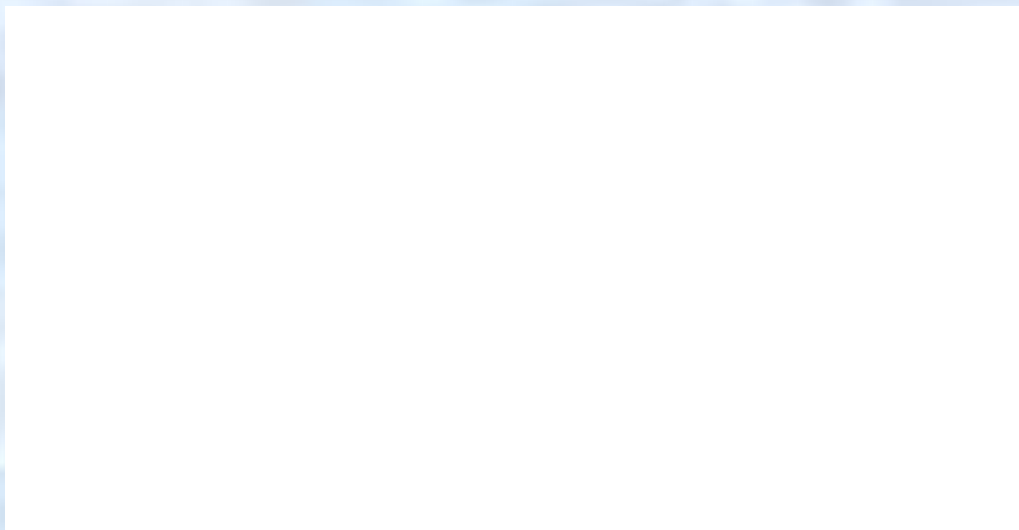
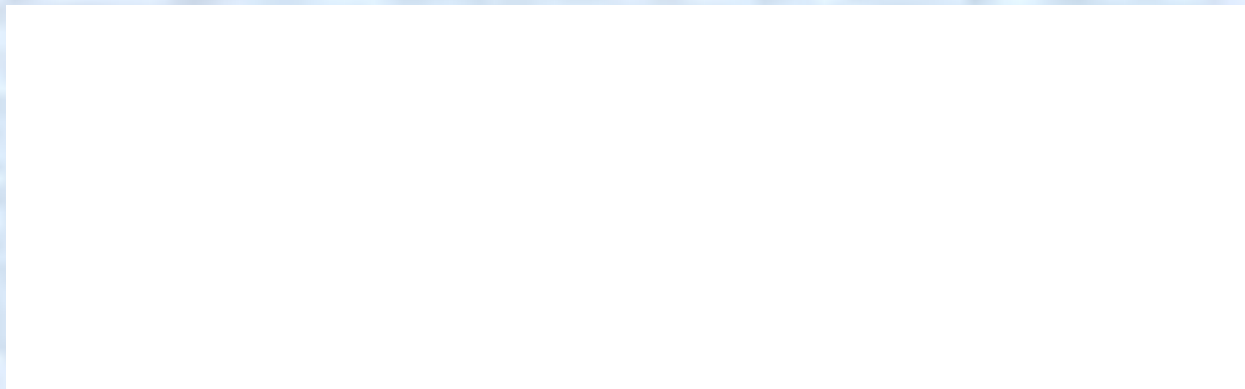
Эпоксиды

Синтез



Свойства

Эпоксид – циклический простой эфир, содержащий атом кислорода в напряженном малом цикле. Вследствие этого, легко протекает раскрытие этого цикла при взаимодействии с нуклеофильными реагентами (с электрофильным катализом и без).

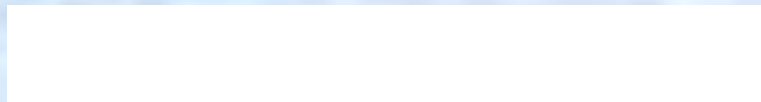


Пример:

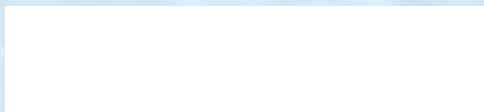
Изомеризация алкенов через эпоксиды

Методы получения

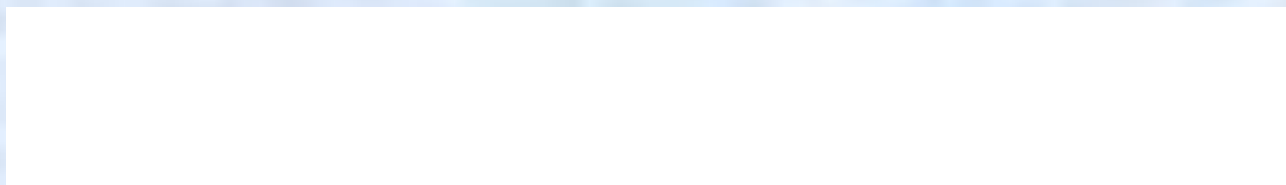
1. Щелочное плавление арилсульфокислот



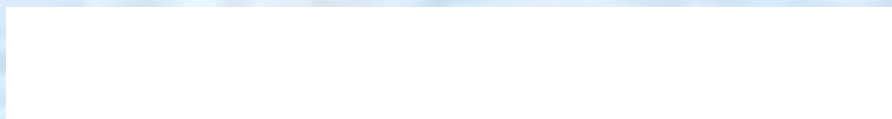
2. Из галогенбензолов



3. Кумольный способ



4. Гидролиз солей арилдиазония



Свойства фенолов

1. Повышенная кислотность (фенол - «карболовая кислота»)

Акцепторные заместители (особенно в орто- и пара-положениях) повышают устойчивость фенолят-аниона (кислотность фенола), донорные – понижают.

