



**Кислородсодержащие
производные
углеводородов**

К кислородсодержащим производным углеводородов относятся:

- **спирты ($R-OH$),**
- **фенолы ($Ar-OH$),**
- **простые эфиры ($R-O-R'$),**
- **альдегиды ($R-CHO$),**
- **кетоны ($R-CO-R'$),**
- **карбоновые кислоты ($R-COOH$)**
и их функциональные производные и др.

Гидроксилсодержащие производные углеводов

-такие производные, у
которых один или
несколько Н-атомов
замещены на
гидроксильную группу –
ОН

-*Спирты, енолы, фенолы*

СПИРТЫ

- Общее название – алкано́лы.
- Это производные углеводородов, у которых гидроксильная группа связана с sp^3 гибридным атомом С.

R

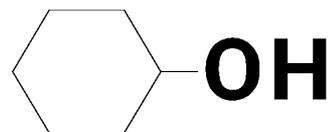
ПРЕДЕЛЬНЫЕ



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ

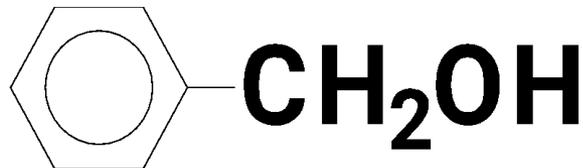


АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ



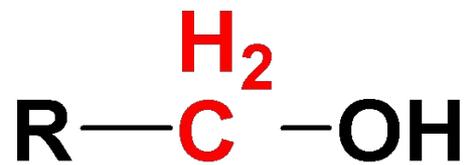
циклогексанол

АРОМАТИЧЕСКИЕ

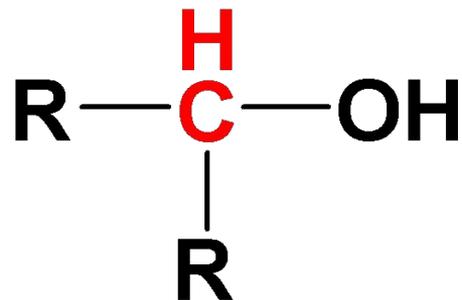


бензиловый спирт

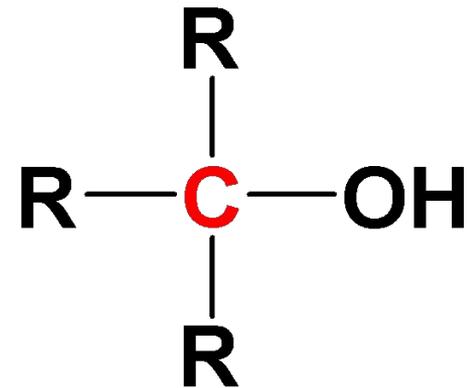
- В зависимости от типа атома С, соединенного с группой ОН, спирты бывают



**первичный
спирт**



**вторичный
спирт**



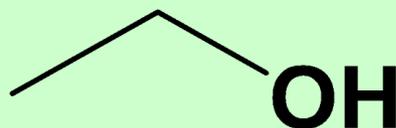
**третичный
спирт**

- Общая формула всех насыщенных ациклических спиртов $C_n H_{2n+2} O$.

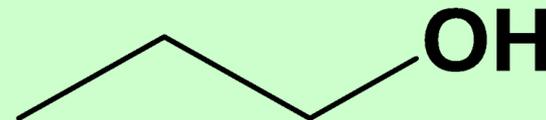
- Например:



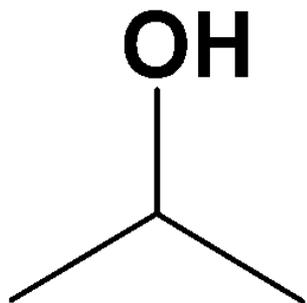
метанол



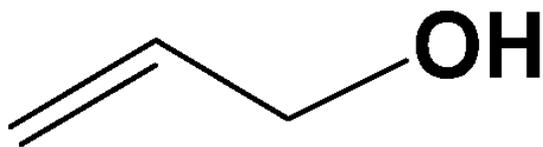
этанол
(метилкарбинол)



пропан-1-ол
(этилкарбинол)



**пропан-2-ол
(диметилкар-
бинол)**

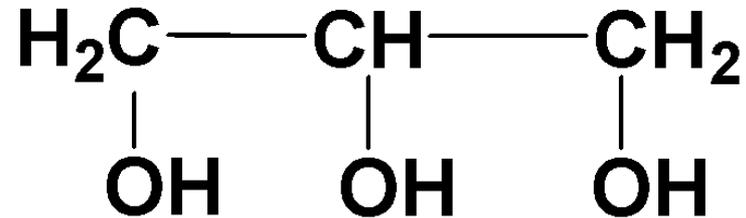


**проп-2-ен-1-ол
(аллиловый спирт,
винилкарбинол)**

• В зависимости от кол-ва ОН-групп в углеродной цепи бывают ди-, три-, тетра и т.д.-**атомные** (многоатомные) спирты или полиолы.



этан-1,2-диол
(этиленгликоль)



пропан-1,2,3-триол
(глицерин)

Номенклатура

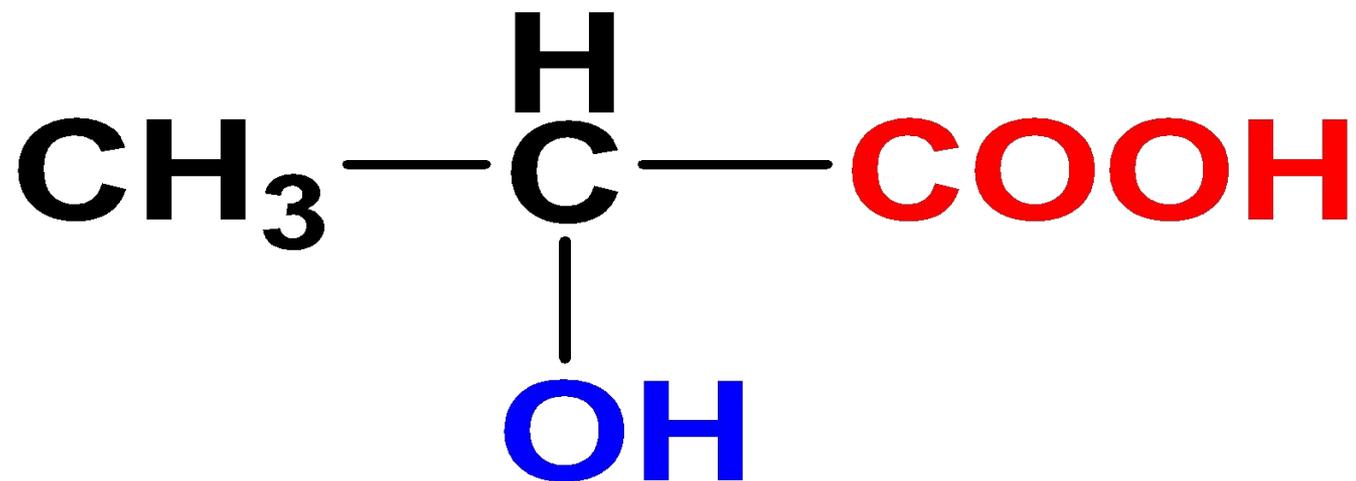
ИЮПАК

- Гидроксильная группа спиртов указывается при помощи суффикса

ОЛ

- Если в соединении присутствуют более старшие группы (СО, СНО, СООН, SO_3H), гидроксильная группа ОН указывается с помощью префикса

- **ГИДРОКСИ**

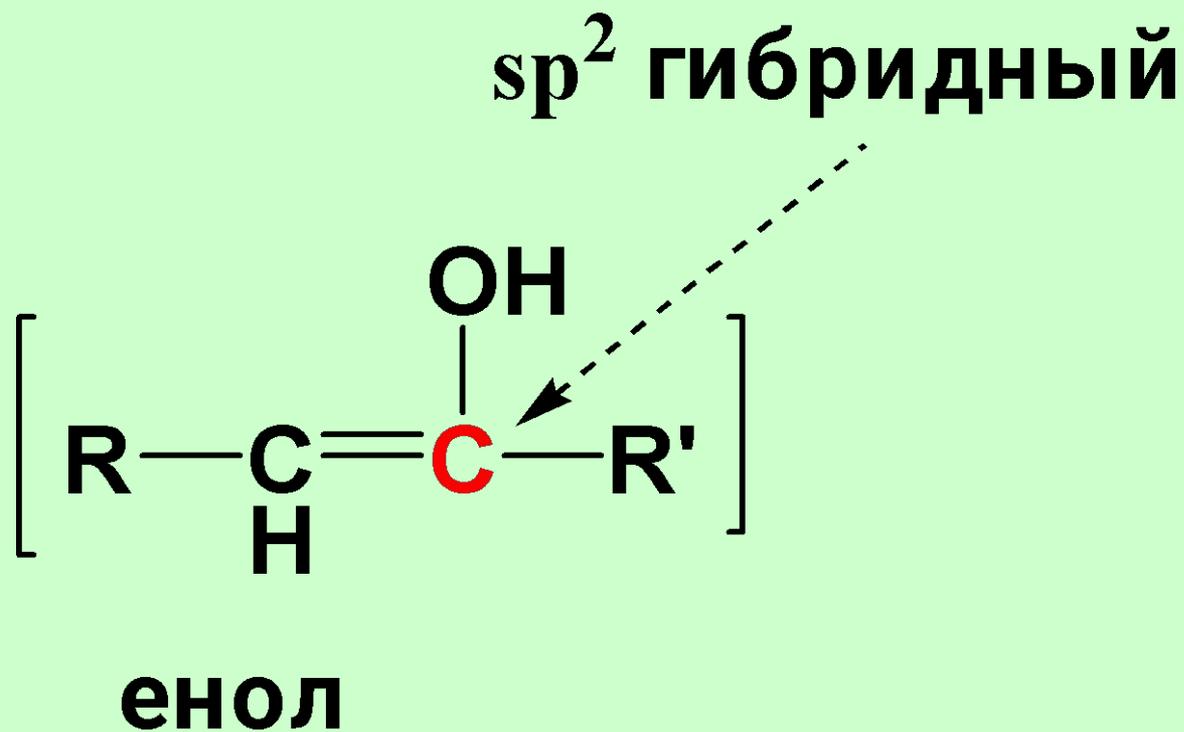


2-гидроксипропановая кислота

ИЗОМЕРИЯ

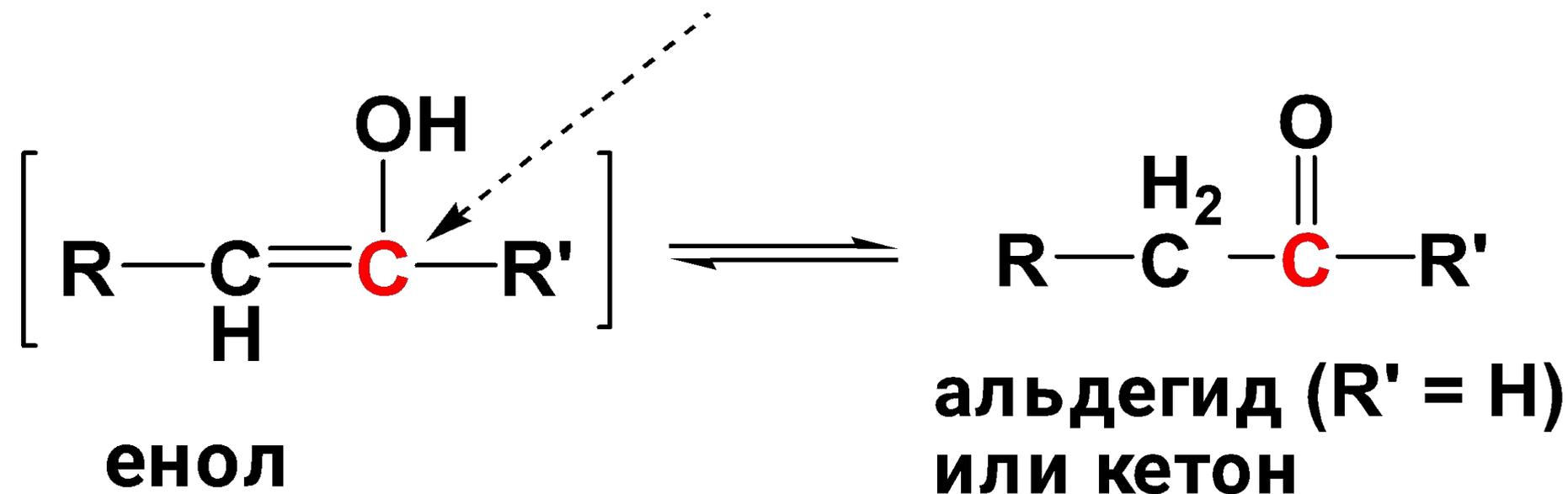
- 1. C- скелета;**
- 2. Положения ОН-гр.;**
- 3. Оптическая изомерия.**

- Если OH-группа соединена с sp^2 гибридным атомом С, то такие соединения называются **енолами**



- Енолы неустойчивы и перегруппировываются в *альдегиды* или *кетоны* (более стабильные таутомерные формы)

sp^2 гибридный

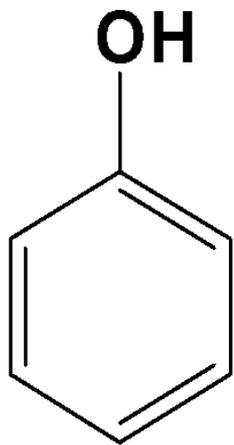


ФЕНОЛЫ

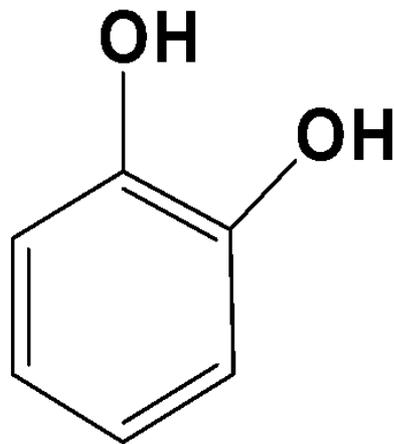
- Фенолы это производные ароматических углеводородов, в молекулах которых группа ОН непосредственно связана
- с sp^2 -гибридным атомом С ароматического цикла.

Общая формула *Ar-OH*

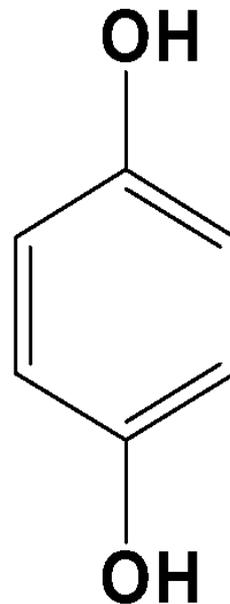
Примеры фенолов



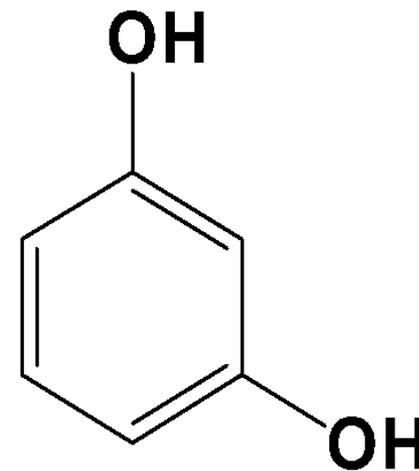
фенол



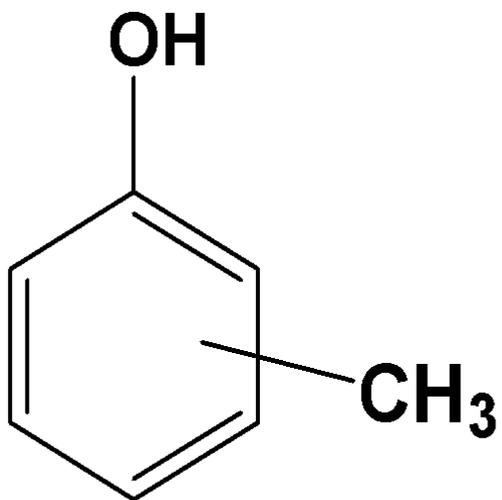
пирокатехин



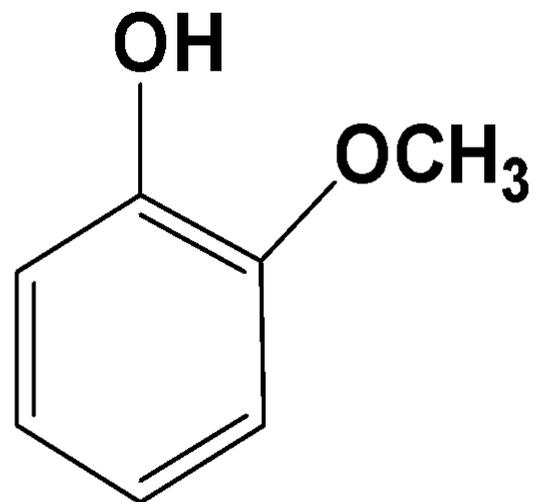
гидрохинон



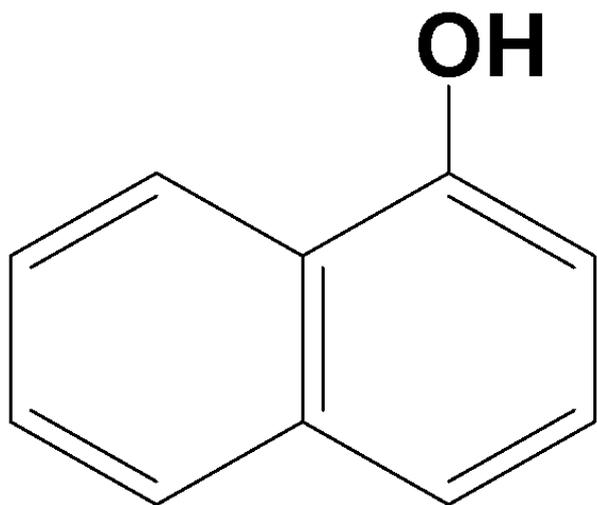
резорцин



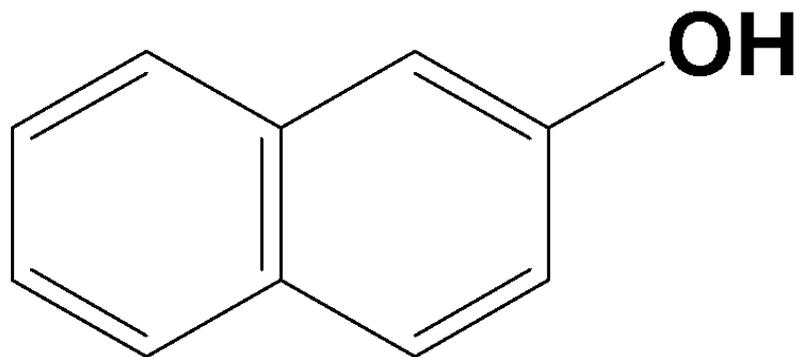
o-, m-, p-крезолы



гваякол



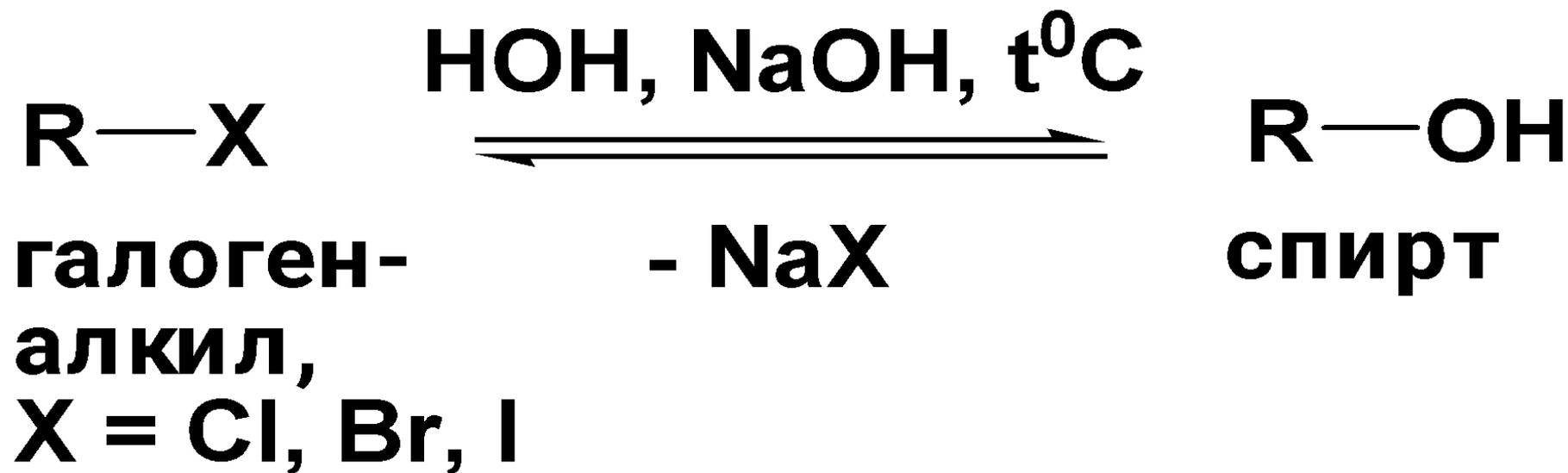
1-нафтол



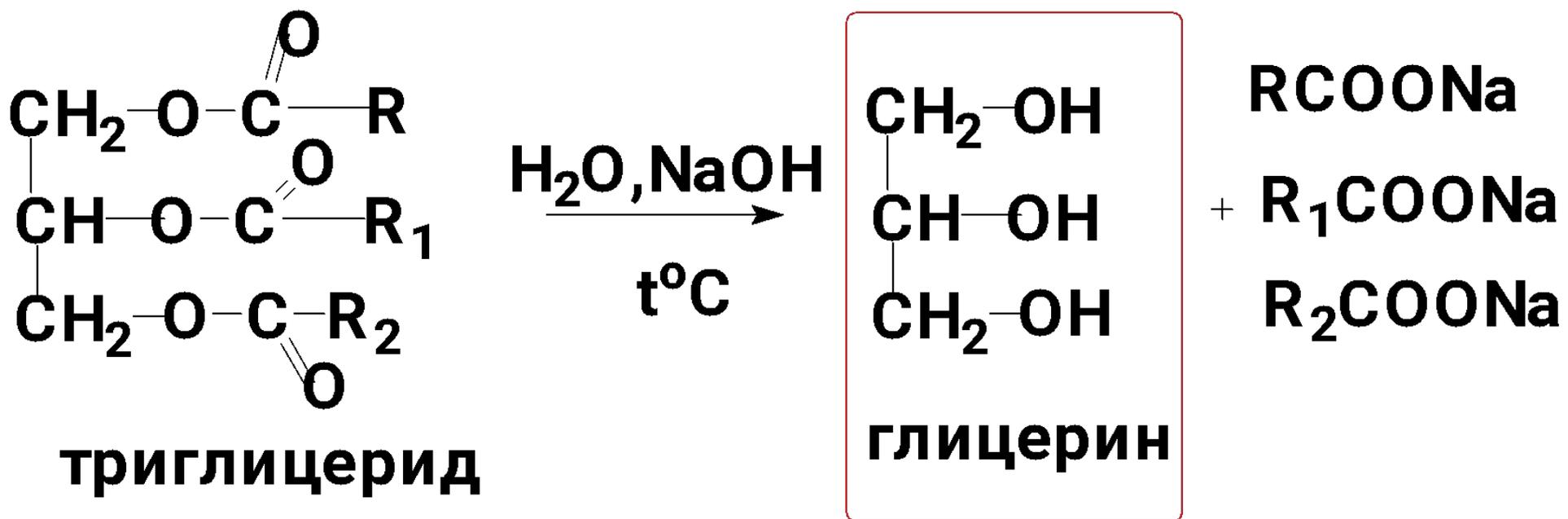
2-нафтол

Способы получения спиртов

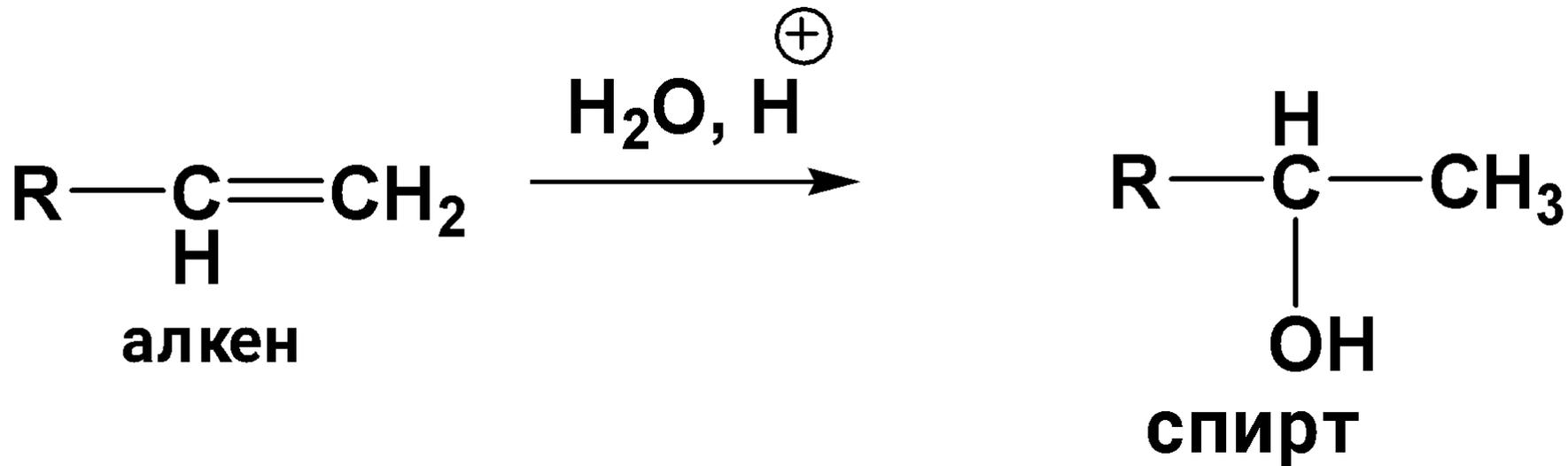
- 1).а) Гидролиз галогеналканов



б) Гидролиз сложных эфиров:

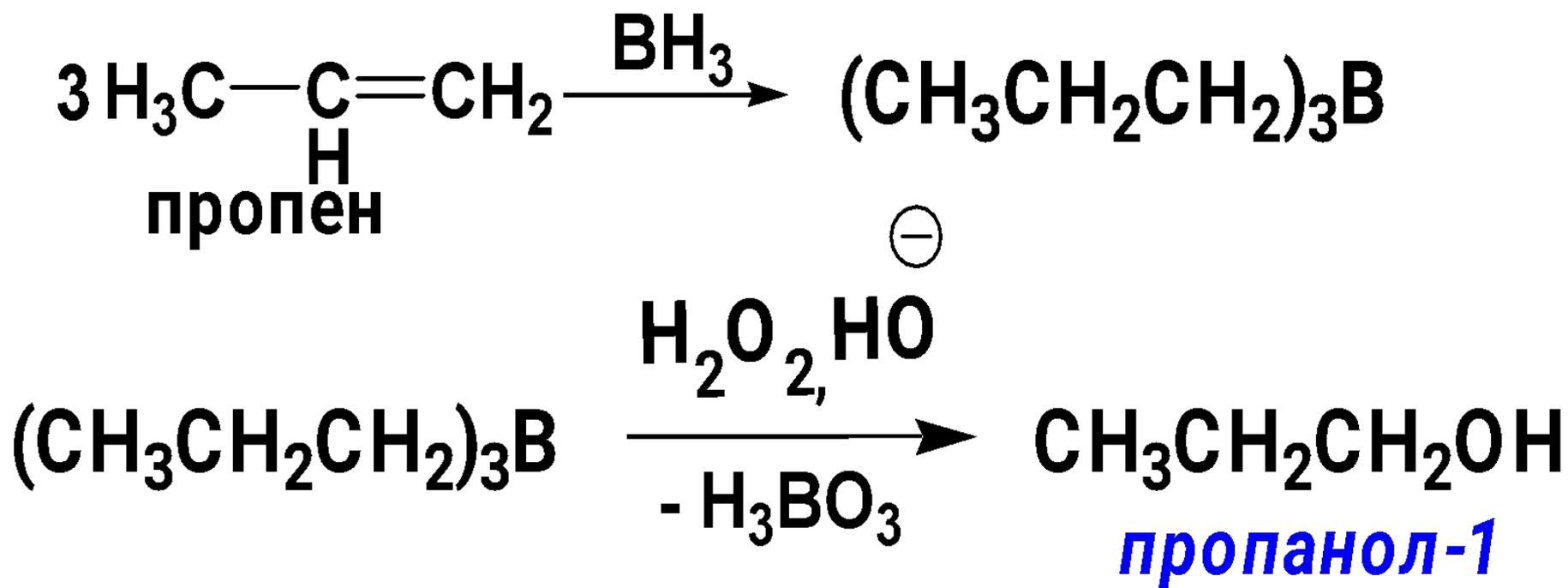


• 2) Гидратация алкенов
(присоединение воды)



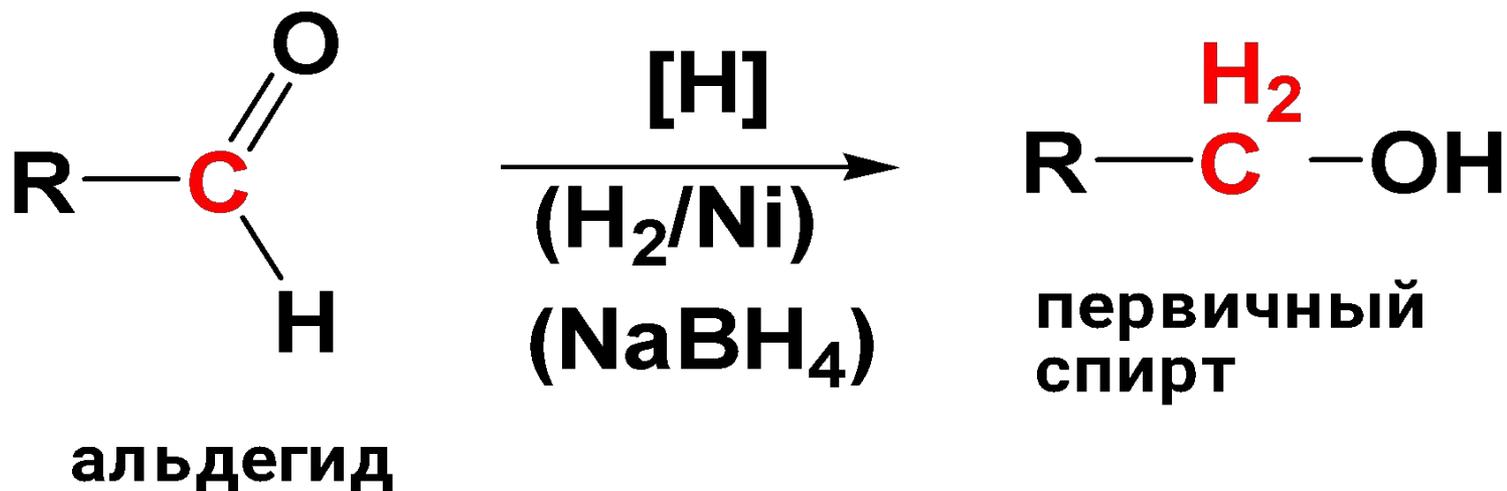
□ Присоединение воды в присутствии сильных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) идет в соответствии с *правилом МАРКОВНИКОВА*.

- При необходимости присоединить воду к алкену против правила Марковникова используют реакцию гидроборирования-окисления

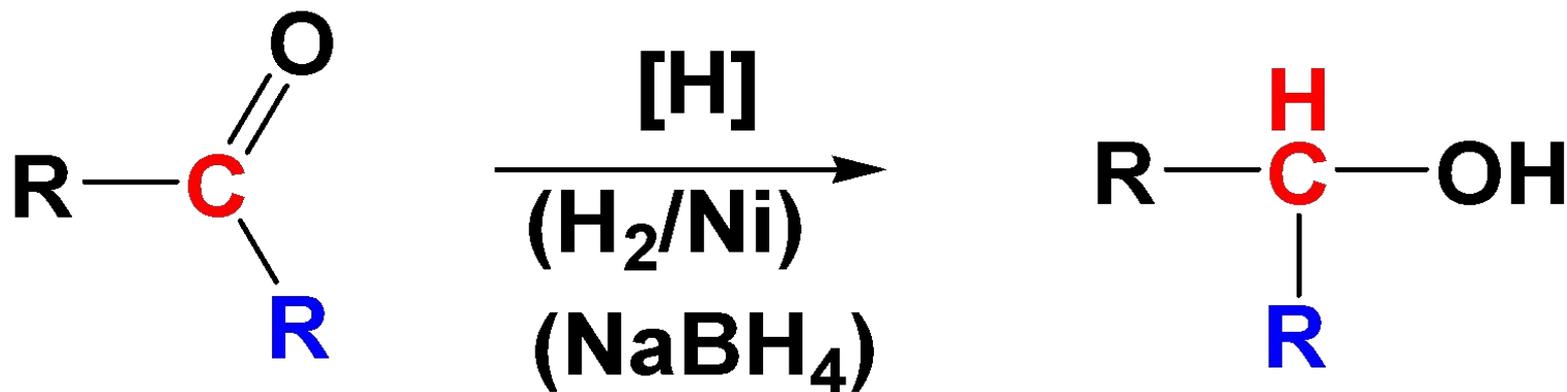


- **3) Восстановление карбонильных соединений**

- **а) восстановление альдегидов – получение первичных спиртов**



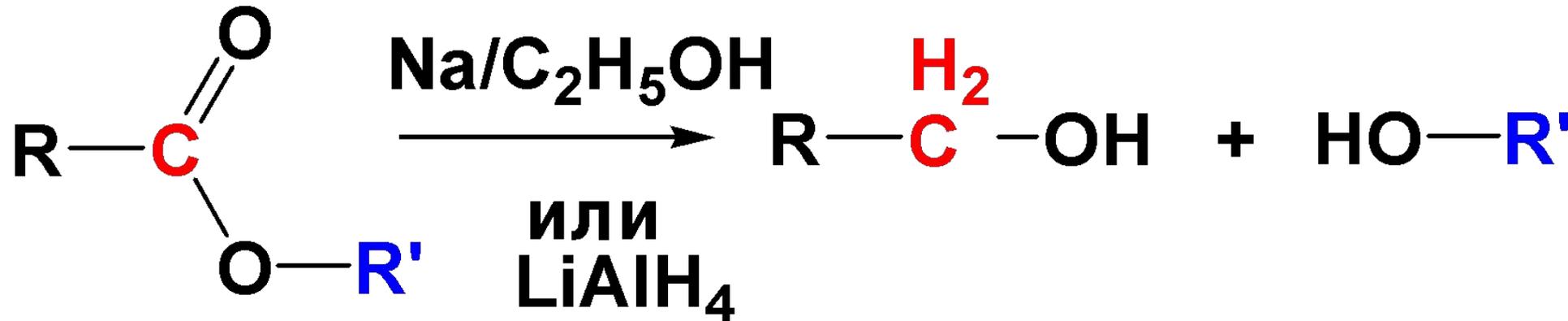
- б) восстановление кетонов – получение вторичных спиртов



кетон

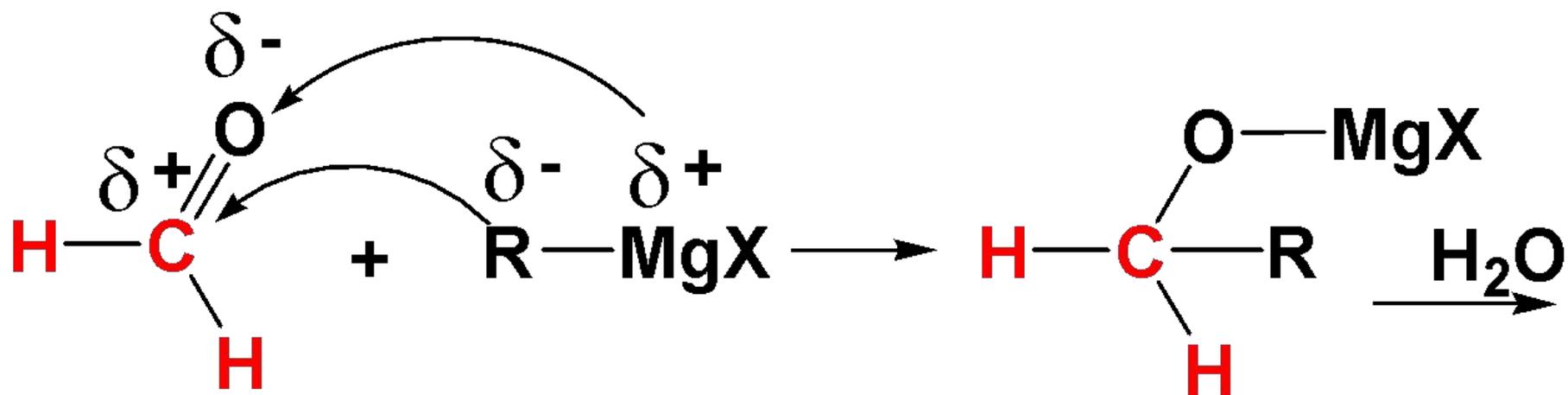
вторичный
спирт

- в) восстановление сложных эфиров (метод Буво-Блана)



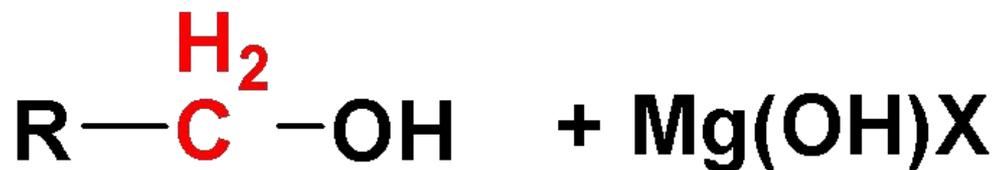
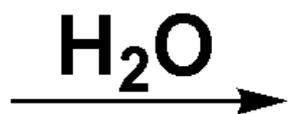
сложный
эфир

- **4. Получение спиртов из карбонильных соединений с помощью реактивов Гриньяра:**
- **а) получение первичных спиртов. Для этого используется формальдегид**