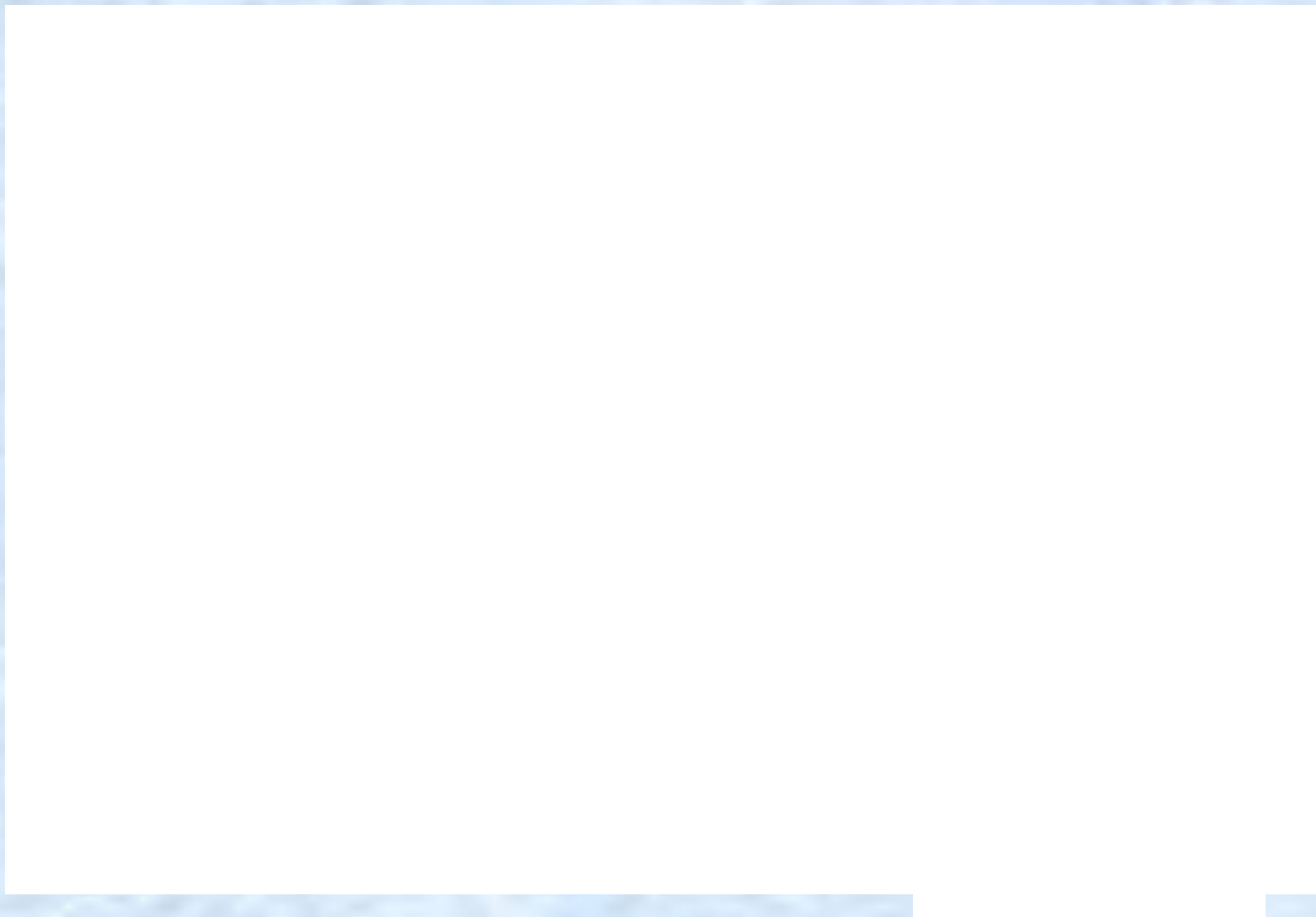
2. Реакции с электрофильными реагентами

Реакции по атому кислорода (кинетический контроль)

Прямое алкилирование фенолов в кольцо не происходит ни в каких условиях!

Ацилирование

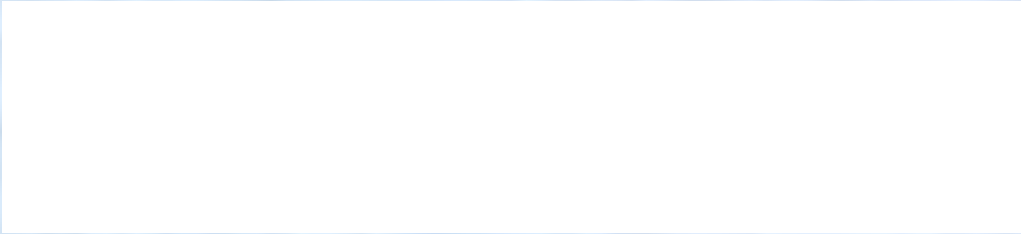
Триарилметановые
красители



Реакции по бензольному кольцу

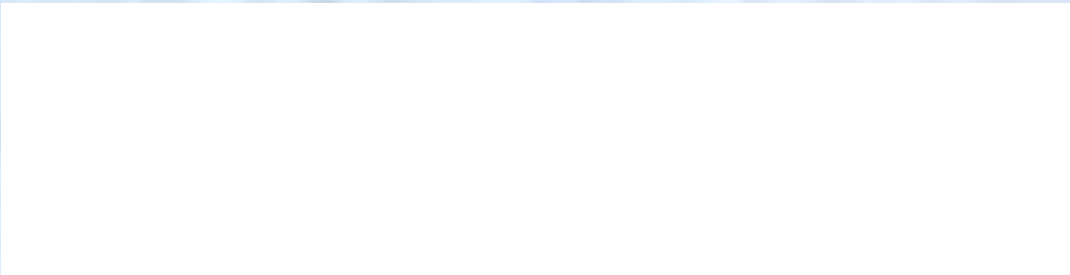


Гидроксигруппа –сильный донор по мезомерному эффекту, обеспечивающий возможность реакций фенолов со слабыми электрофилами.