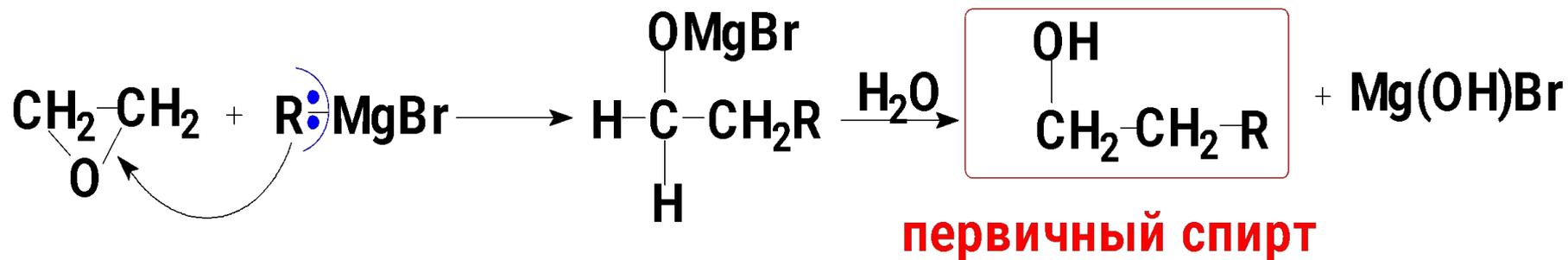
формаль-
дегид

реактив
Гриньяра

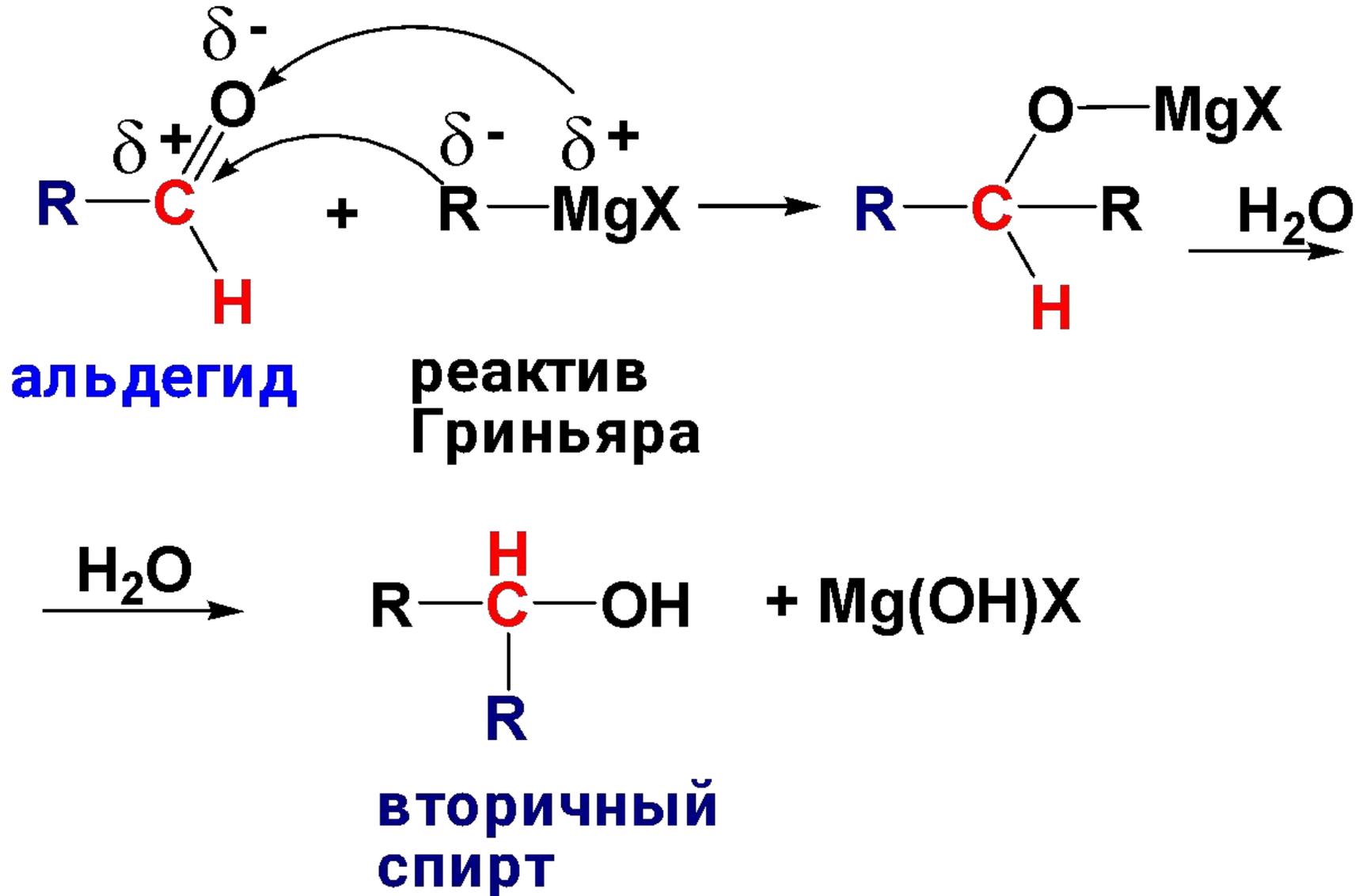


первичный
спирт

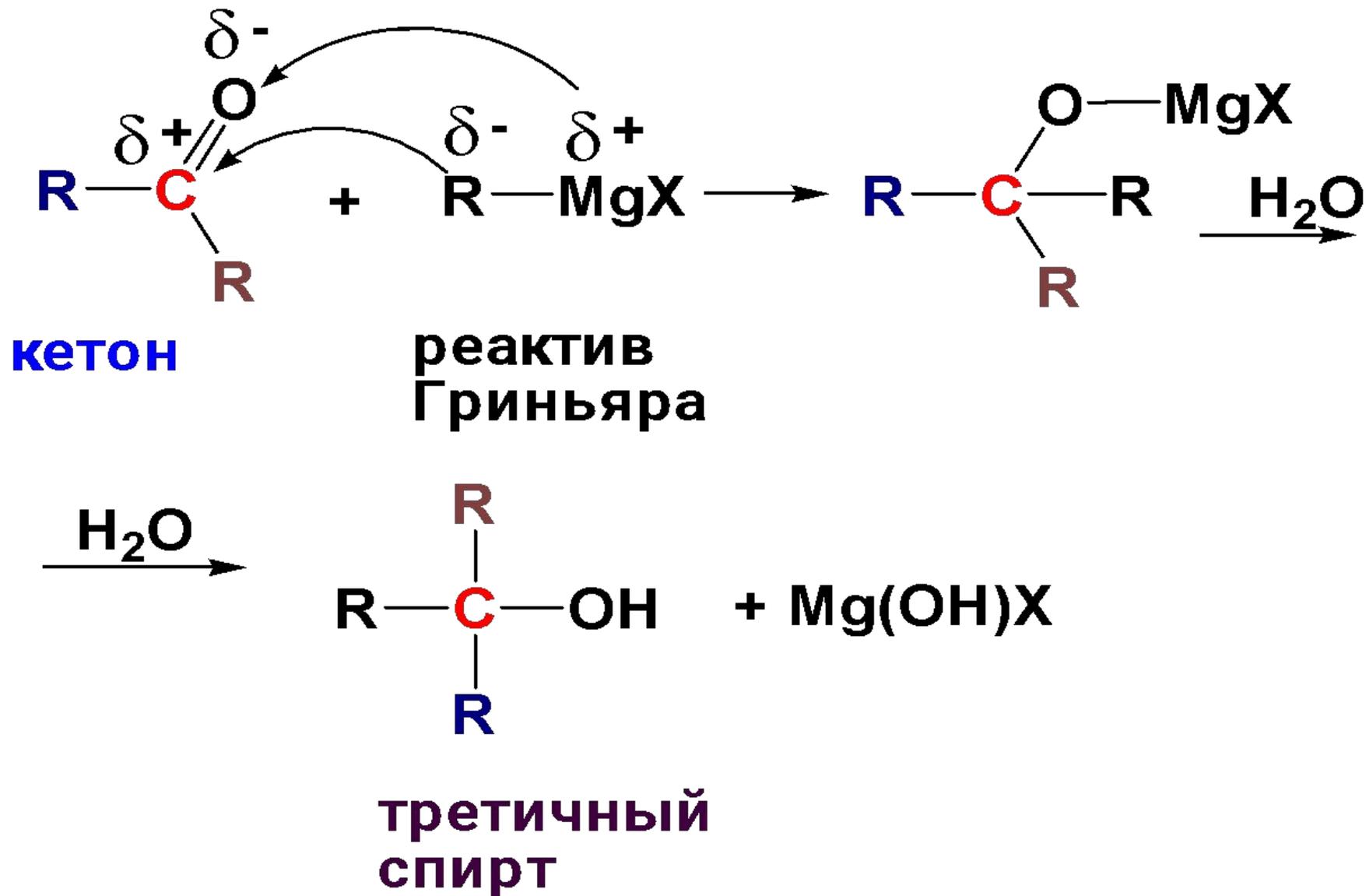
Взаимодействие с эпоксидами приводит к образованию перв. Спиртов, содержащих на 2 С-атома больше



- б) получение вторичных спиртов. Для этого используются альдегиды



- в) получение третичных спиртов. Для этого используются кетоны



5. Ферментативные методы

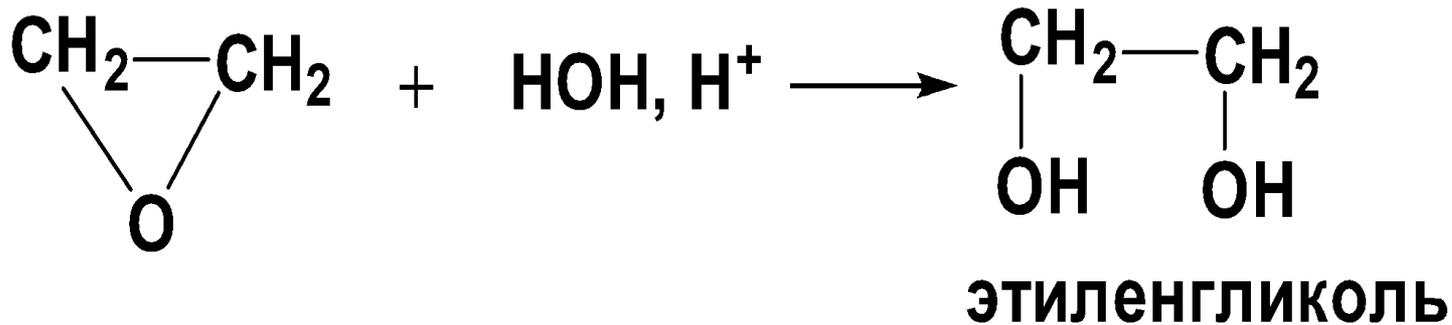
- Этиловый спирт образуется в результате ферментативного расщепления углеводов (поли- и моносахаридов) в процессе брожения.



- Кроме этанола ферментативным методом можно получать бутан-1-ол и амиловые спирты.

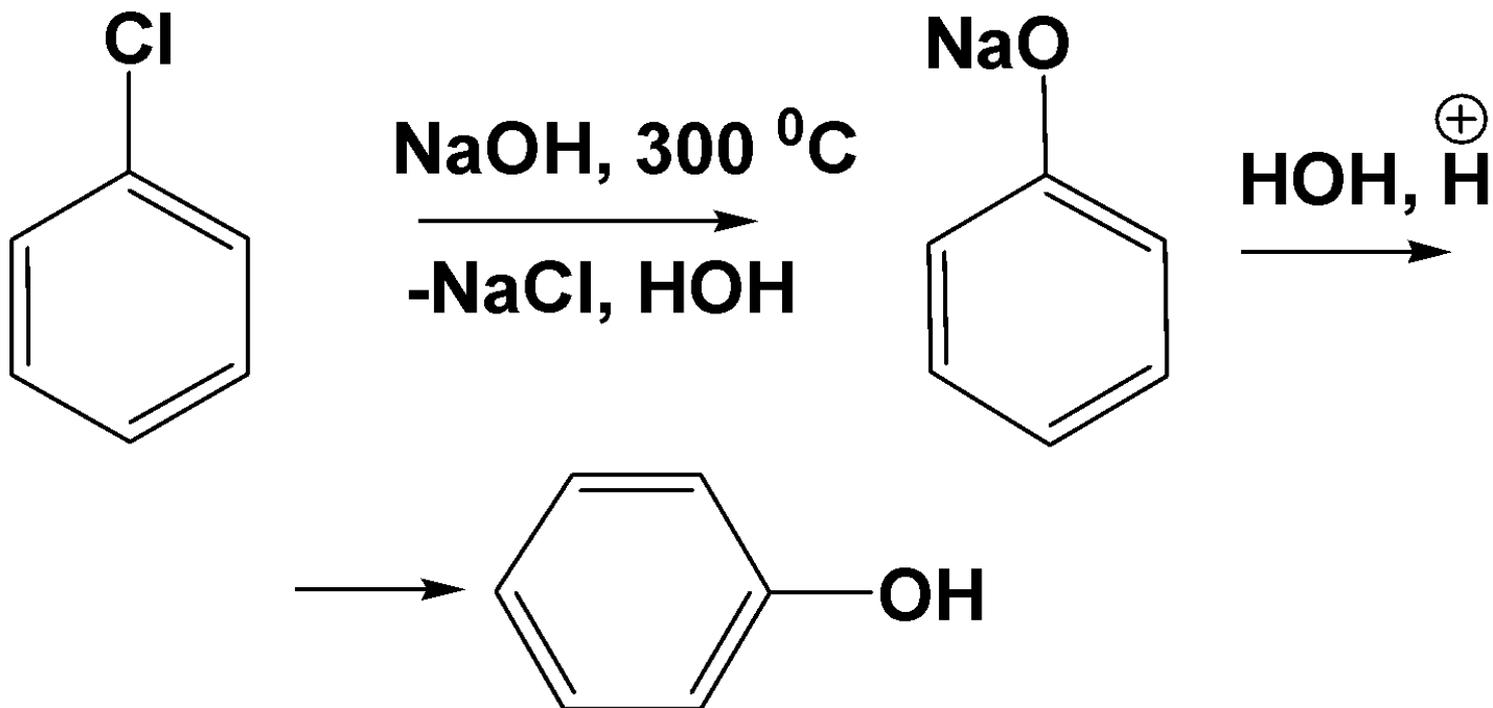
6. Синтез диолов

- а) Цис- и транс- гидроксирование алкенов – реакции Вагнера и Прилежаева – см. тему «Алкены»
- б) синтез диолов на основе оксирана

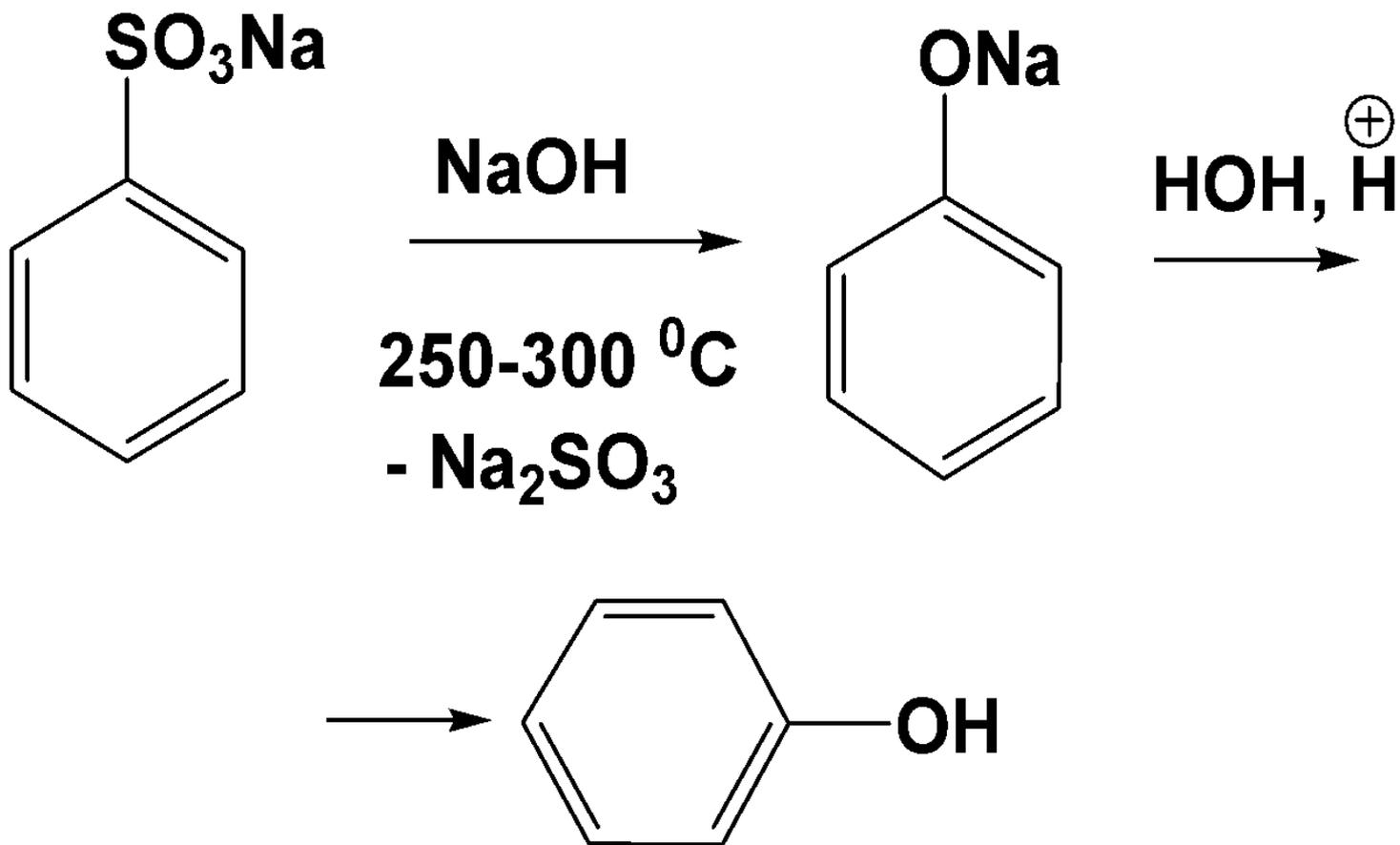


Способы получения фенолов

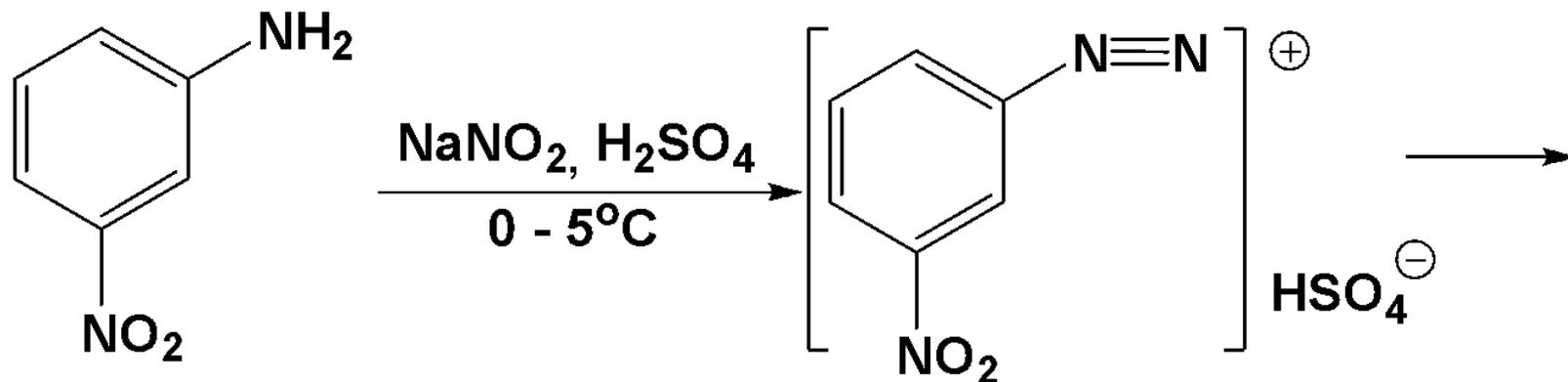
- 1) Фенол и его гомологи получают из каменноугольной смолы.
- 2) из галогенаренов



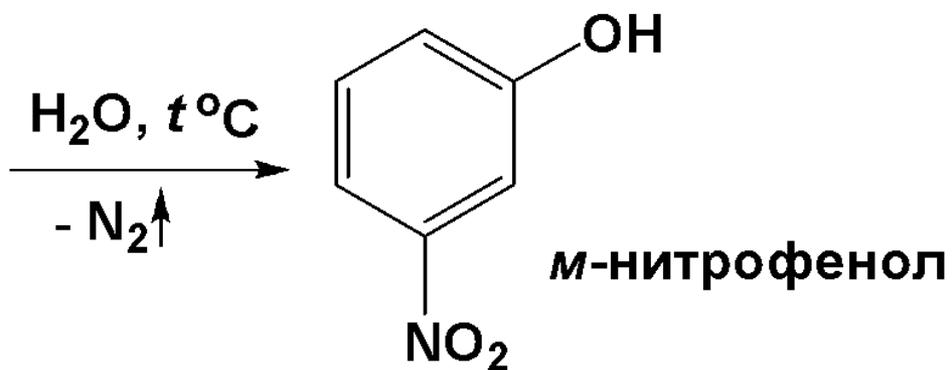
3) из аренсульфоновых кислот



4) из солей диазония

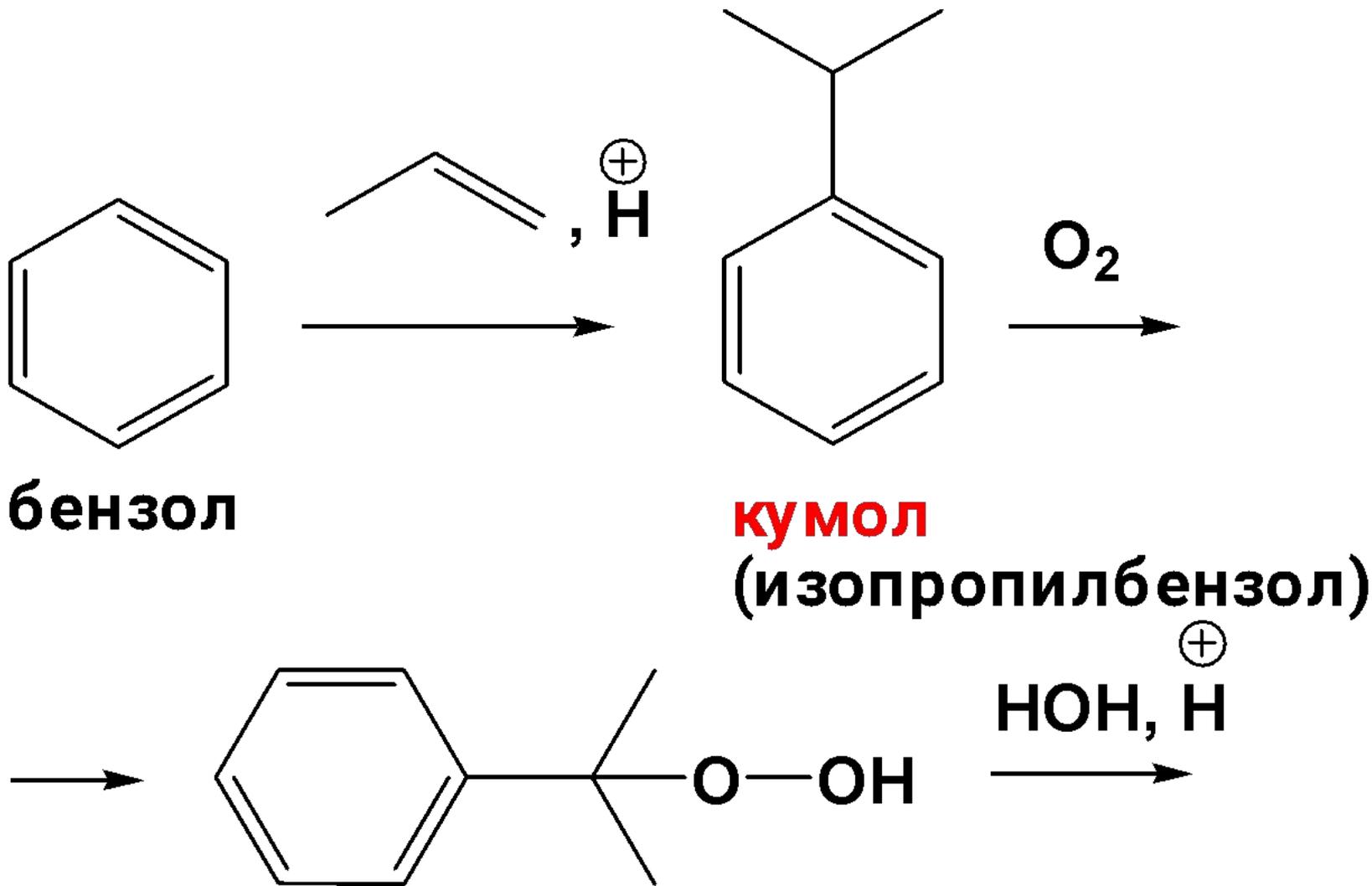


m-нитроанилин



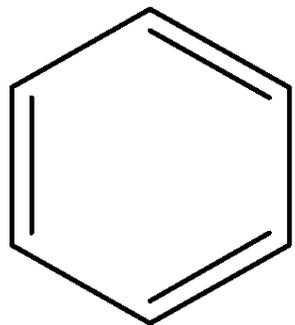
m-нитрофенол

Фенол: а) кумольным методом

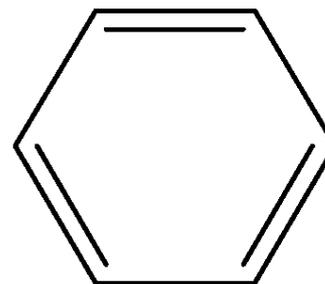
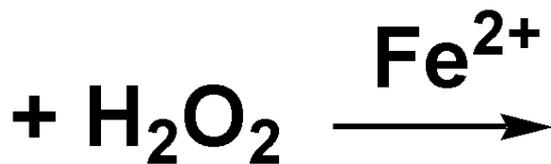




**б) прямым окислением бензола
перекисью в присутствии
катализаторов (соединения Fe^{2+} ,
 Cu^{2+} , Ti^{3+})**



бензол



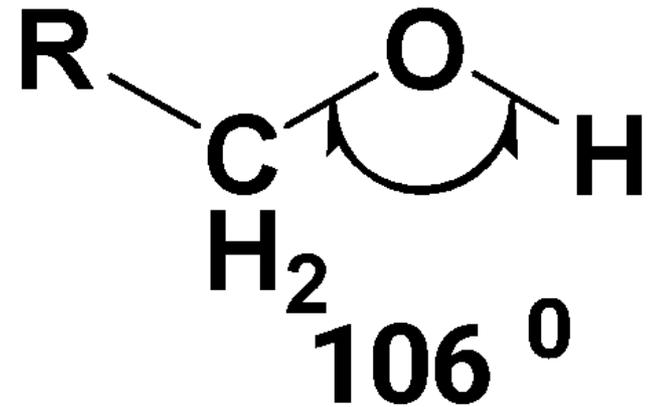
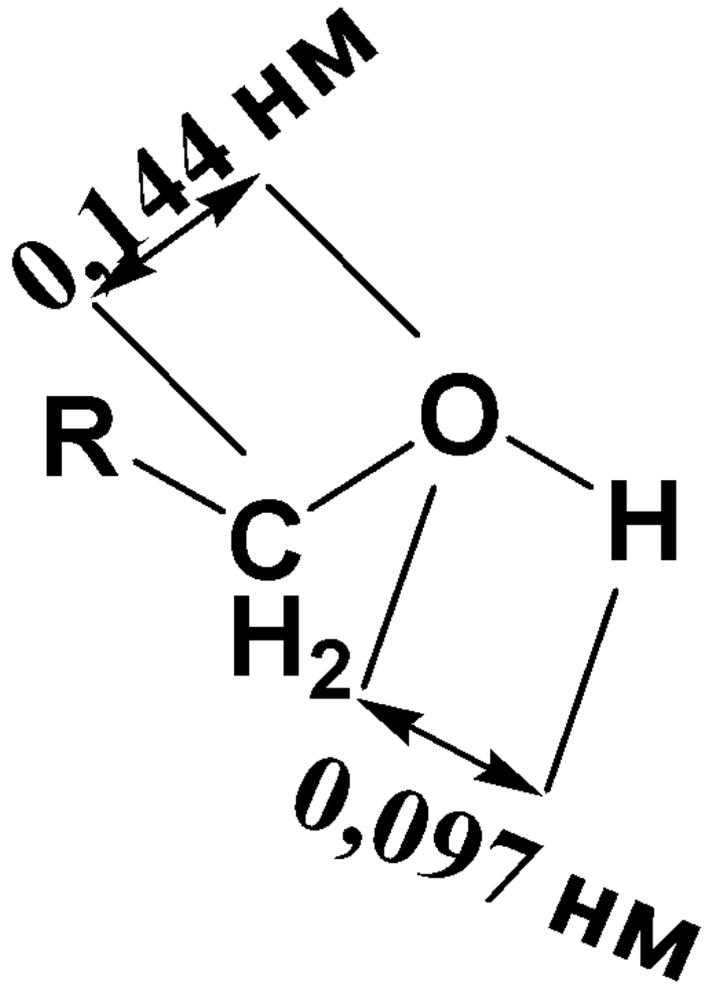
фенол



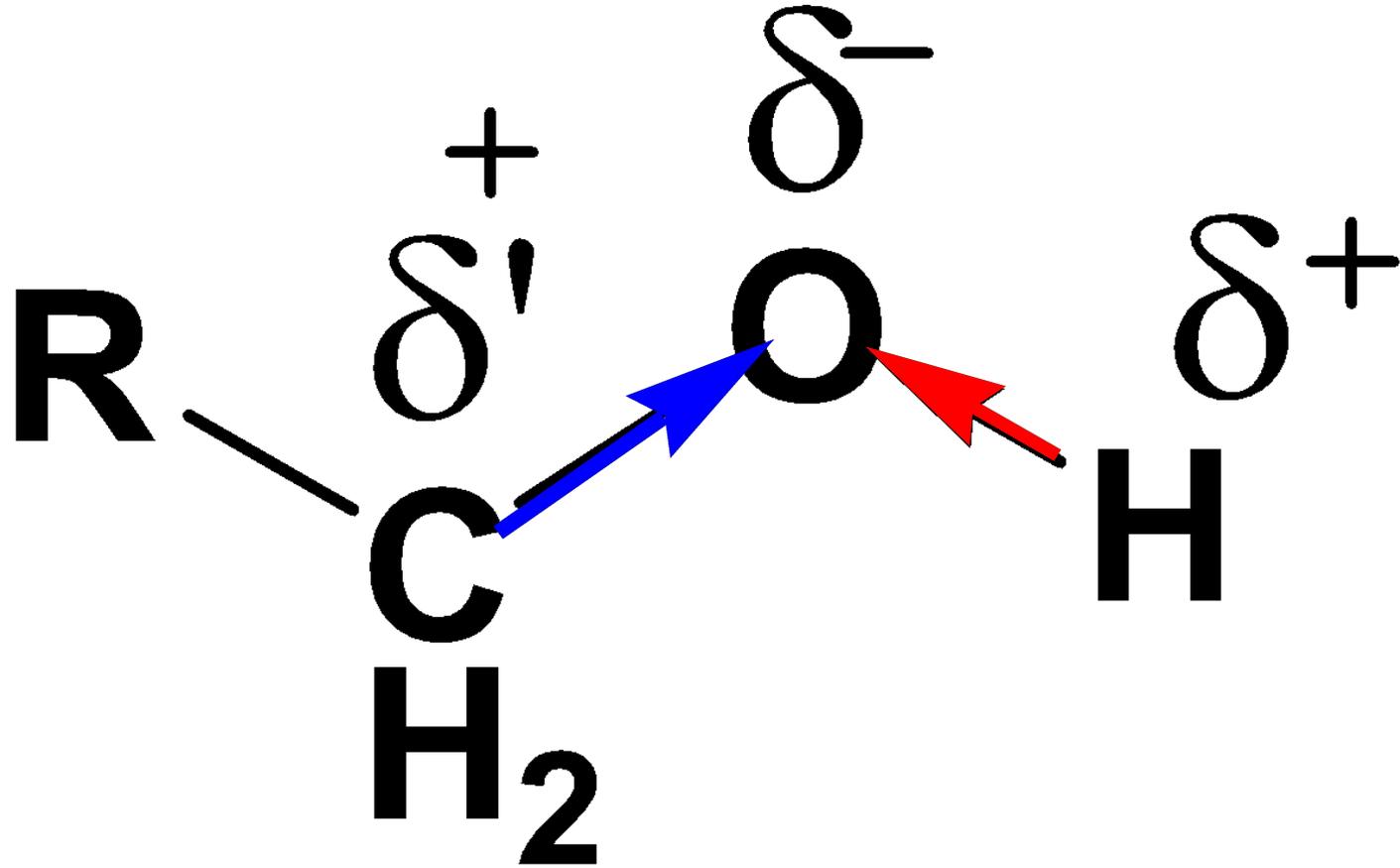
Строение и физические свойства спиртов

- Спирты представляют собой ж. или тв. в-ва со своеобразным запахом. Низшие спирты имеют приятный запах, C_4-C_6 – раздражающий, высшие – ароматный.

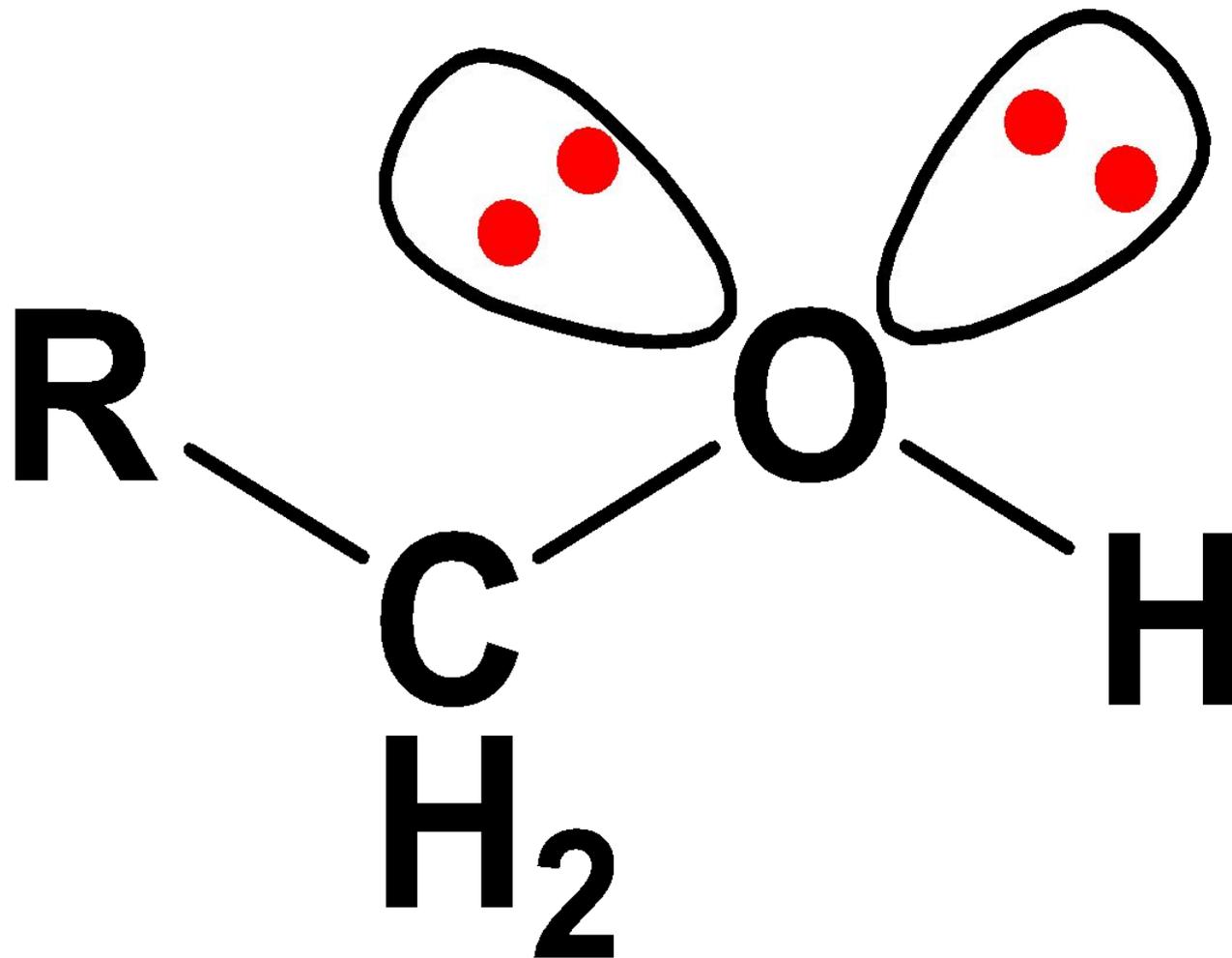
- Длины связей и угол связи
C–O–H



- В молекулах спиртов присутствуют две полярные связи - O-H и O-C



На атоме кислорода имеются две
неподеленные пары электронов.

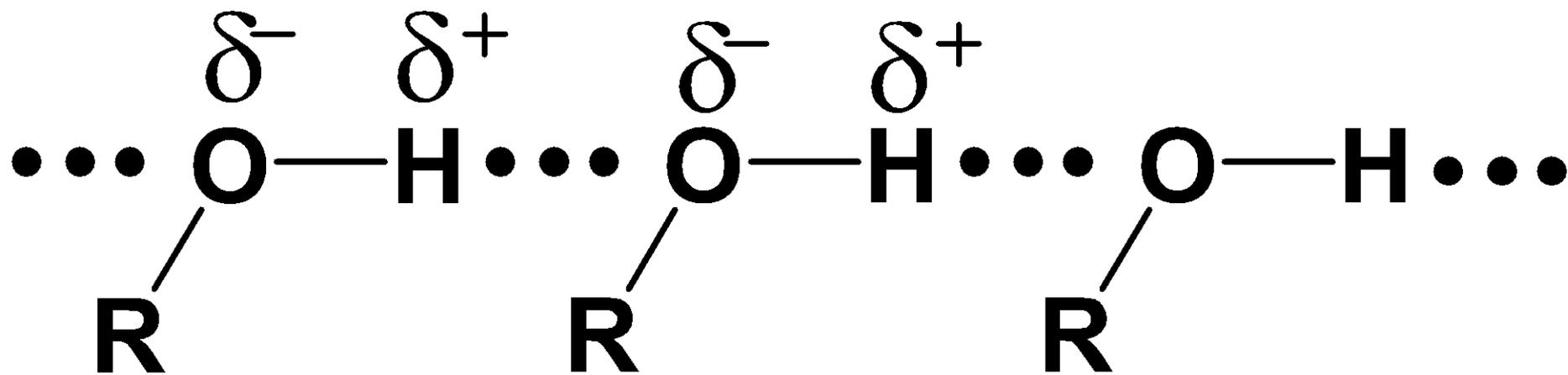


- Ткип. спиртов сравнительно выше, чем Ткип. соответствующих алканов или галогенопроизводных алканов.

Соединение	Ткип. °С	Спирт	Ткип. °С
CH_4	-162	CH_3OH	65
CH_3Cl	-24		
CH_3CH_3	-89	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	12		

• Это связано со значительной ассоциацией молекул спиртов за счет образования межмолекулярных водородных связей, которые возникают в результате взаимодействия атома **O** одной молекулы и атома **H** другой. Эти атомы несут частичные отрицательные и положительные заряды вследствие чего связь **O–H** явл-ся сильно полярной. Так полярность связи O–H > полярности связи O–C (1,5 D и 0,5 D соответственно)

- Энергия водородной связи спиртов
- 25-26 кДж/моль.



Строение и физические свойства фенолов

Фенолы, как правило тв. в-ва.

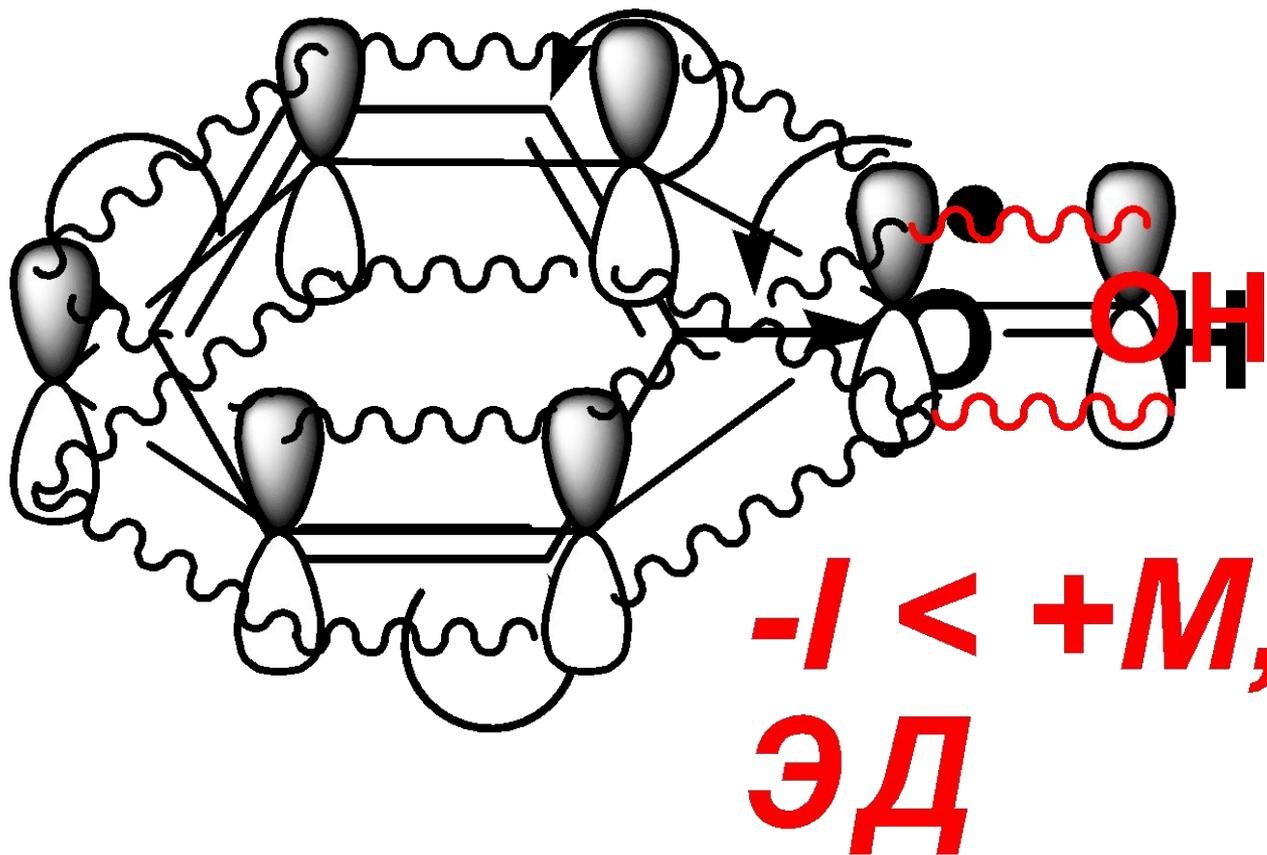
Сам фенол крист. бесц. в-во, розовеющее на воздухе.

Фенолы имеют сильный запах.

Обладают дезинфицирующим действием.

Строение фенолов

ОН-группа фенолов находится в сопряжении с ароматическим циклом



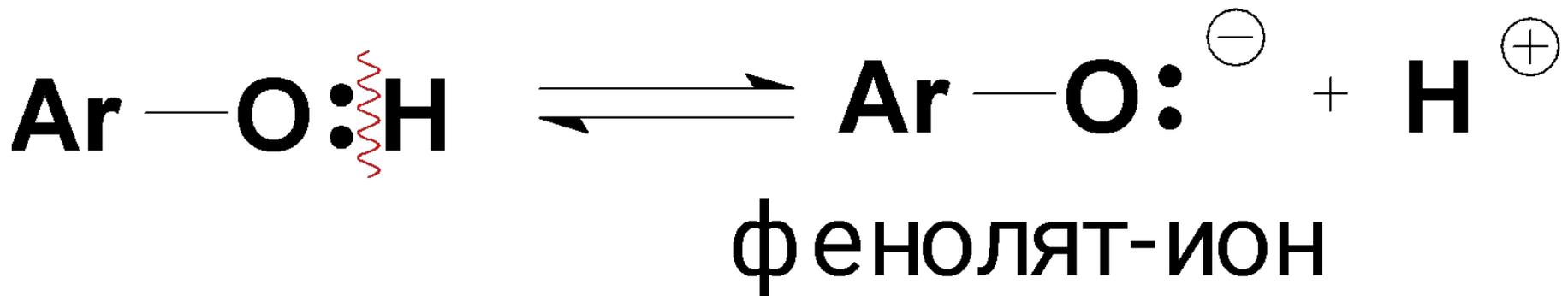


***ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ***

- **Определяются наличием полярных связей O–H, O–C и неподеленных электронных пар на O-атоме**
- **- реакции по связи O–H;**
- **- реакции по связи O–C;**
- **- реакции с участием углеводородного радикала.**

I. Кислотность и основность.

- **а) Кислотные свойства – образование алкоголятов и фенолятов.**
- Очевидно, что ОН-содержащие в соответствии с **протолитической теорией** способны проявлять кислотные св-ва вследствие высокой полярности связи О–Н.
- Вспомним: **кислоты – доноры протона.**

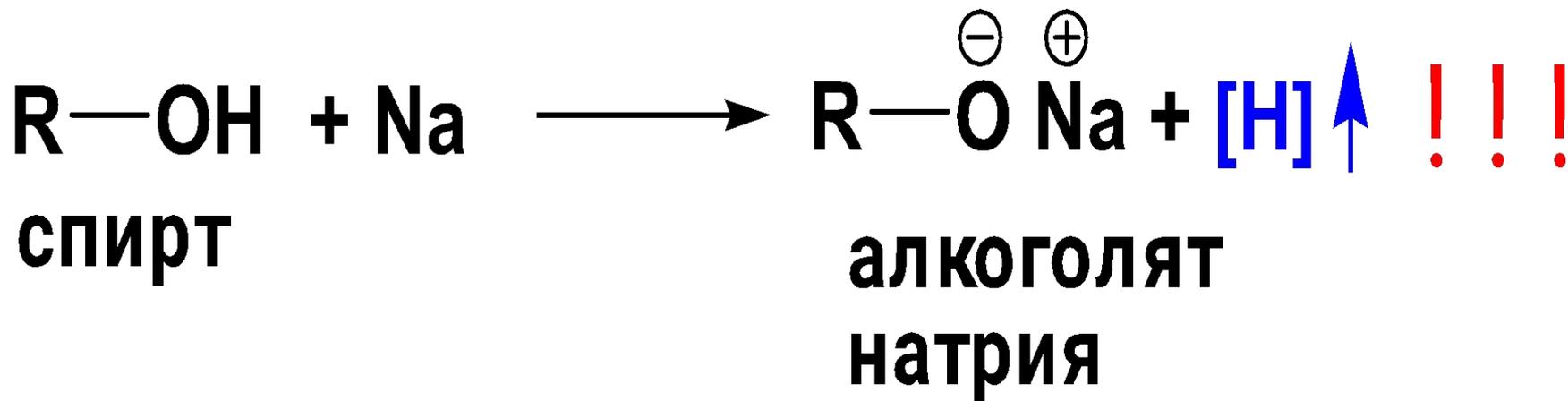
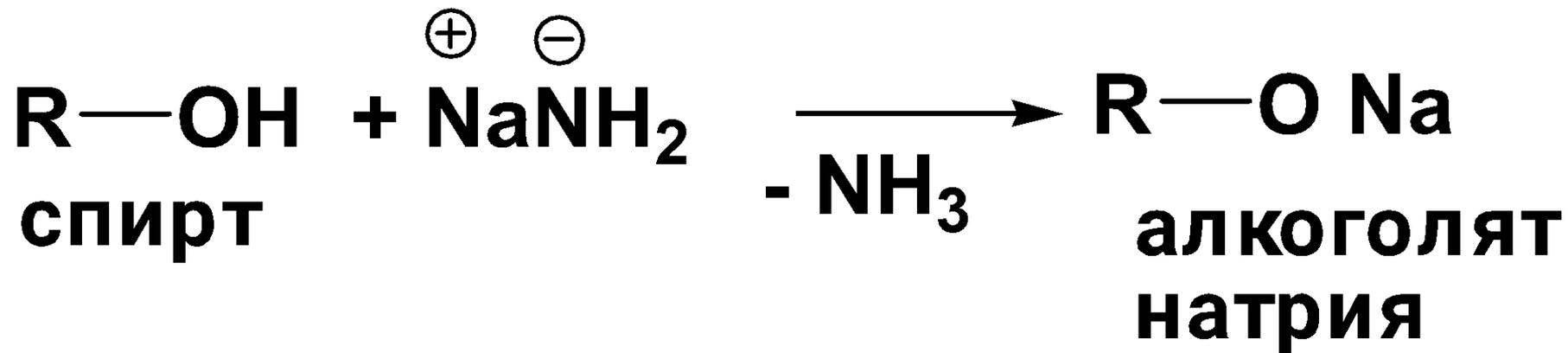


- **Кислотные св-ва соединения определяются**
- - **полярностью связи** ;
- - **стабильностью аниона**, образующегося в результате отдачи протона (в данном случае это **алкоголят-анион или фенолят-ион**).