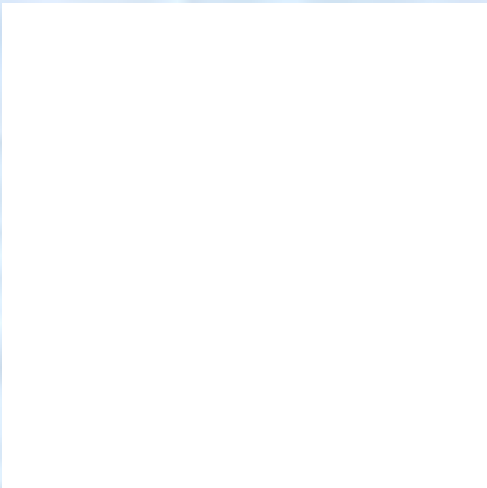


Фенолформальдегидные смолы

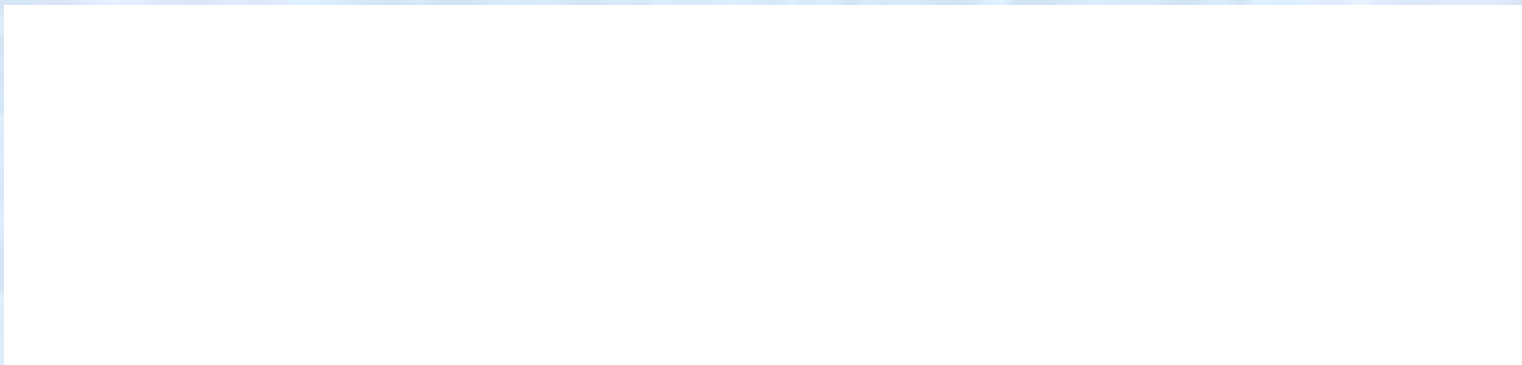
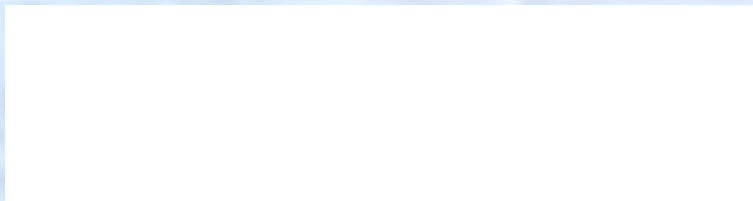