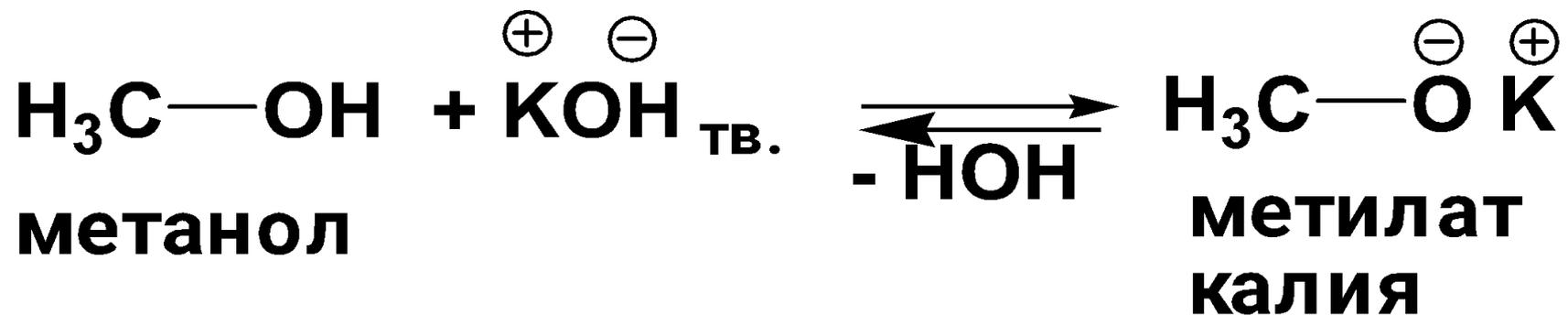
- Поэтому природа углеводородного остатка влияет на кислотные св-ва, сила кислоты тем больше:
 - *чем выше полярность связи O–H;*
 - *чем ниже E_D связи O–H, т. е. чем стабильнее анион, образующийся при отдаче протона.*

- **ЭА заместители** в углеводородном радикале увеличивают полярность связи и способствуют стабилизации аниона, благодаря чему **кислотность увеличивается** ($\text{ЭА} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$, $\text{ЭА} \leftarrow \text{O}^-$).
- **ЭД заместители** напротив **снижают кислотность** ($\text{ЭД} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{H}$, $\text{ЭД} \rightarrow \text{O}^-$).

Поэтому спирты, в молекулах которых с ОН-группой связан алкильный R, обладающий +I –эффектом, явл-ся слабыми кислотами, вступают в реакции только с сильными основаниями и щелочными металлами с образованием солей, которые называются **АЛКОГОЛЯТЫ.**



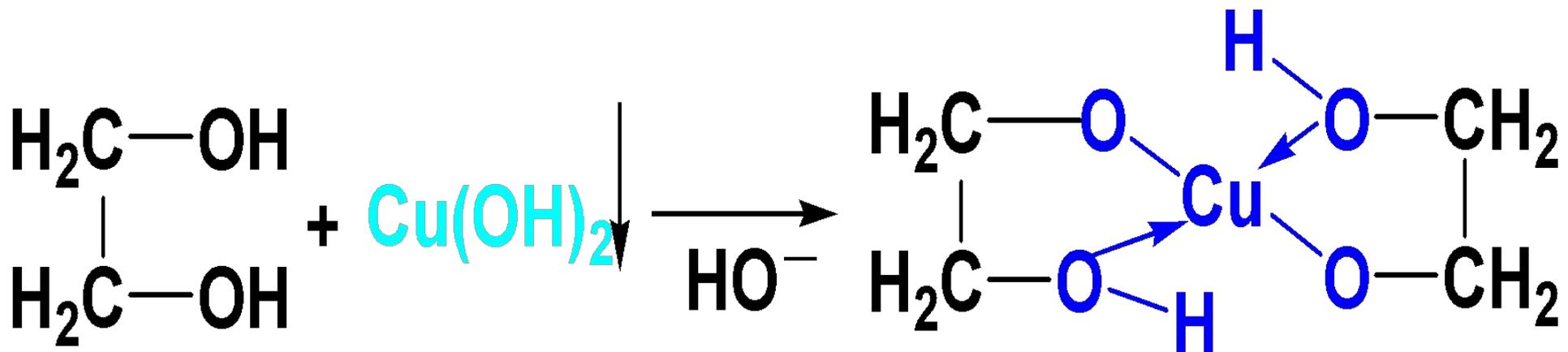
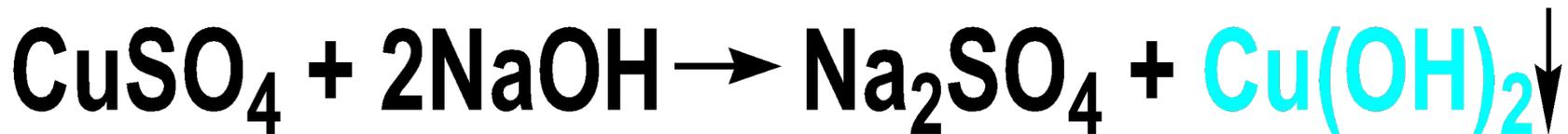
- Спирты практически не реагируют с водными р-рами щелочей.
- Только низшие спирты (метанол, этанол) способны давать алкоголяты при взаимодействии с **твердыми щелочами (KOH)**.



- **Спирты являются слабыми кислотами, а алкоголят-анионы (R–O⁻) напротив представляют собой очень сильные основания. (вспомним, напр. их роль в конкуренции реакций нуклеофильного замещения и элиминирования).**

- Кислотность многоатомных спиртов возрастает, особенно в случае виц-расположения ОН-групп. Поэтому 1,2-дио́лы (α-гликоли) реагируют с гидроксидами тяжелых металлов.

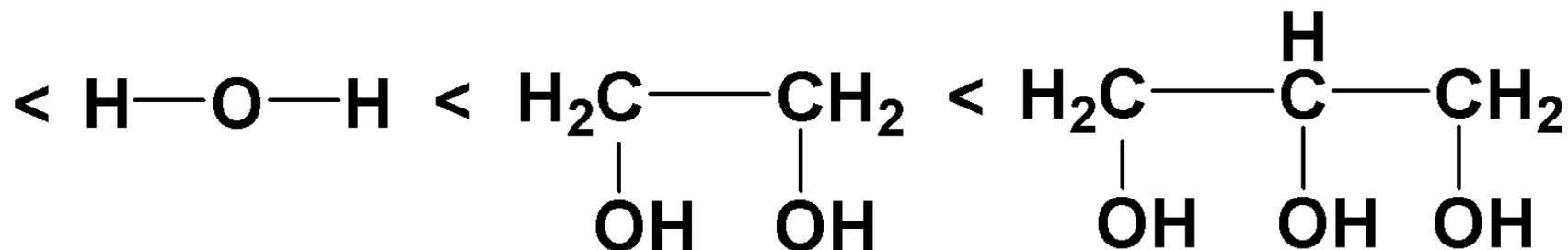
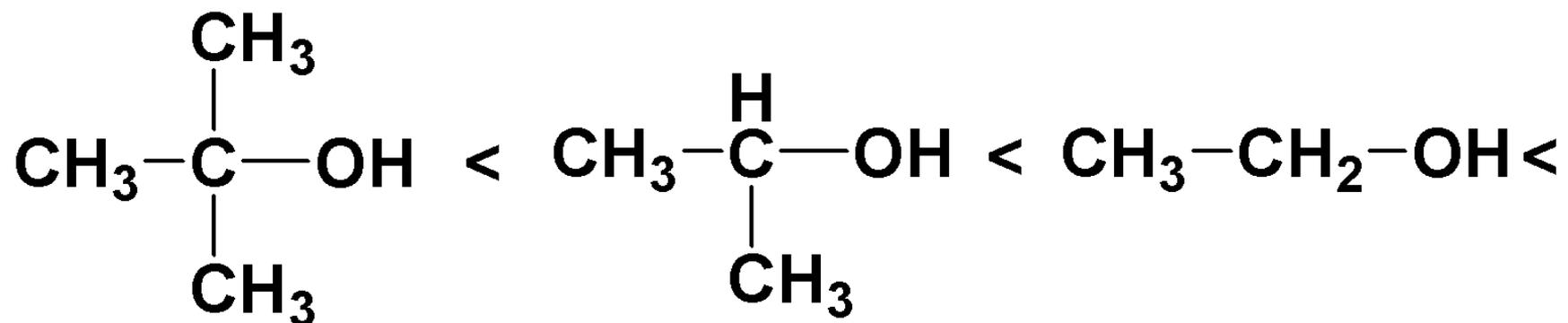
С гидроксидом меди в щелочной среде они образуют растворимые в воде комплексные соли, окрашенные в синий цвет.



!!!

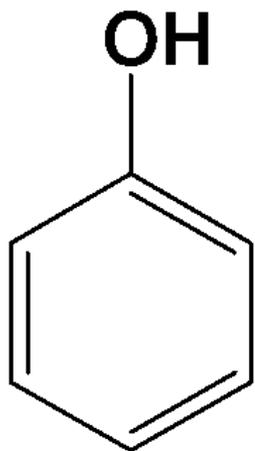
раствор

Поэтому спирты можно расположить в следующий ряд по увеличению кислотности

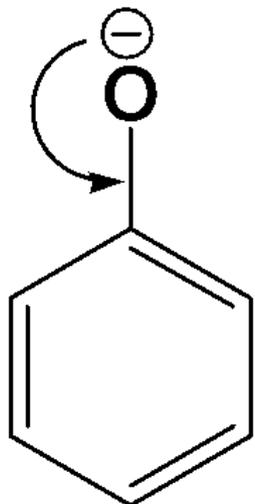
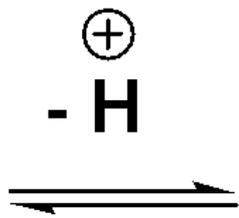


**По сравнению со спиртами
фенолы являются более
сильными кислотами т.к.**

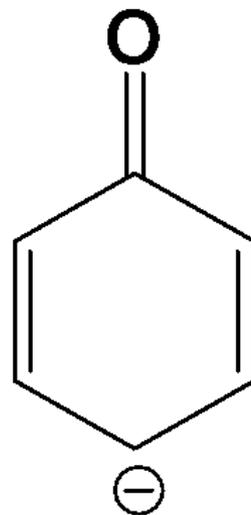
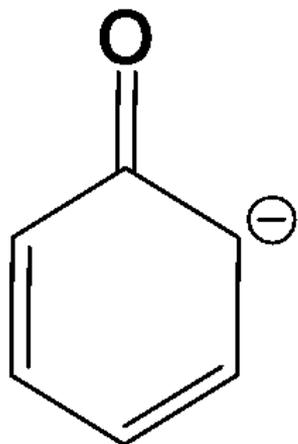
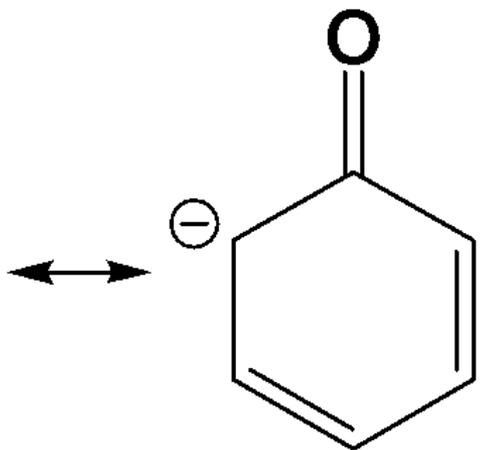
- **связь О-Н у фенолов более полярная** (способствует сопряжению НЭП кислорода с ароматическим циклом);
- **фенолят-анион**, образующийся в результате отщепления протона от молекулы фенола, **явл-ся более стабильным**, чем алкоголят анион, т.к. представляет собой сопряженный анион



фенол

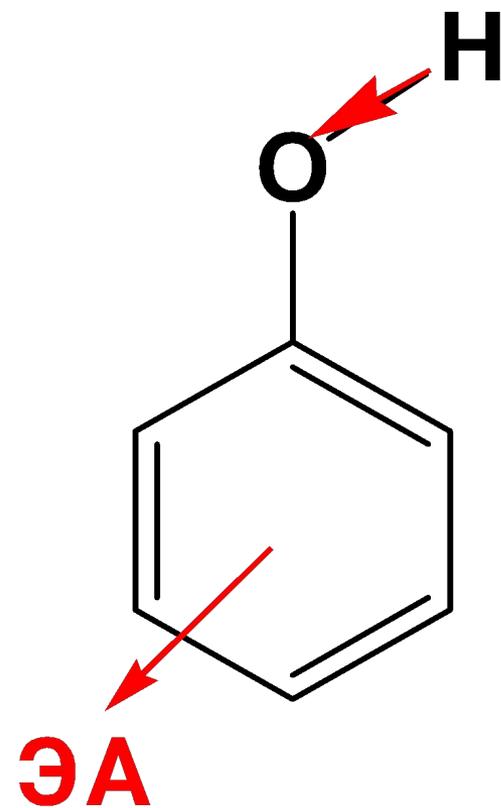
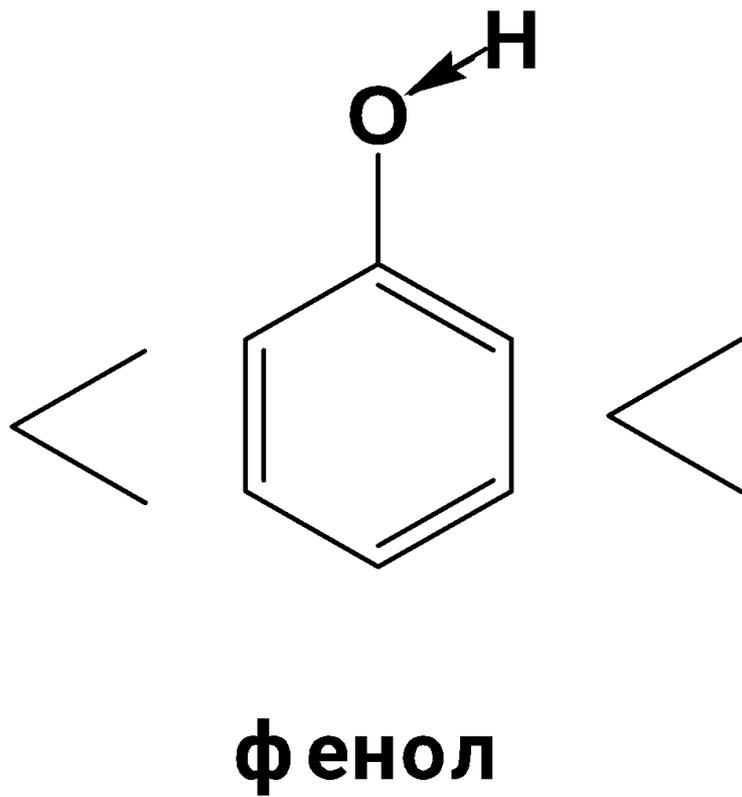
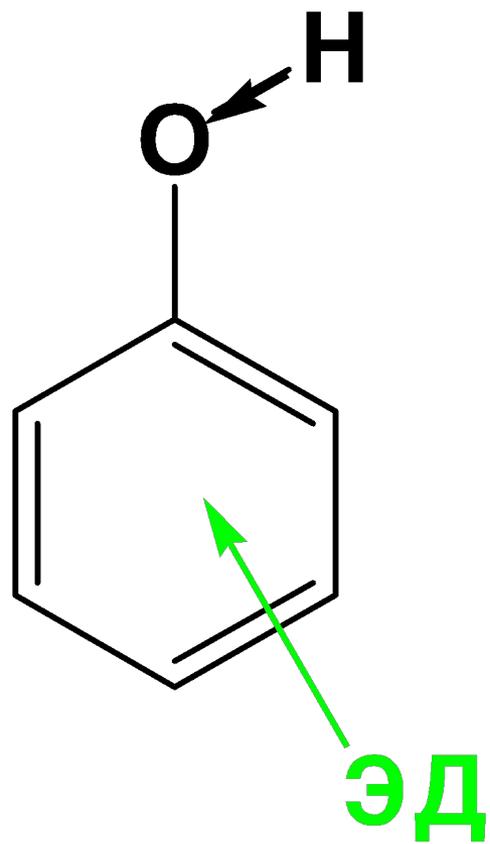


фенолят-анион

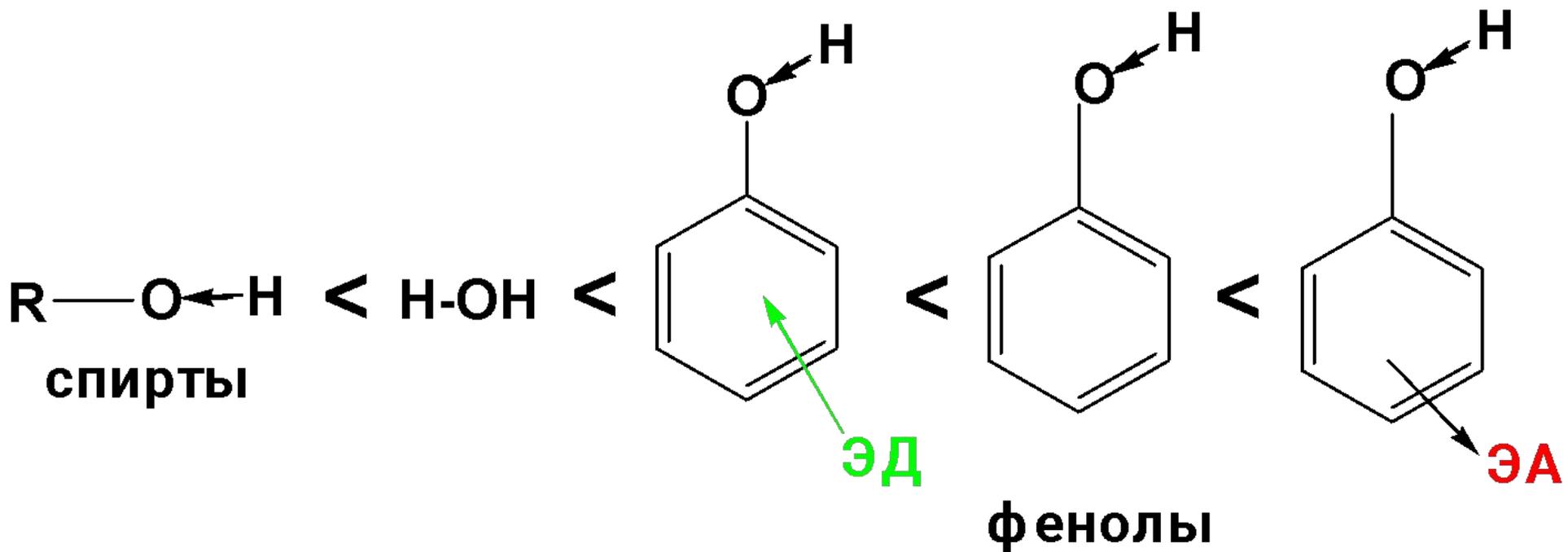


Наличие ЭА заместителей в ароматическом кольце фенолов **повышает их кислотность.**

Если в ароматическом кольце присутствует **ЭД** заместители то, благодаря своим донорным свойствам, они способствуют снижению кислотности фенолов

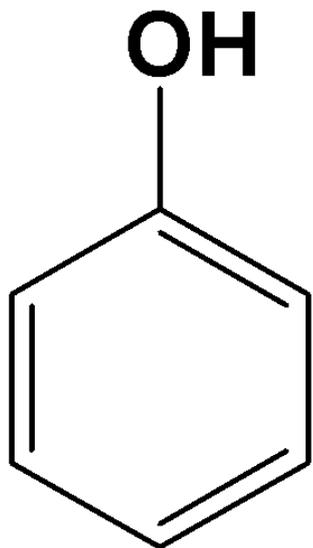


Если привести полный ряд изменения кислотных свойств, соединений, содержащих ОН группу, получим

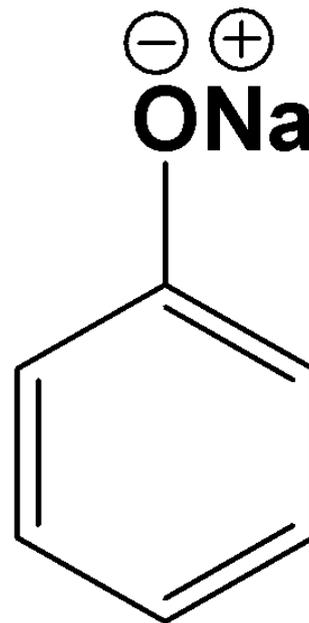
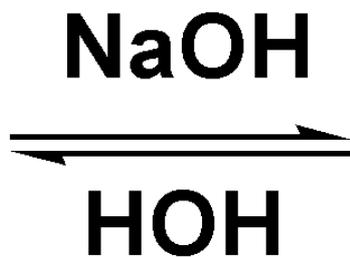


кислотность увеличивается

Фенолы, в отличие от спиртов, реагируют с образованием солей (фенолятов) даже с **водными р-рами щелочей**



фенол

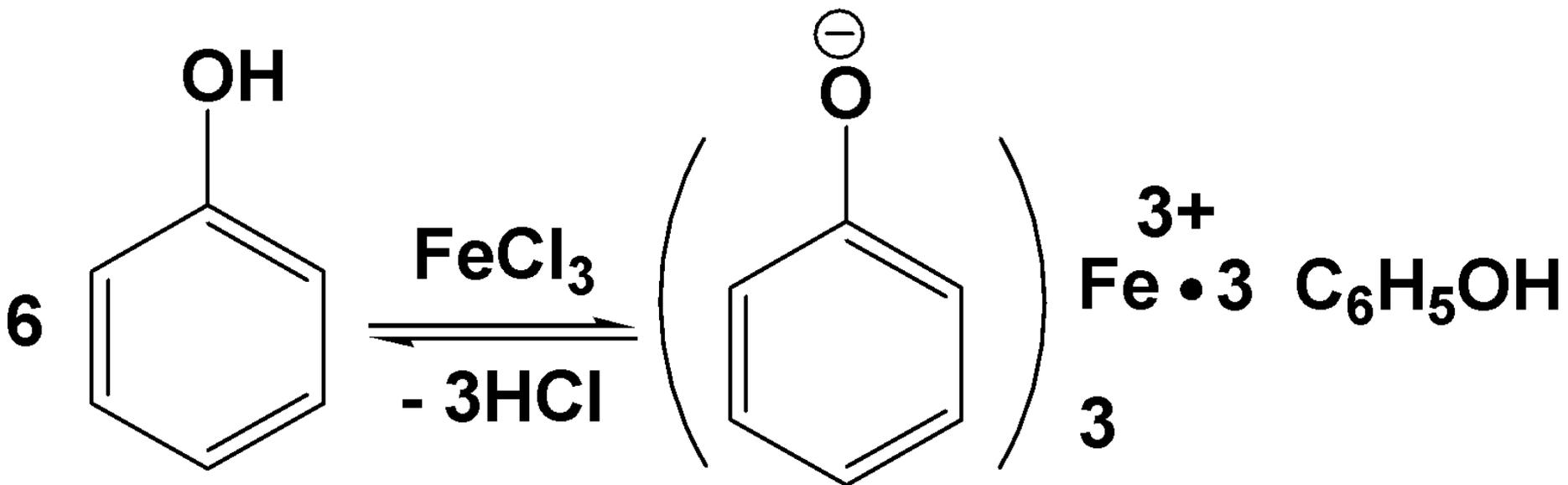


фенолят Na

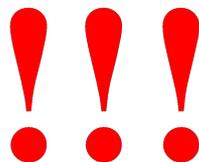
Обладая кислотными свойствами фенолы растворяются в водных растворах щелочей.

Эта реакция может быть использована для разделения фенолов и спиртов.

Благодаря выраженным кислотным свойствам фенолов и наличию в их молекулах ароматических фрагментов, фенолы образуют с солями Fe^{+3} окрашенные комплексные соединения (качественная реакция на фенолы)



ф е н о л

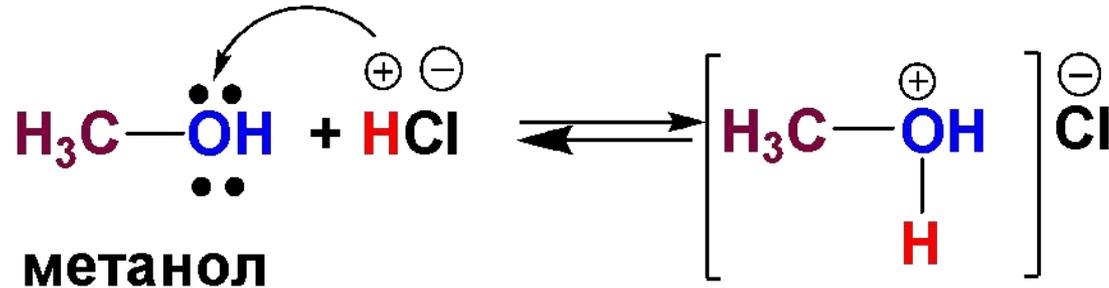


б) Основные свойства спиртов – образование алкилоксониевых солей

Благодаря наличию на атоме кислорода, неподеленных электронных пар, они способны взаимодействовать с протонными кислотами (присоединять протон) и кислотами Льюиса.

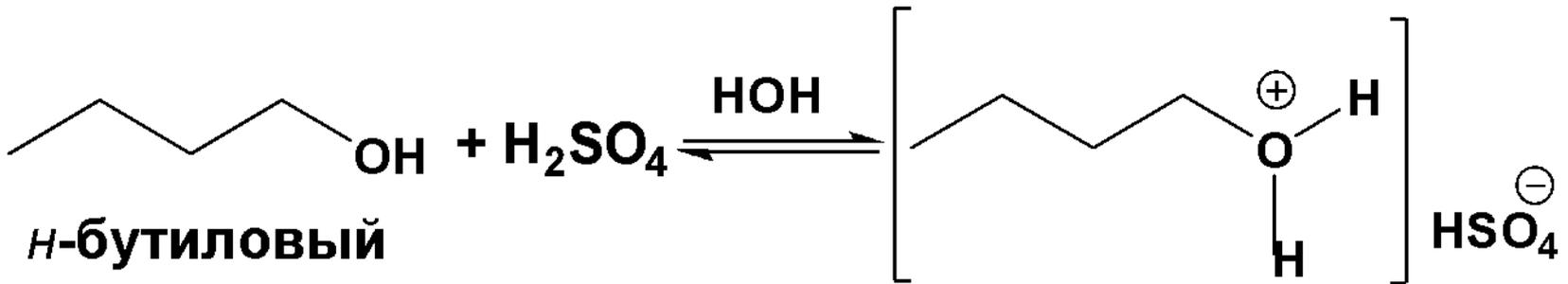
Спирты достаточно слабые основания. Основность возрастает от первичных к третичным спиртам.

При взаимодействии с кислотами спирты образуют аклилоксониевые соли



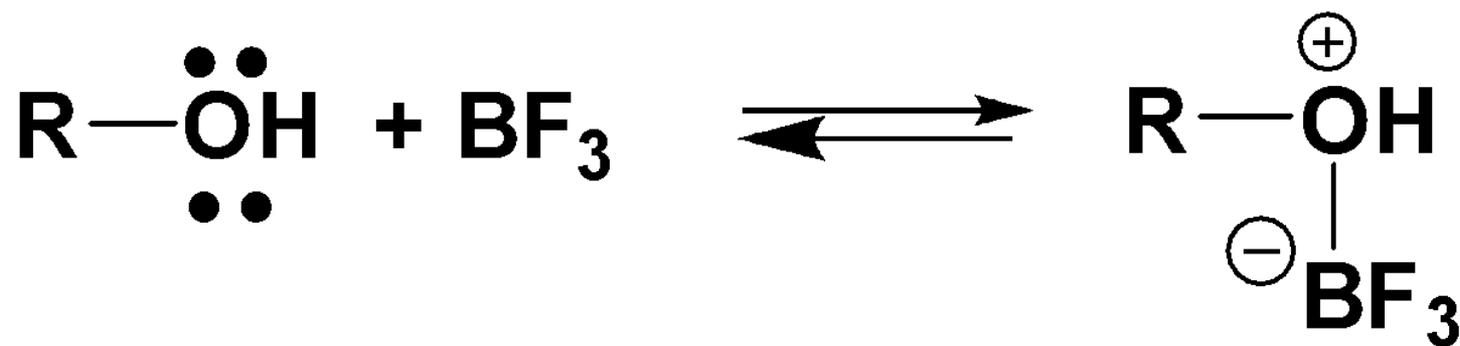
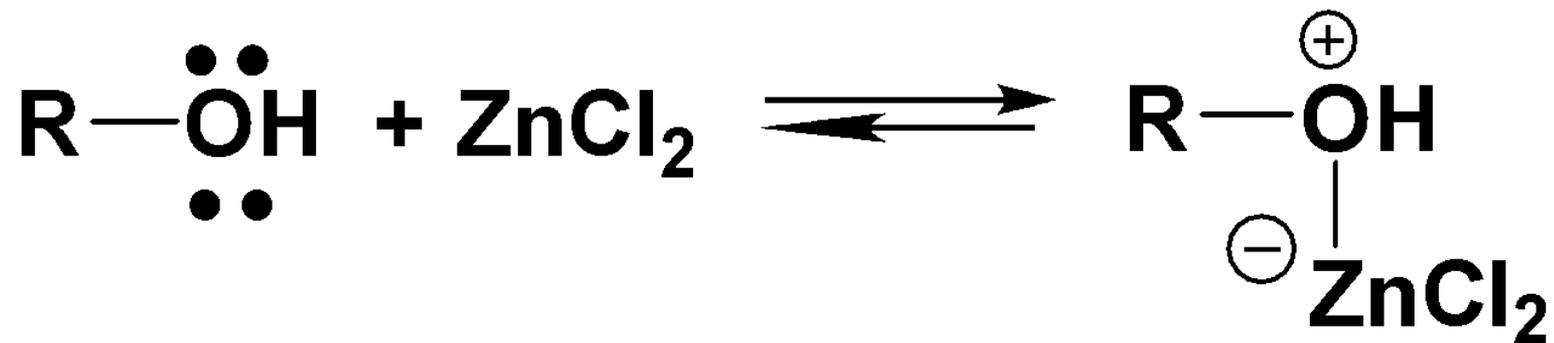
метанол

метилоксоний
хлорид



n-бутиловый
спирт

n-бутилоксоний
гидросульфат



**Основность фенолов понижена из-за
понижения электронной плотности
на O-атоме вследствие M-эффекта:
с кислотами оксониевых солей не
образуют.**

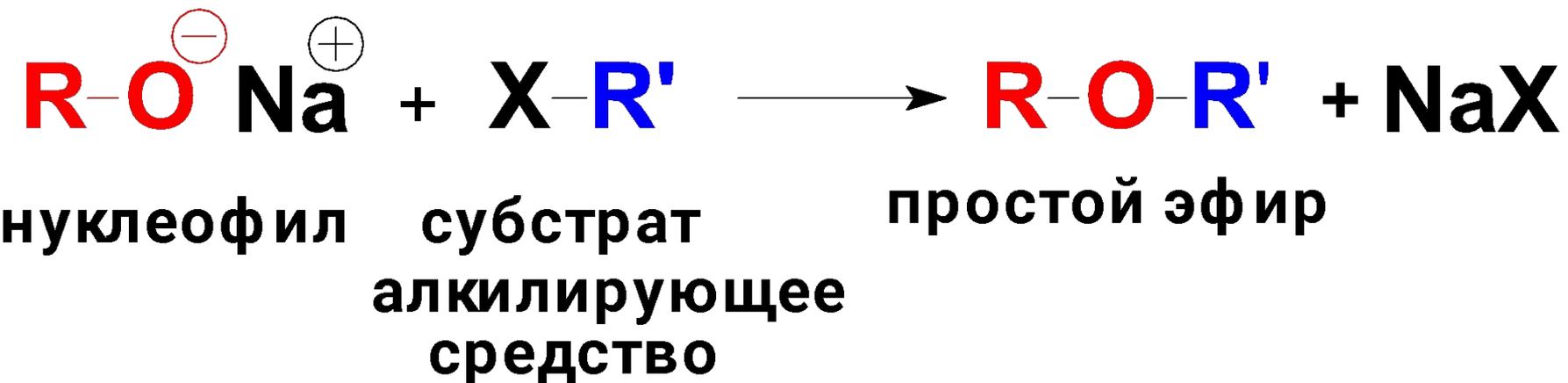
II. Спирты и фенолы, как нуклеофильные реагенты

- Благодаря наличию e-пары на **O-атоме** **ОН- производные явл-ся нуклеофилами**.
Вследствие невысокой поляризуемости e-облака **нуклеофилы слабые (фенолы более слабые, чем спирты)**. **Алкоголяты и феноляты, явл-ся более сильными нуклеофилами и сильными основаниями.**

а) Алкилирование - образование простых эфиров (реакция Вильямсона)

- Вследствие низкой нуклеофильности непосредственное алкилирование спиртов и фенолов обычно не производят.

Алкилируют как правило **алкоголяты и феноляты**.

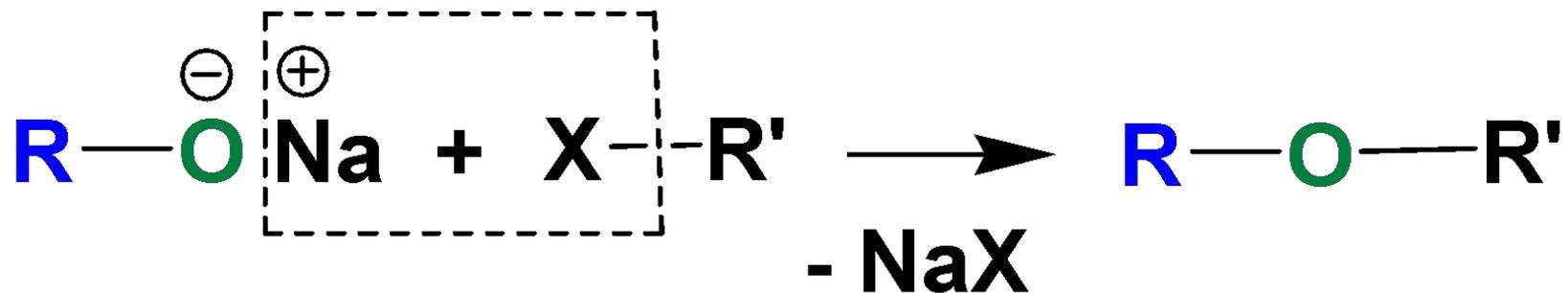


Ряд алкилирующих средств:



- Следует отметить, что **простые диалкиловые эфиры** образуются также в **р-ции межмолекулярной дегидратации**, которая будет рассмотрена ниже.
- **Фениловые эфиры** не могут быть получены р-ей межмолекулярной дегидратации фенолов аналогично спиртам, т.к. она не идет!.

□ Рассмотрим р-цию Вильямсона



алкилат

галоген-

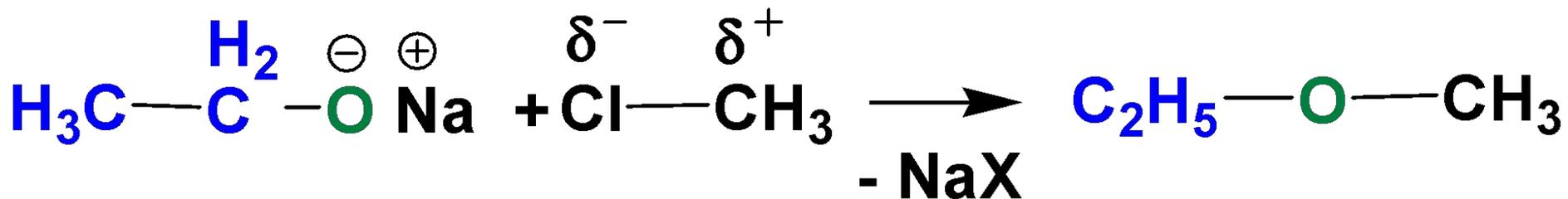
диалкиловый

Na

алкан

эфир

Например, метилэтиловый эфир:



этилат

Na

метил-
хлорид

метилэтиловый
эфир

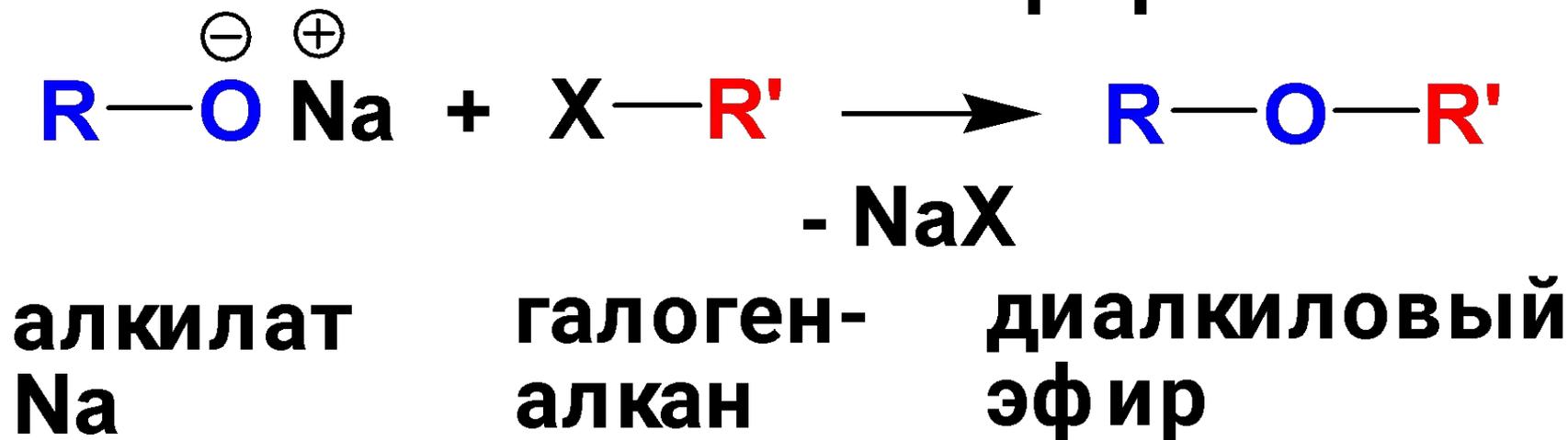
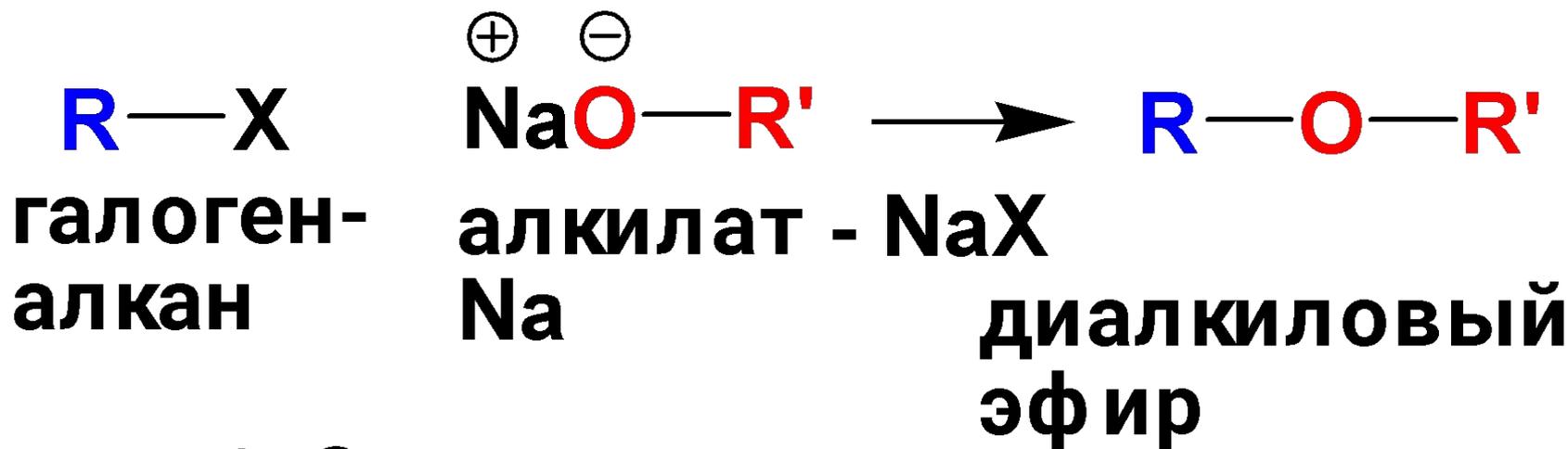
- Очевидно, что данная реакция является типичной реакцией нуклеофильного замещения S_N (S_N2 или S_N1).
- Поэтому необходимо учитывать, что такие реакции всегда сопровождаются реакциями элиминирования (отщепления HX) и образования алкенов.
- В данном случае вероятность протекания реакции элиминирования особенно высока, т.к. алкоголят-анионы ($R-O^-$) – очень сильные основания.