Многоатомные фенолы

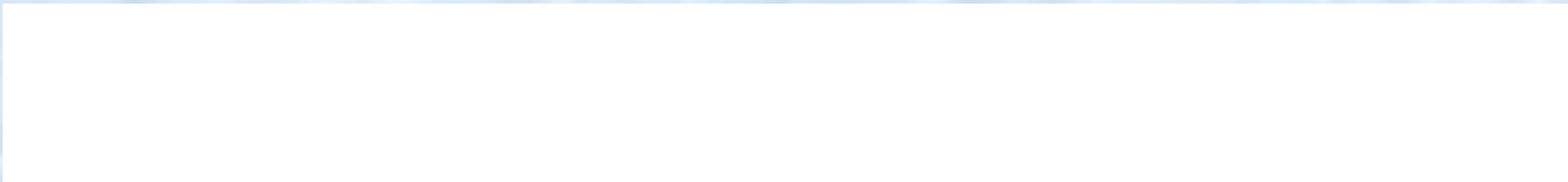


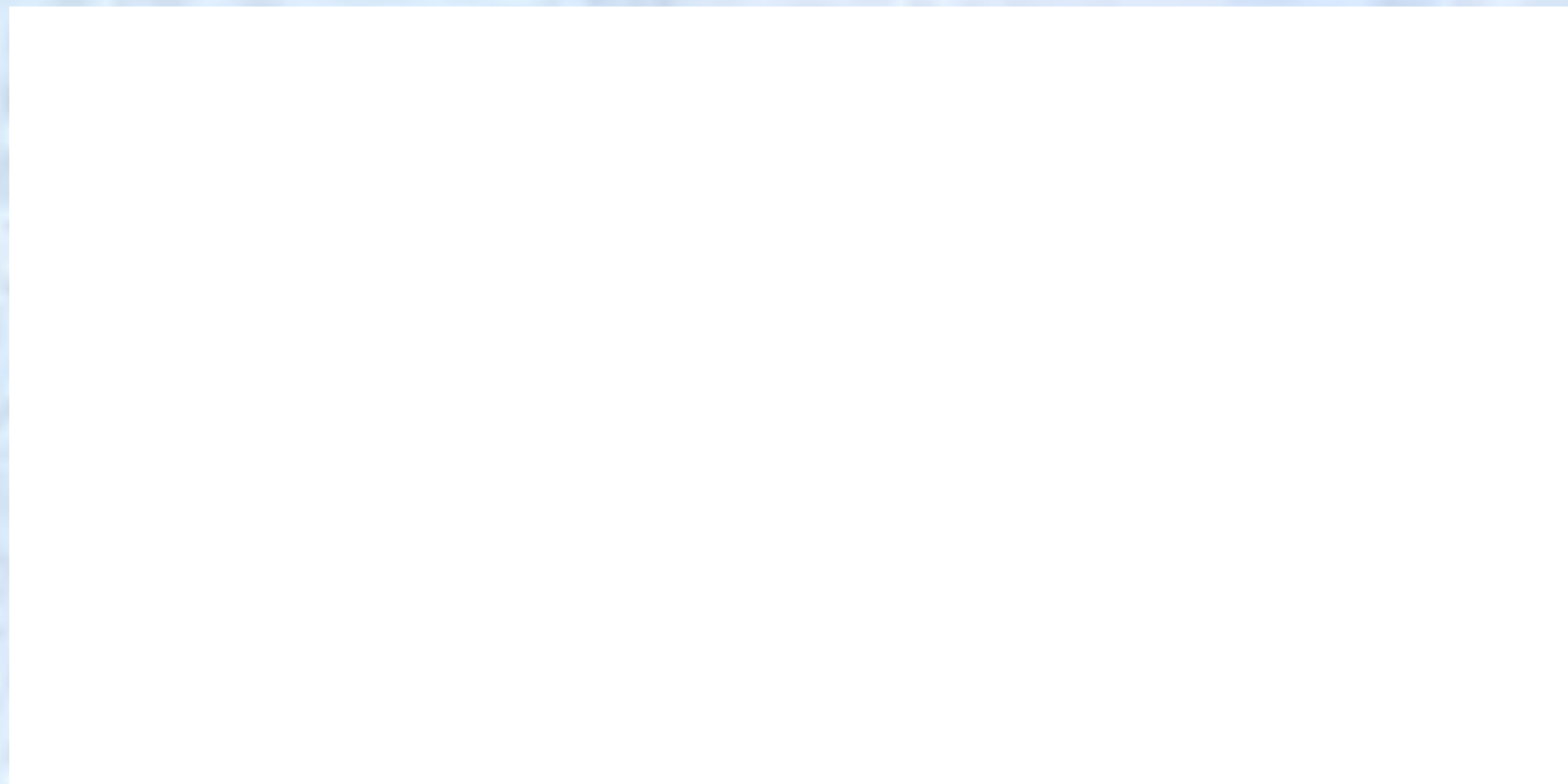
Синтез



Свойства

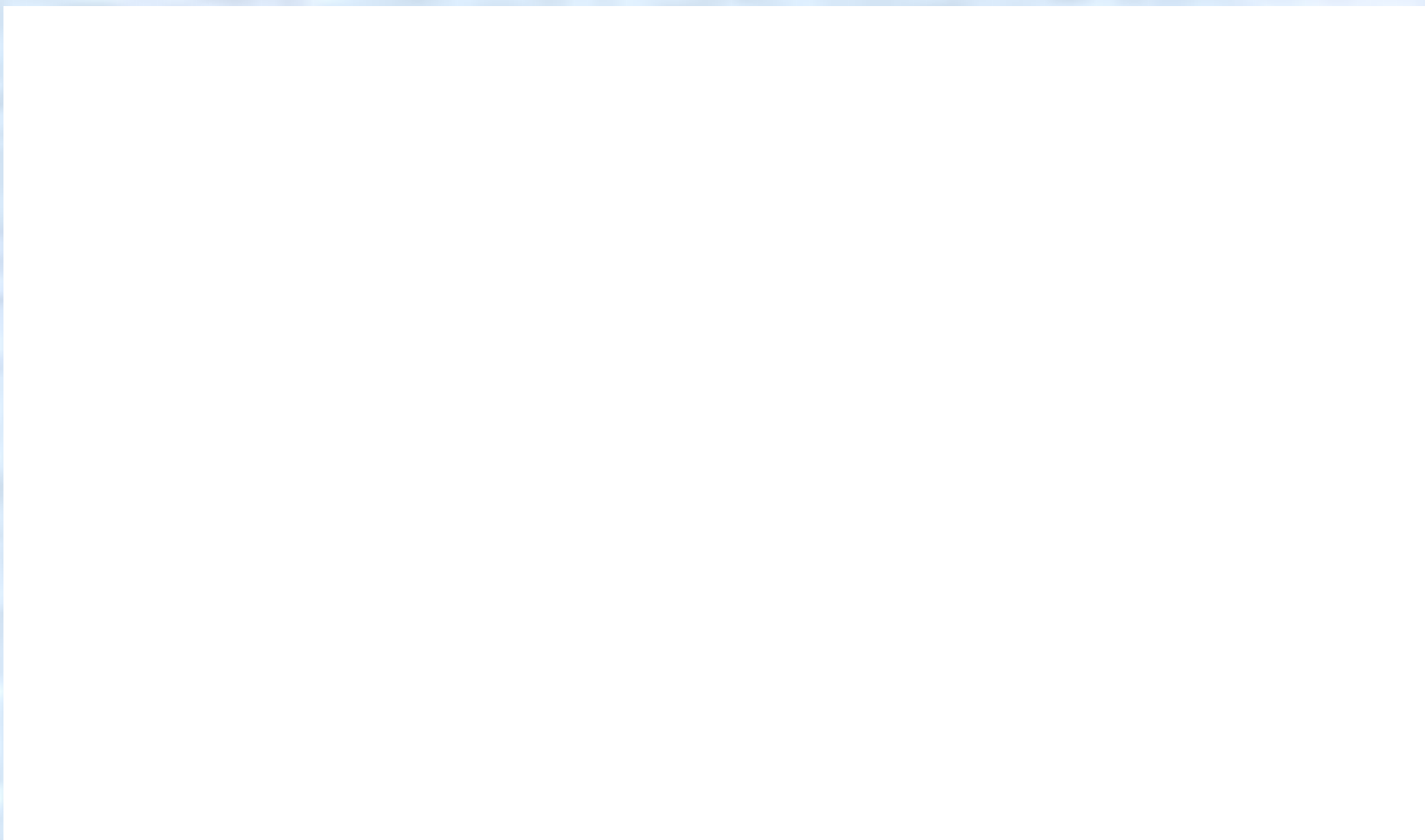