- Значит для получения простых эфиров реакцией Вильямсона следует правильно выбрать исходные вещества (алкоголят и галогеналкан), чтобы исключить или свести к минимуму возможность получения алкена.
- Для этого следует рассмотреть строение простого эфира, который необходимо синтезировать.

- Как видно из общей формулы эфира он состоит из двух алкильных (углеводородных радикалов), соединенных между собой простой эфирной связью.

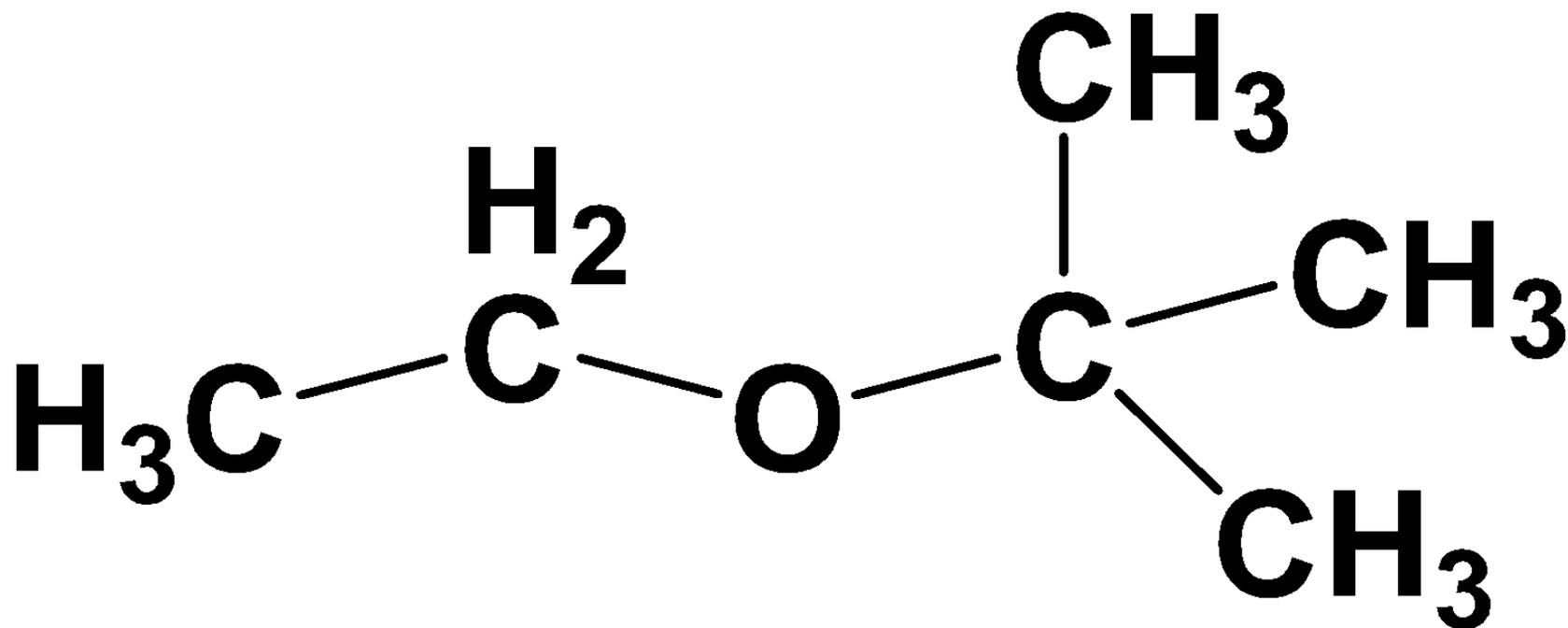


- Соответственно, существуют два подхода к выбору исходных веществ в реакции Вильямсона

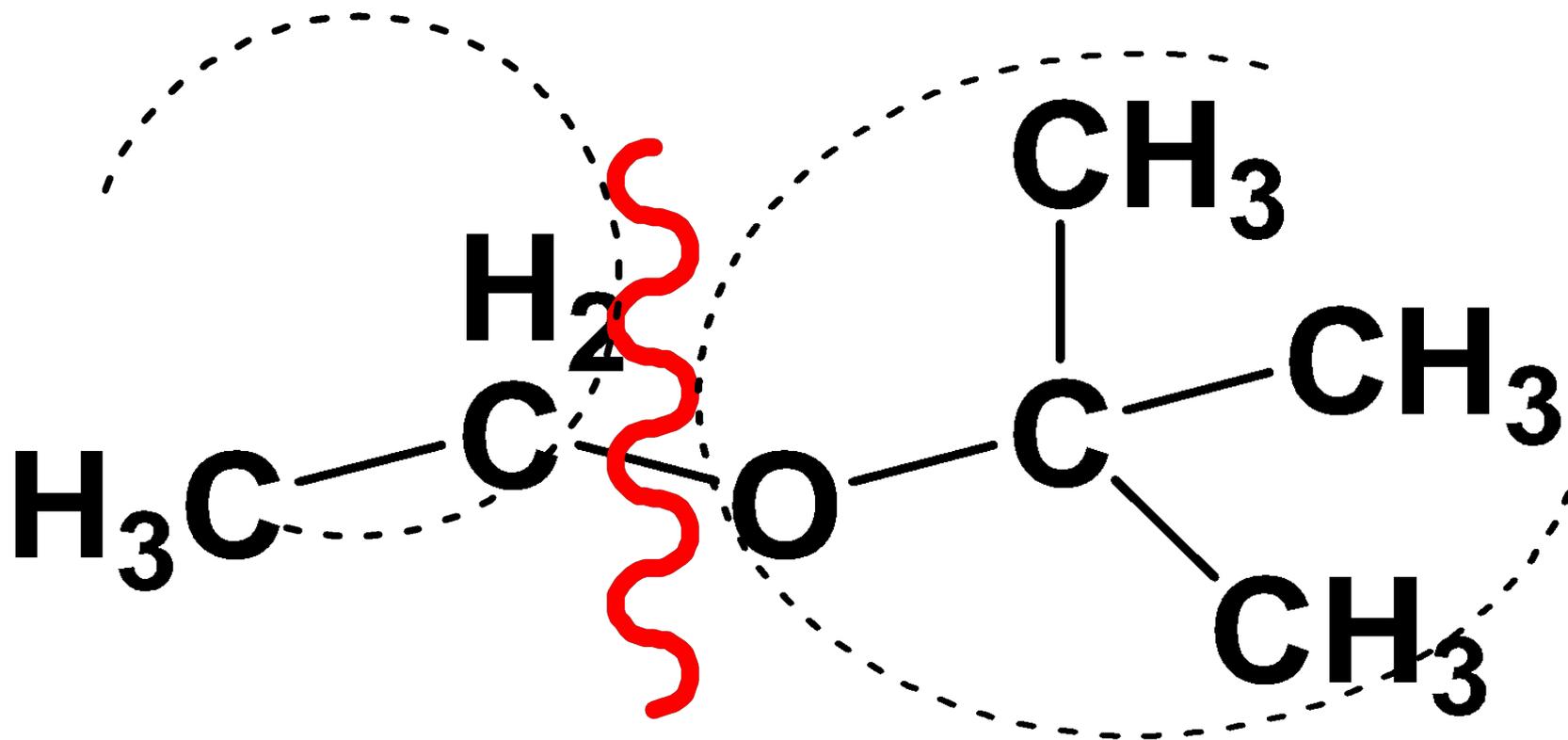


- Чтобы минимизировать возможность образования алкена следует, по возможности, **использовать в реакции первичный галогеналкан**, который менее склонен к реакциям элиминирования.
- Например:

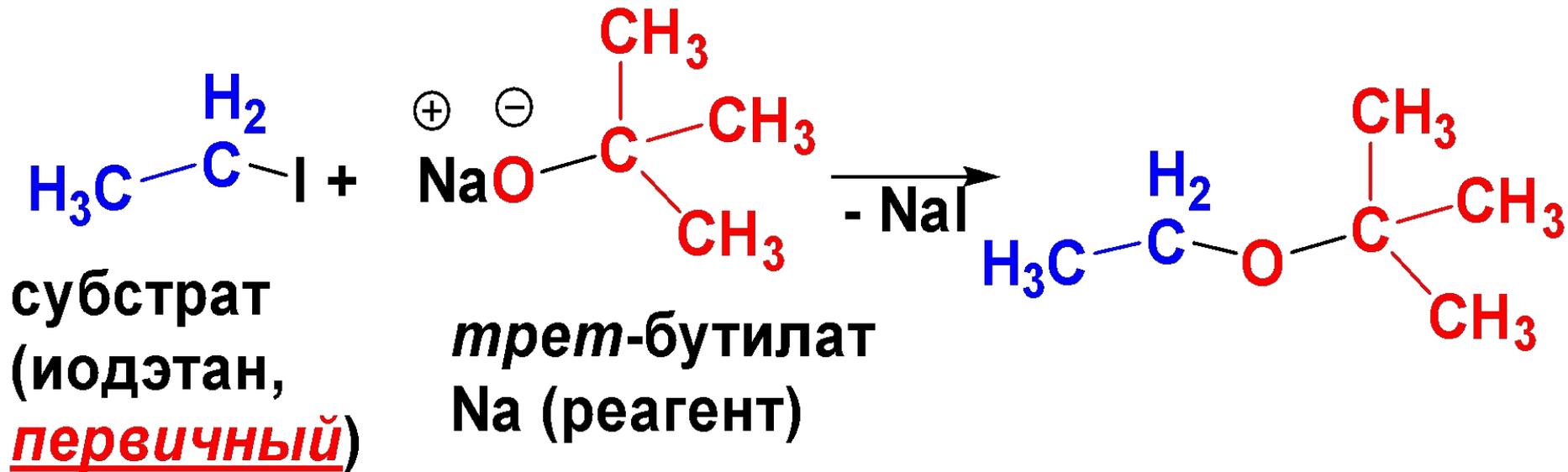
- Необходимо синтезировать этилтретбутиловый эфир по реакции Вильямсона.



• В данном случае следует мысленно разбить молекулу на две части так, чтобы они представляли собой «прообразы» исходных компонентов реакции в соответствии с логикой, описанной выше



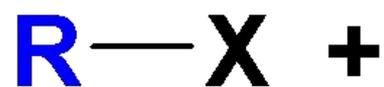
- Тогда уравнение реакции получения данного эфира



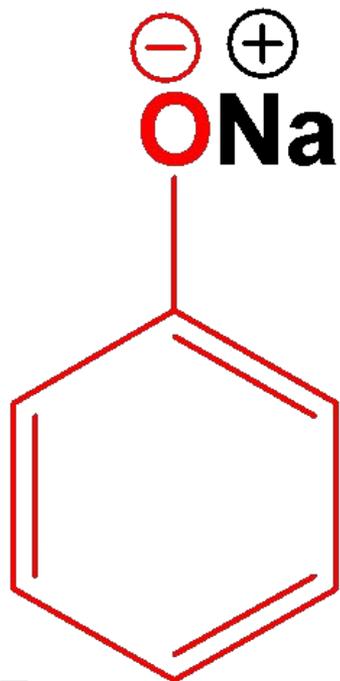
Получение простых феноловых эфиров

Алкилирование **фенолятов** **щелочных металлов** галогенопроизводными углеводородов (реакция S_N)

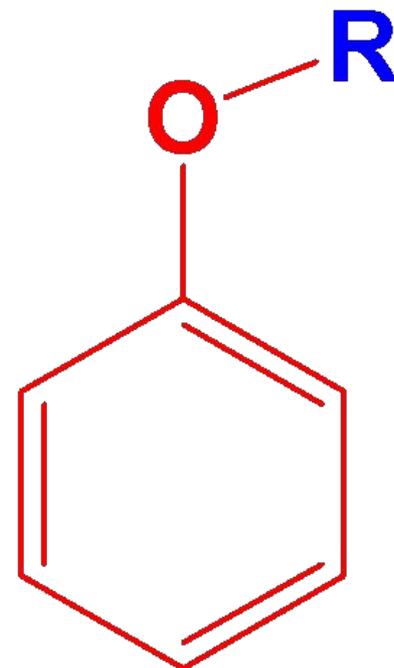
Алкилирование **фенолов** **диметилсульфатом** в щелочной среде (реакция S_N)



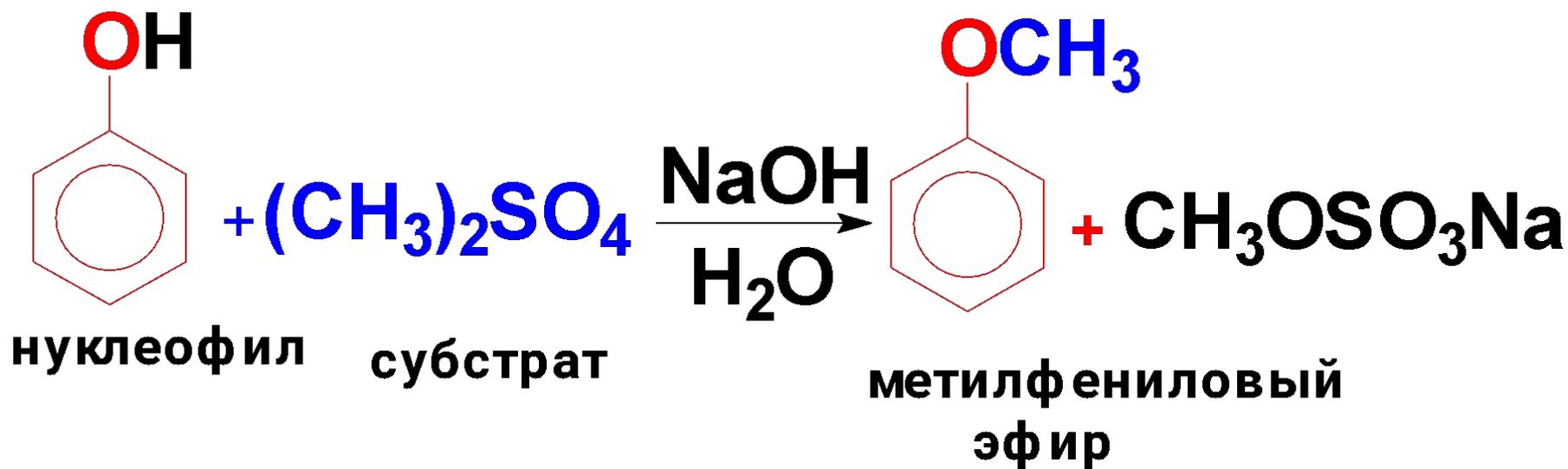
алкилгалогенид



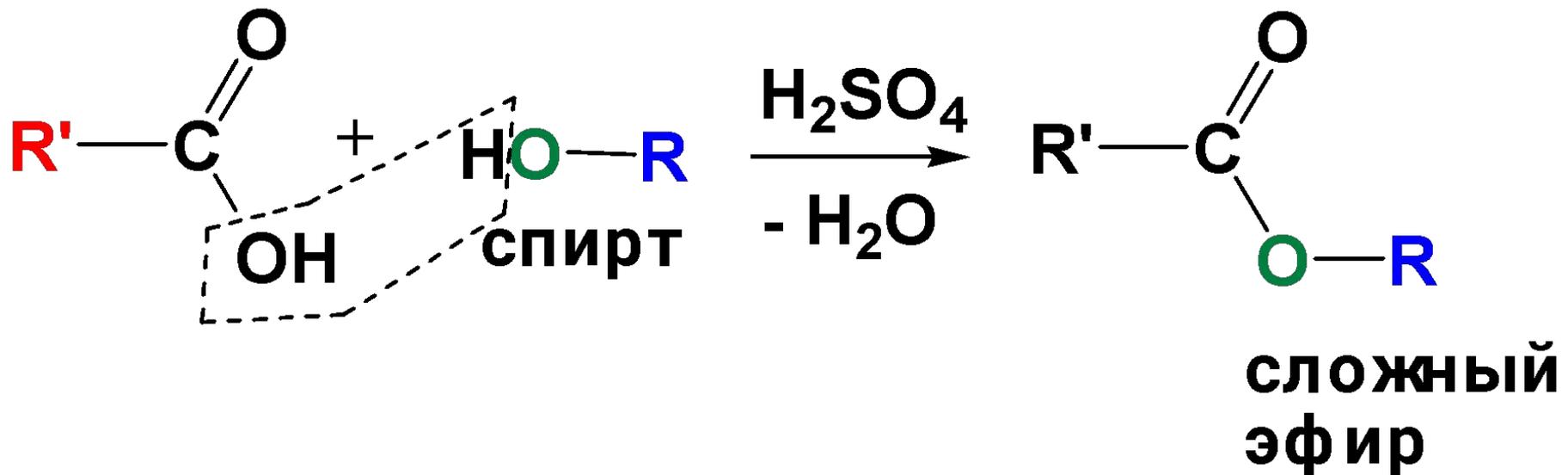
фенолят Na



алкил-фениловый эфир



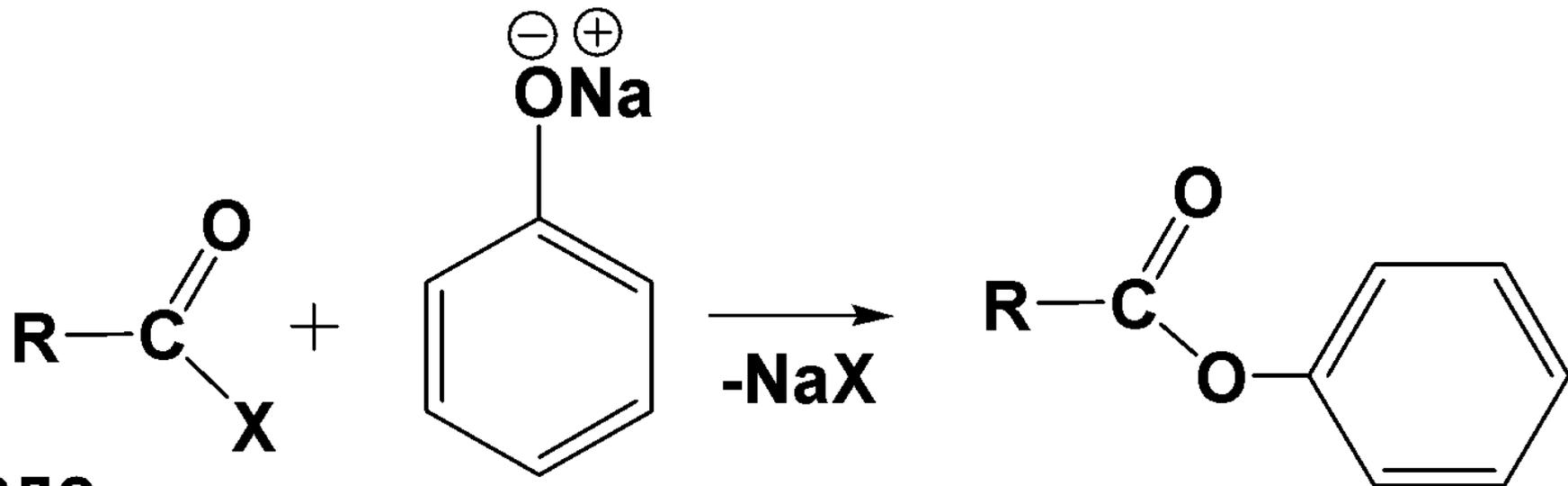
- б) **Ацилирование - образование сложных эфиров**
- **Спирты** при взаимодействии с карбоновыми кислотами в присутствии каталитических количеств серной кислоты вступают в реакцию **ЭТЕРИФИКАЦИИ** с образованием сложных эфиров



- **Для получения сложных эфиров можно использовать реакцию ацилирования спиртов или алкоголятов щелочных металлов ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот**

Фенолы – слабые нуклеофилы,
не вступают в реакцию
этерификации!