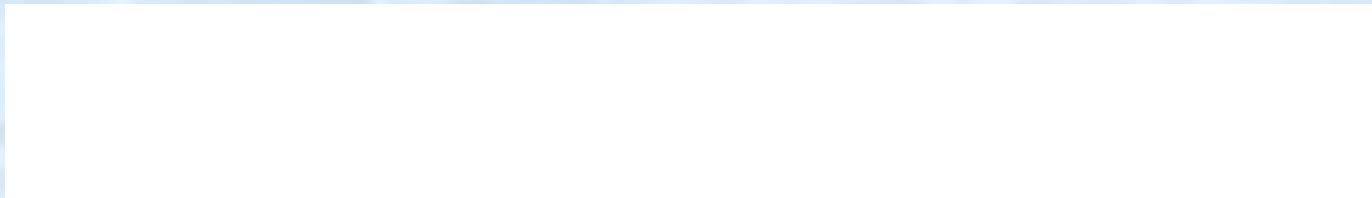
1. Легкость окисления



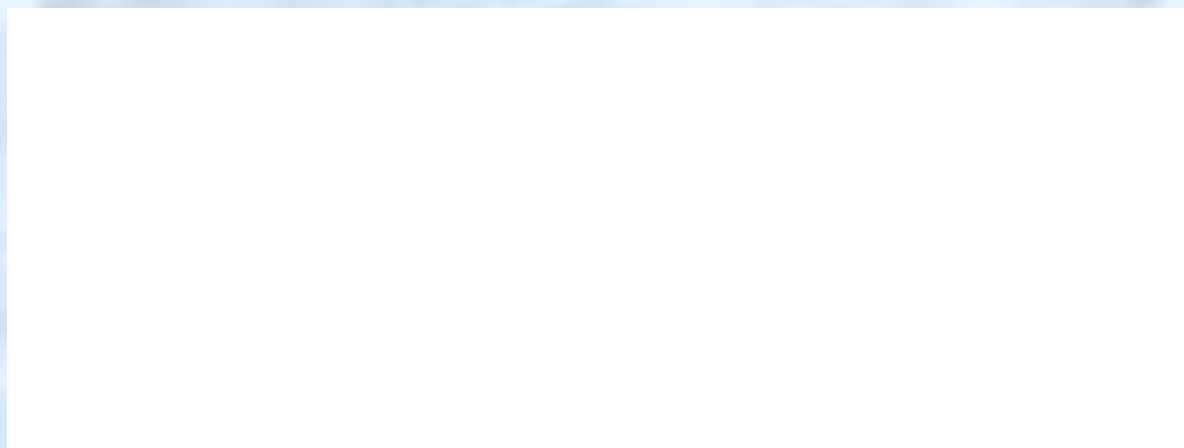
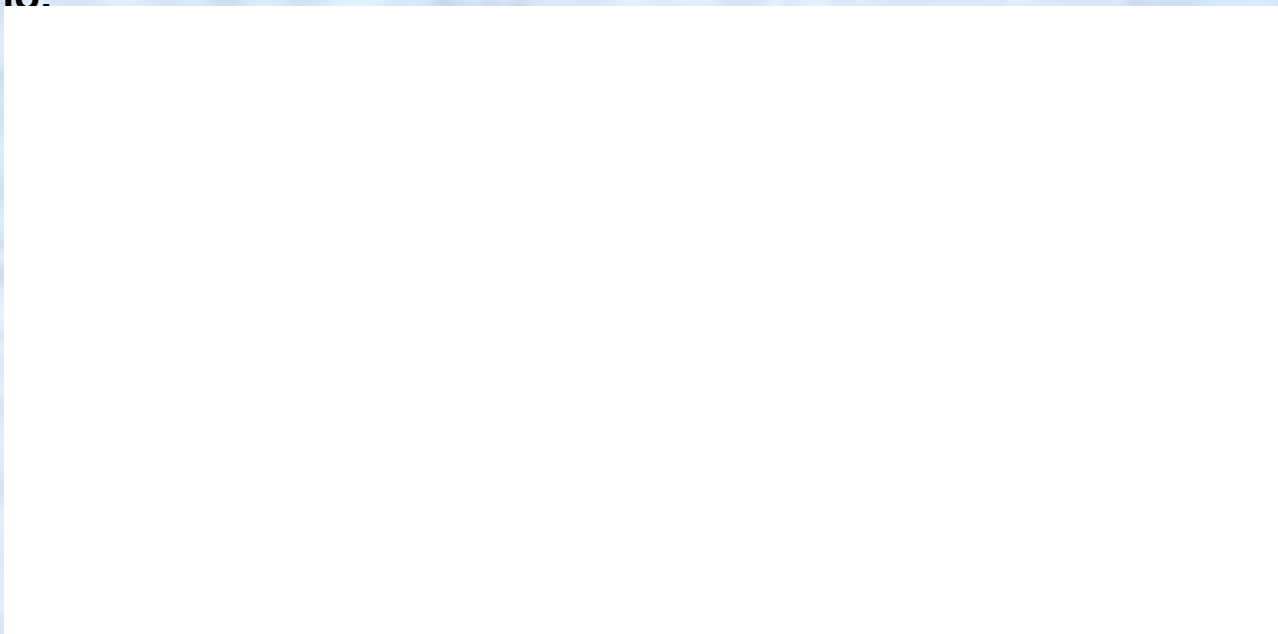


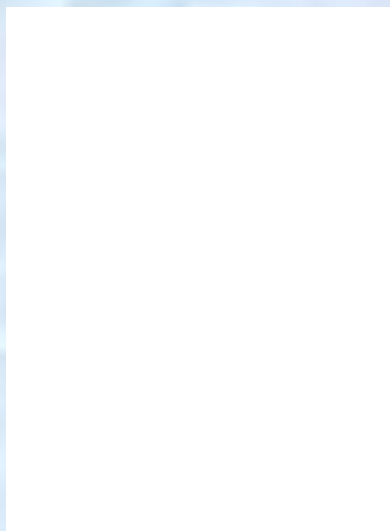
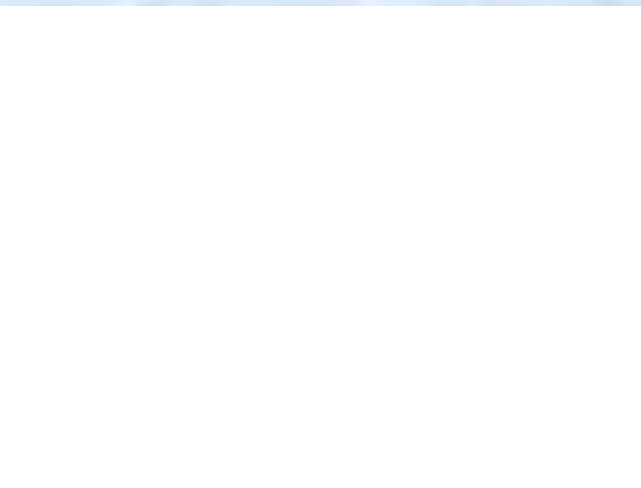
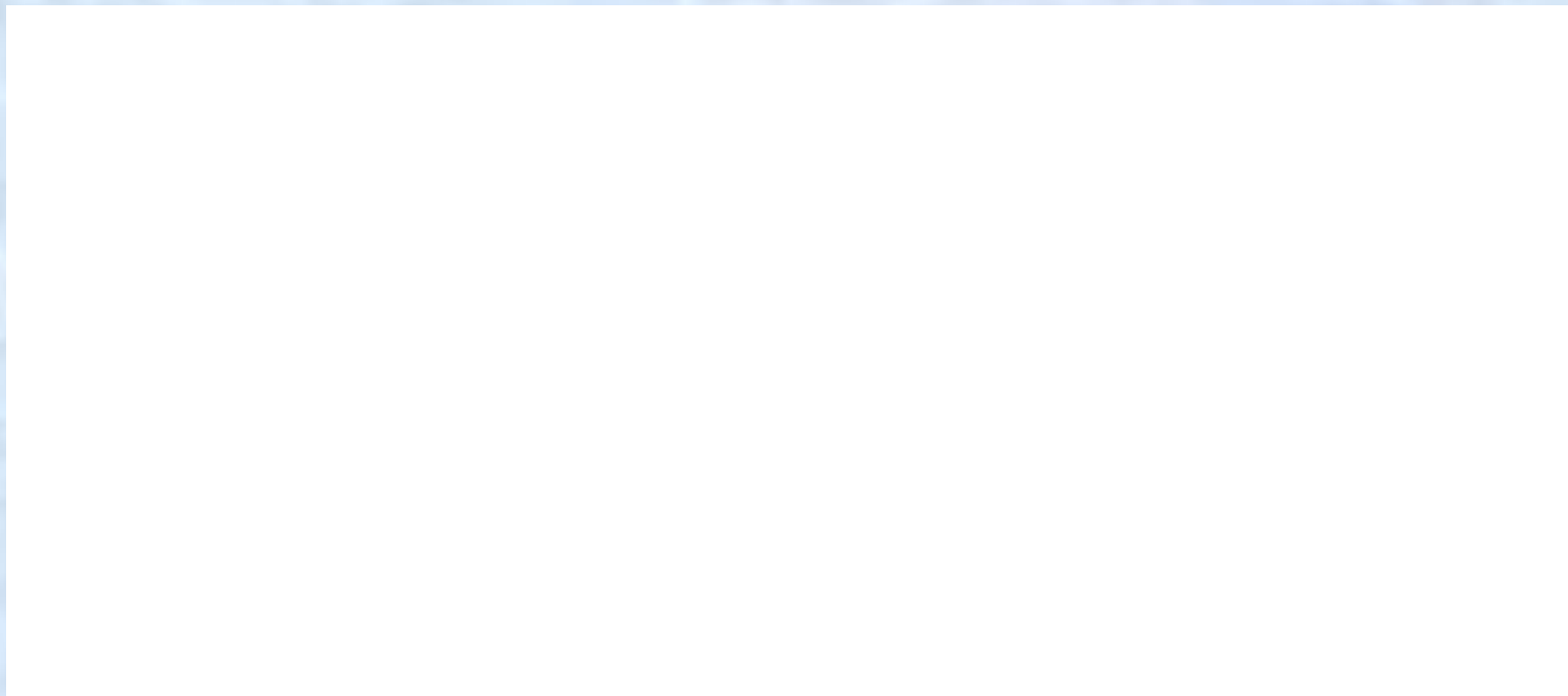
Свойства

Таутомерные равновесия



Аналогично.





Амины

Алифатические амины

Методы получения

1. Алкилирование аммиака

алкильных заместителей
уклеофила увеличивается.
реакцию на стадии
ирования затруднительно.

2. Синтез Габриэля

3. Восстановление нитрипов

4. Восстановительное аминирование

4а. Восстановительное аминирование в две стадии

5. Восстановление амидов

6. Реакция Гофмана

7. Реакция Курциуса

Свойства аминов

Основность

Положение равновесия зависит от устойчивости образующегося катиона, его сольватации (жидкая фаза) и доступности пары электронов в исходном амине.

Алкильные заместители (доноры по индуктивному эффекту) стабилизируют катион аммония и увеличивают доступность неподеленной пары электронов в исходном амине.



Ароматические амины

В ароматическом амине пара электронов находится в сопряжении с фенильной группой. Протонирование это сопряжение нарушает, что энергетически невыгодно. Поэтому основность ароматических аминов ниже, чем алифатических. Донорные заместители, особенно в орто/пара-положениях, повышают основность, акцепторные – понижают.

Кислотность аминов



Ряд кислотности противоположен ряду основности:
акцепторные заместители стабилизируют анион, донорные – дестабилизируют.

Реакции с электрофильными реагентами

1. Алкилирование



2. Ацилирование

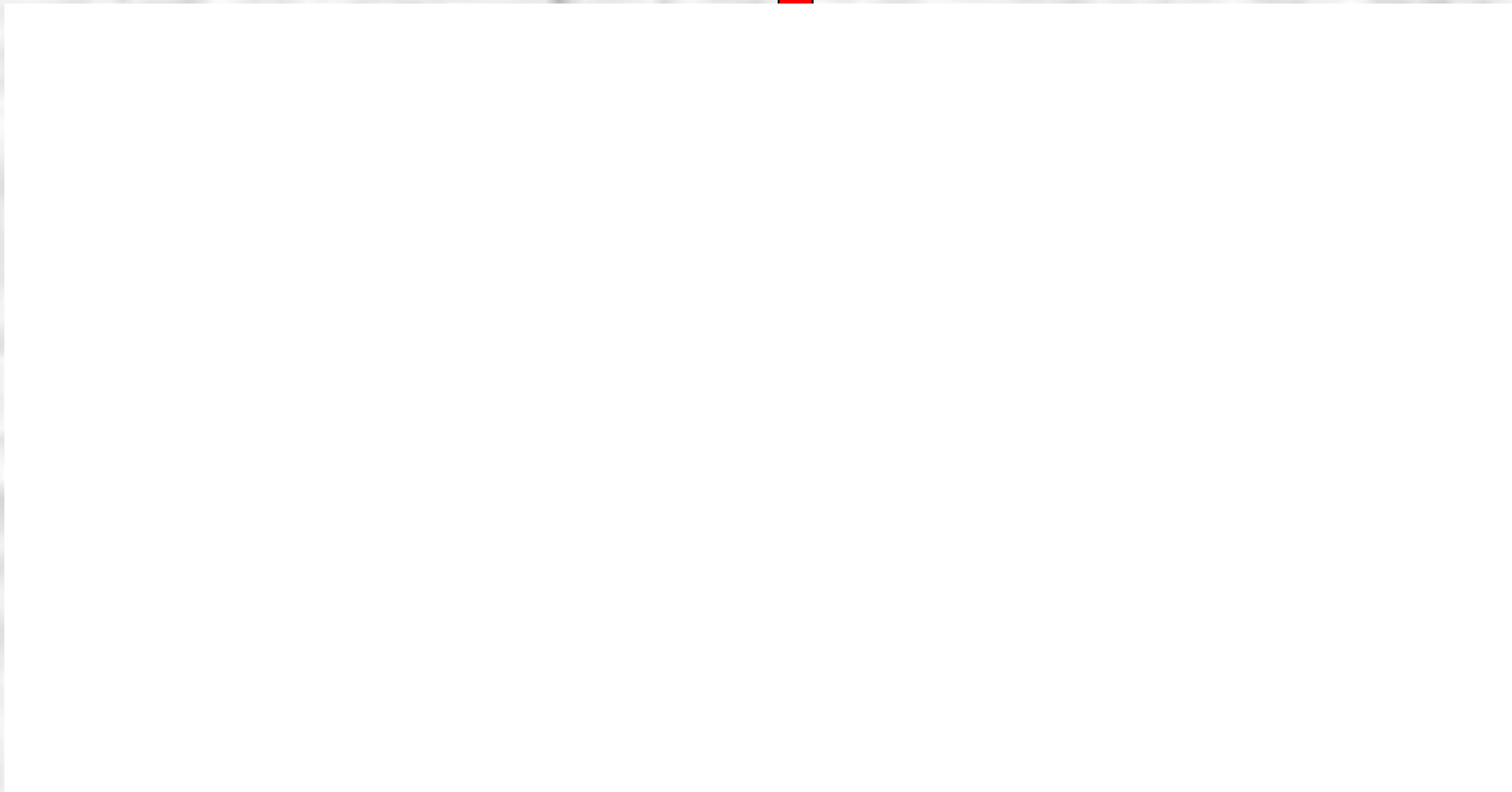




Использование реакции ацилирования (тозилирования) для разделения смеси аминов



Нитрозирование



Превращение аминов в алкены



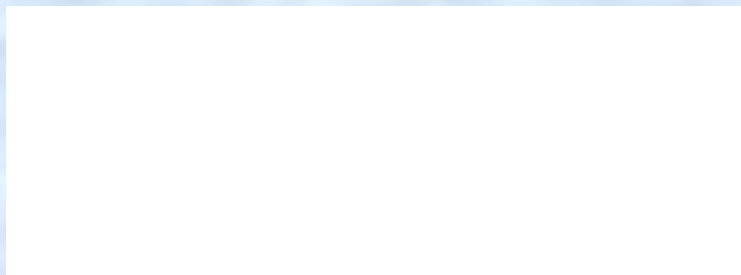
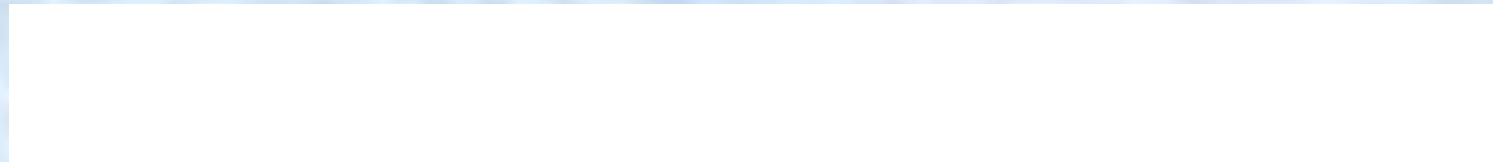
Диамины



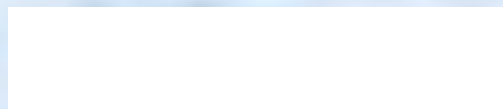
Ароматические амины

Методы получения

Восстановление нитросоединений



Из галогенбензолов



Реакция Гофмана



Свойства

1. Основность (пониженная по сравнению с алифатическими аминами)

2. Взаимодействие с электрофильными реагентами

Алкилирование – происходит всегда только по атому азота

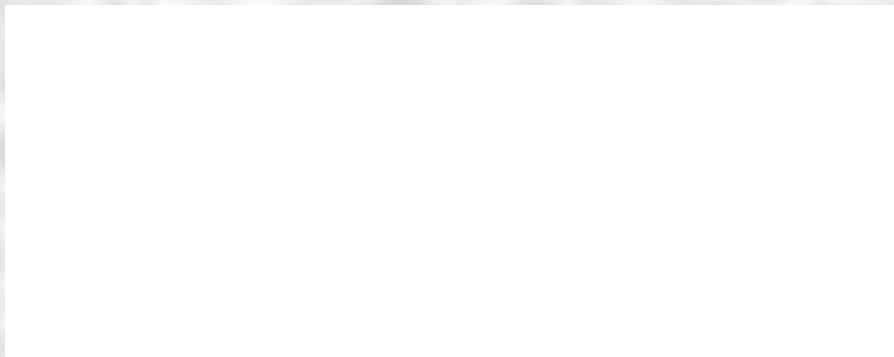


Сульфирование

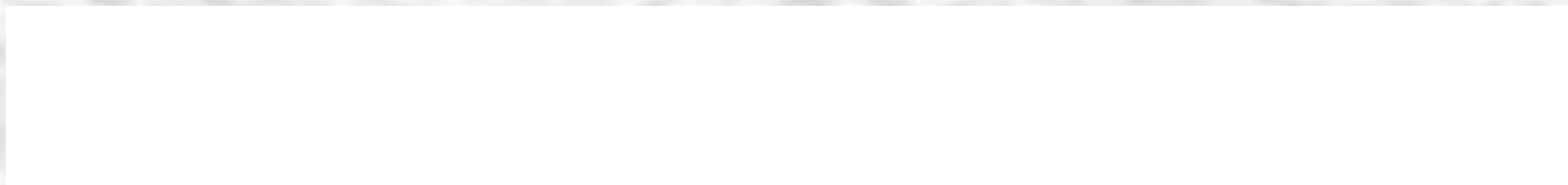




Галогенирование



Нитрозирование



Реакции солей диазония

Реакции с выделением азота



Синтез несимметричных биарилов



Реакции без выделения азота



Азосочетание



В качестве азосоставляющей может быть использовано только ароматическое соединение, содержащее сильный донорный заместитель – амино, гидрокси, в некоторых случаях – алкоксигруппу.

Реакция происходит почти исключительно в *пара*-положение; если оно занято, то в *орто*-положение

Метиловый оранжевый – моноазокраситель (одна азогруппа)

Герхард Домагк – нобелевская премия по физиологии и медицине, 1939 г

Окисление ароматических аминов