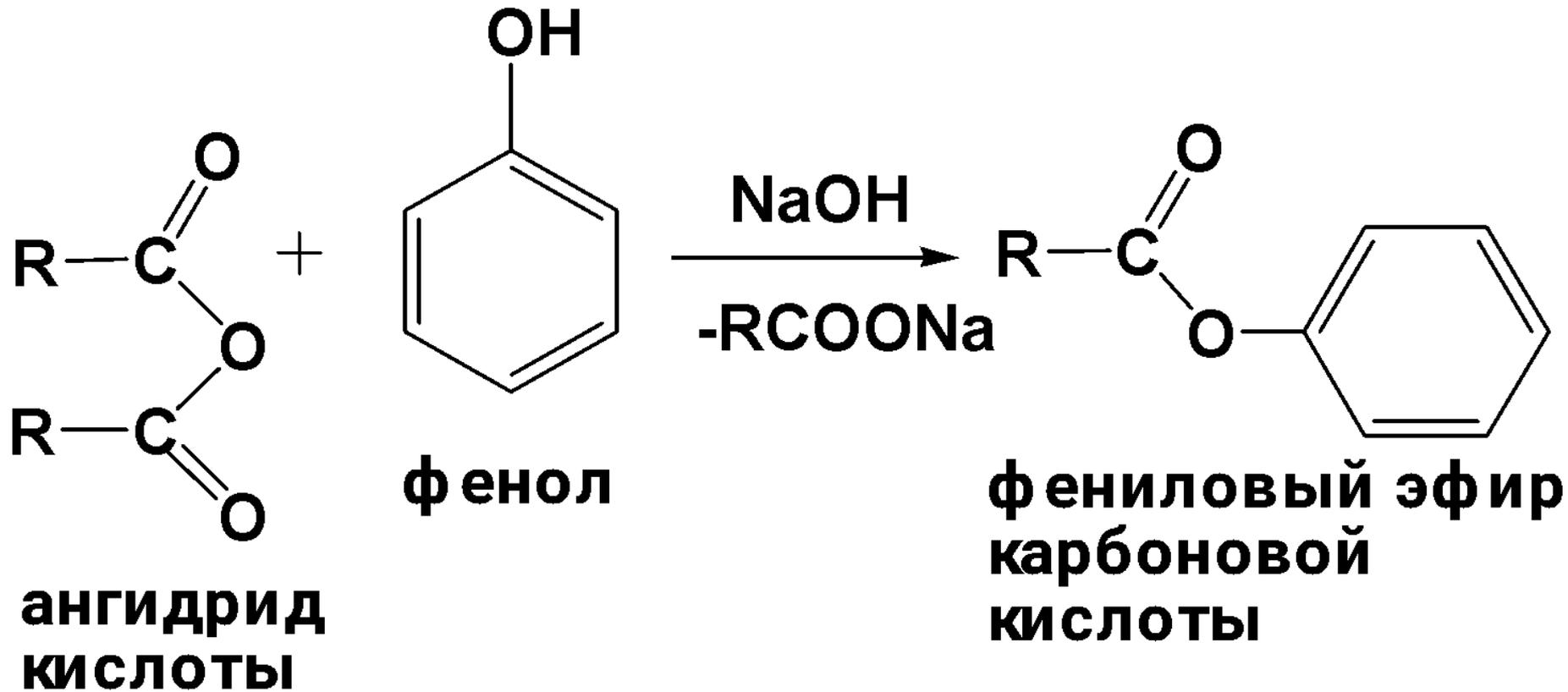
Сложные эфиры фенолов
получают взаимодействием
ацилирующих агентов (ангидридов и
галогенангидридов карбоновых кислот) с
фенолами в щелочной среде (или с
фенолятами щелочных металлов).



**гало-
генангидрид
кислоты**

фенолят Na

**фениловый эфир
карбоновой
кислоты**



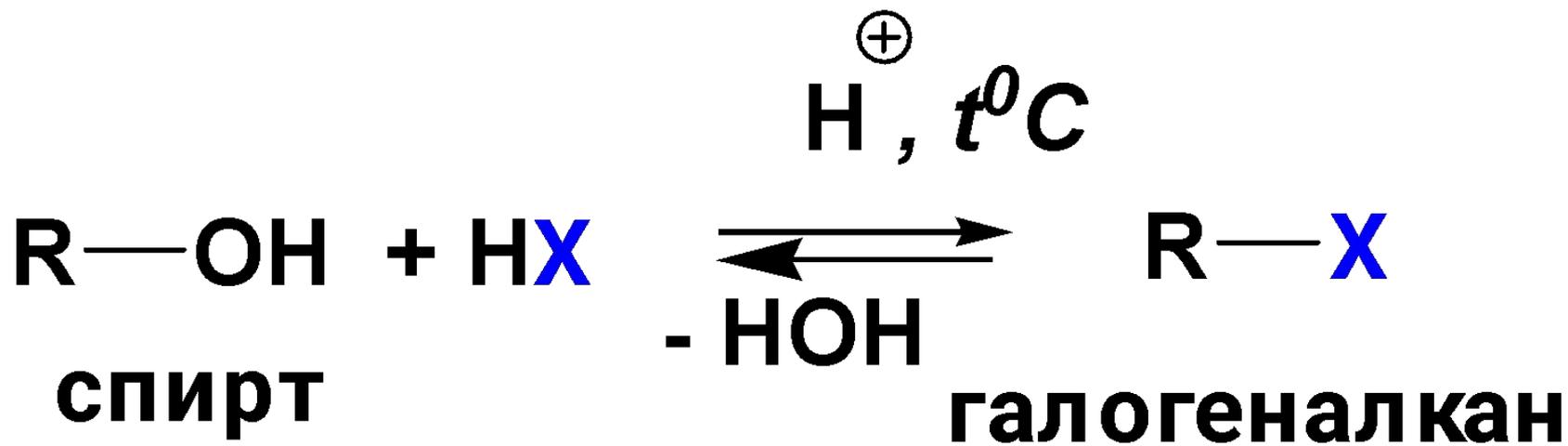
III. Реакции, протекающие с разрывом связи C–O (отщепление OH-группы)

В результате этих реакций образуются производные алканов или алкены.

•а) Нуклеофильное замещение OH-группы на галоген.

•Взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами

(Взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами при нагревании ведет к получению галогеналкилов (R-X))

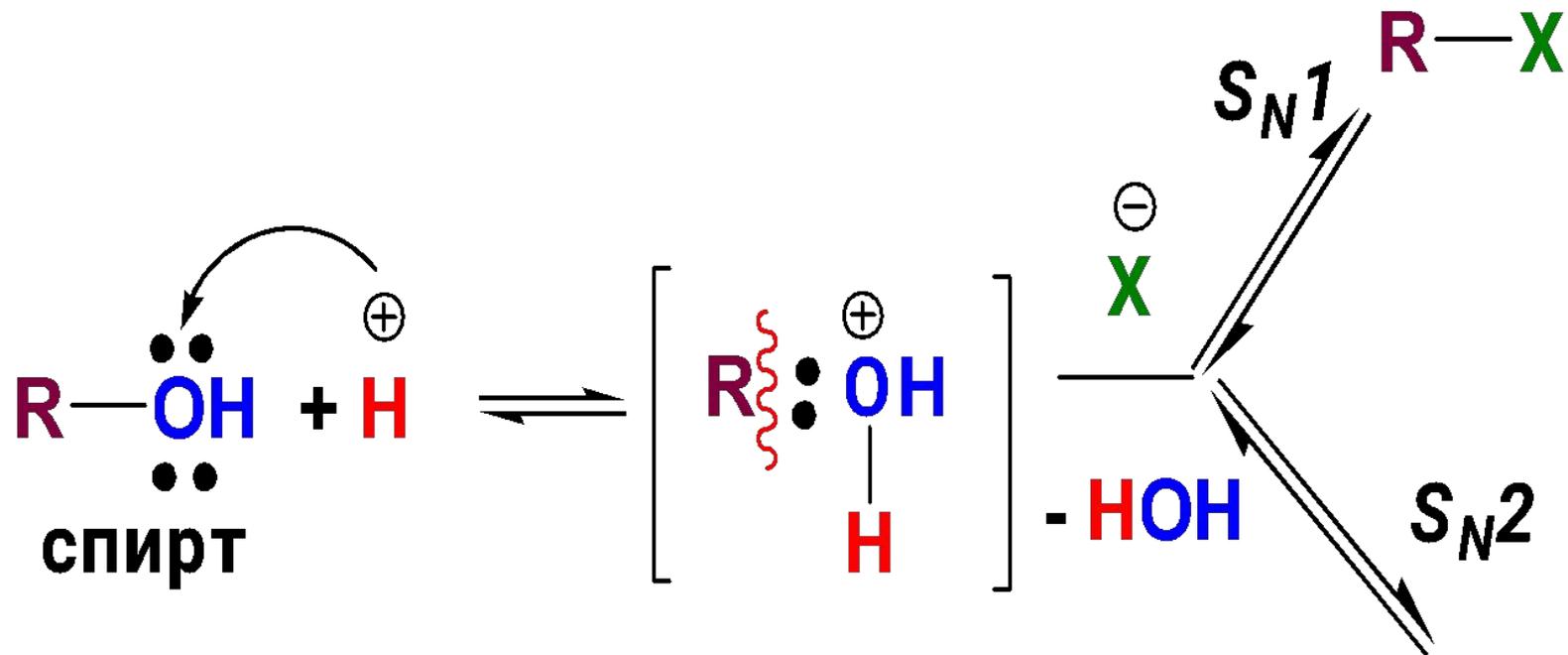


Гидроксид-анион (OH^-) является очень энергетически невыгодной уходящей группой. Р-ция в отсутствие кислоты (H^+) практически не идет.

Роль кислоты (донора H^+) заключается в том, что происходит протонирование OH -группы и образование новой энергетически выгодной уходящей группы – бедной энергией молекулы воды.

Дальнейшее превращение является нуклеофильным замещением протонированной OH- гр., протекающее

либо по S_N1 либо по S_N2 механизму.



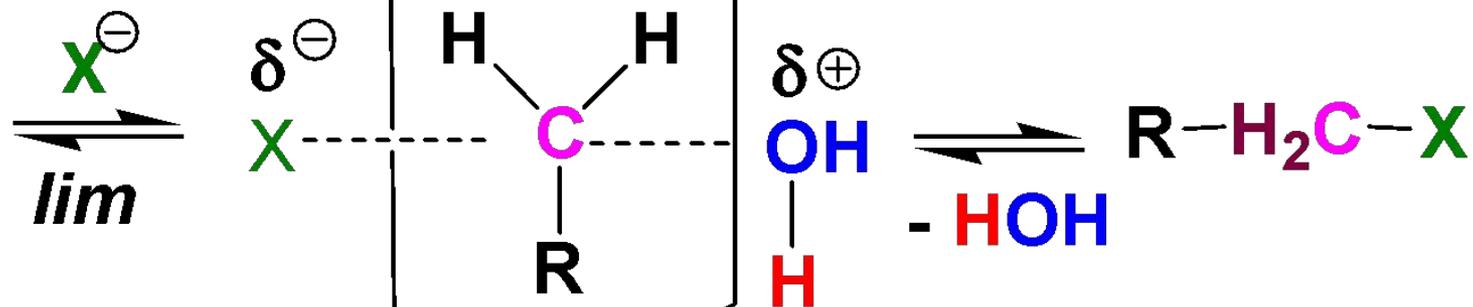
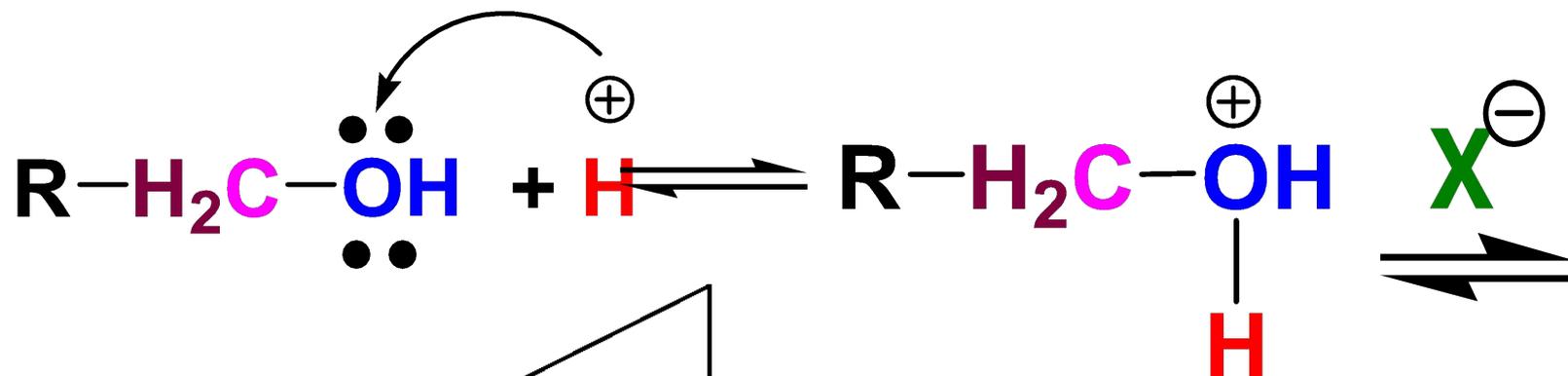
протонированная
форма спирта -
алкилоксоний катион

Механизм р-ции определяется в первую очередь строением углеводородного радикала

Для первичных спиртов реализуется S_N2 механизм, для третичных - S_N1 .

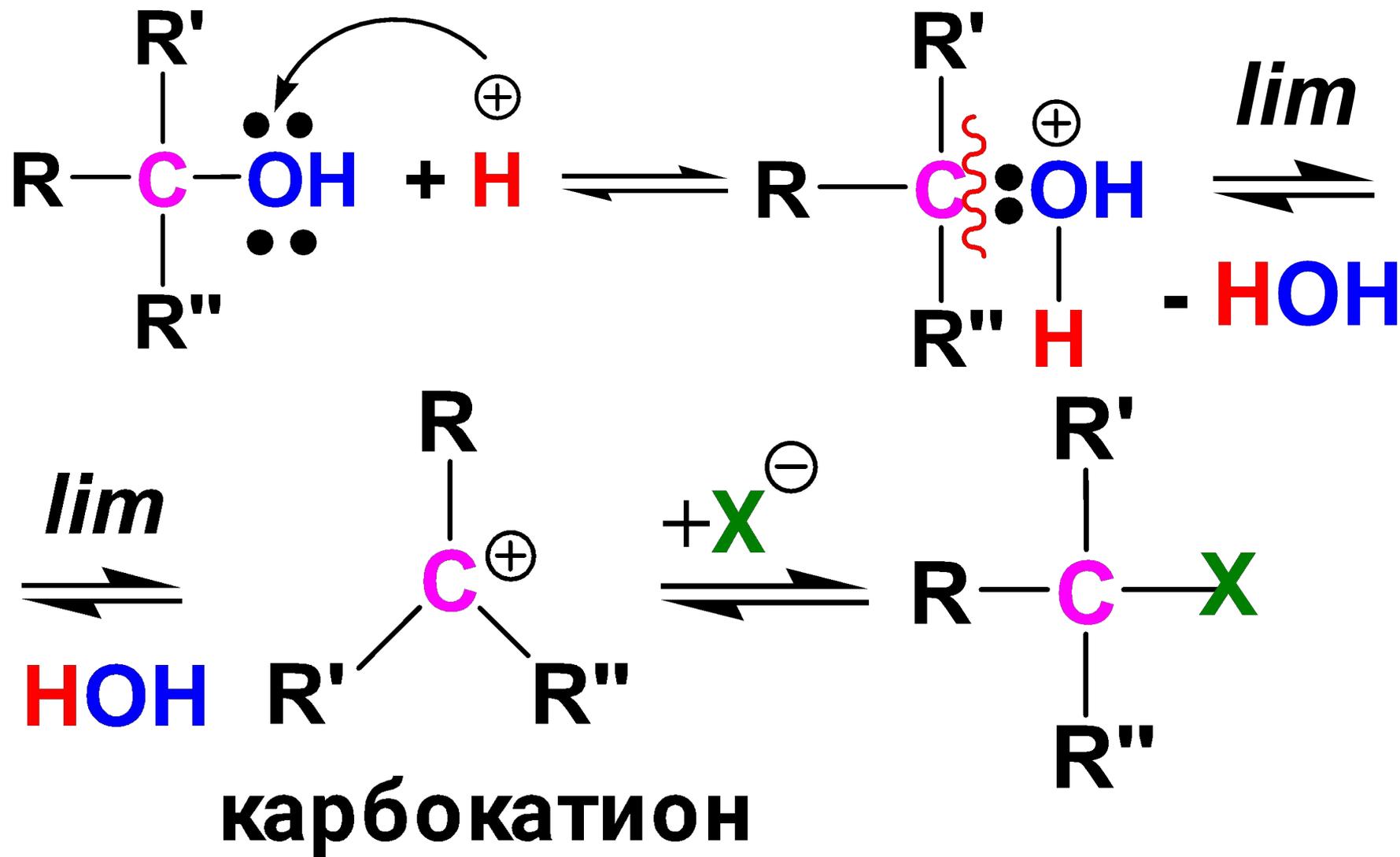
Для вторичных, аллильных и бензильных - S_N1 или S_N2 (протонный или апротонный растворитель)

• S_N2-механизм



переходное
состояние

• S_N1-механизм

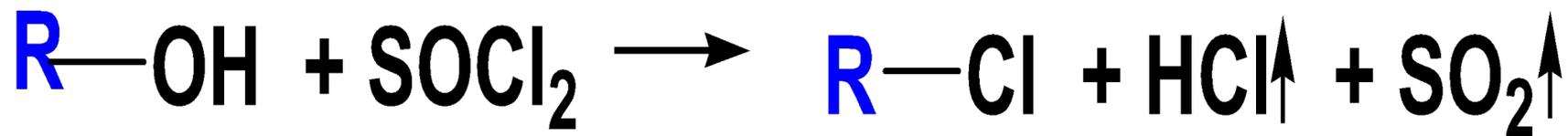
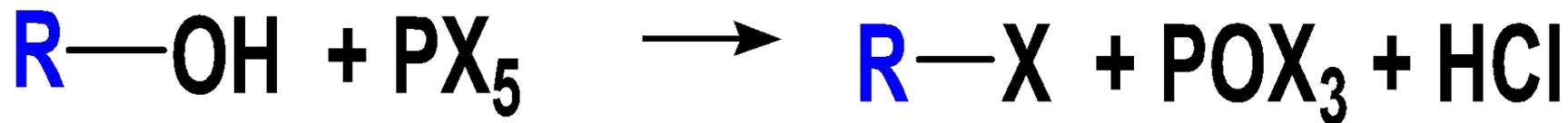
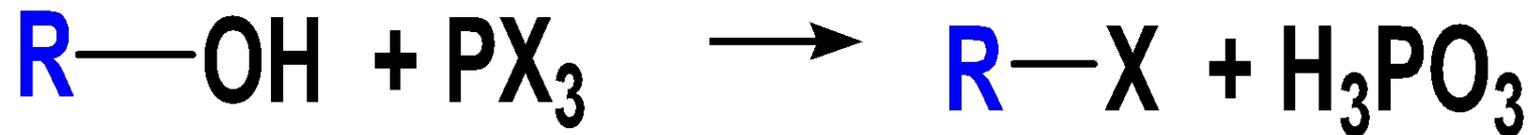


В качестве источника HX часто используют соли NaX в присутствии сильной минеральной к-ты (серной)

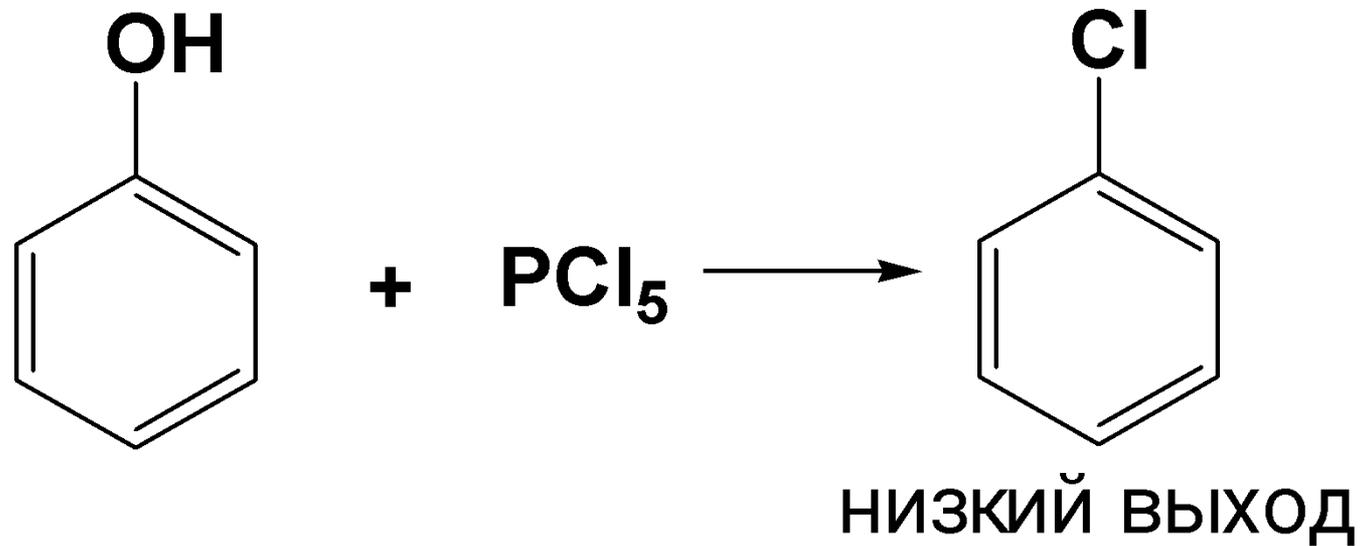
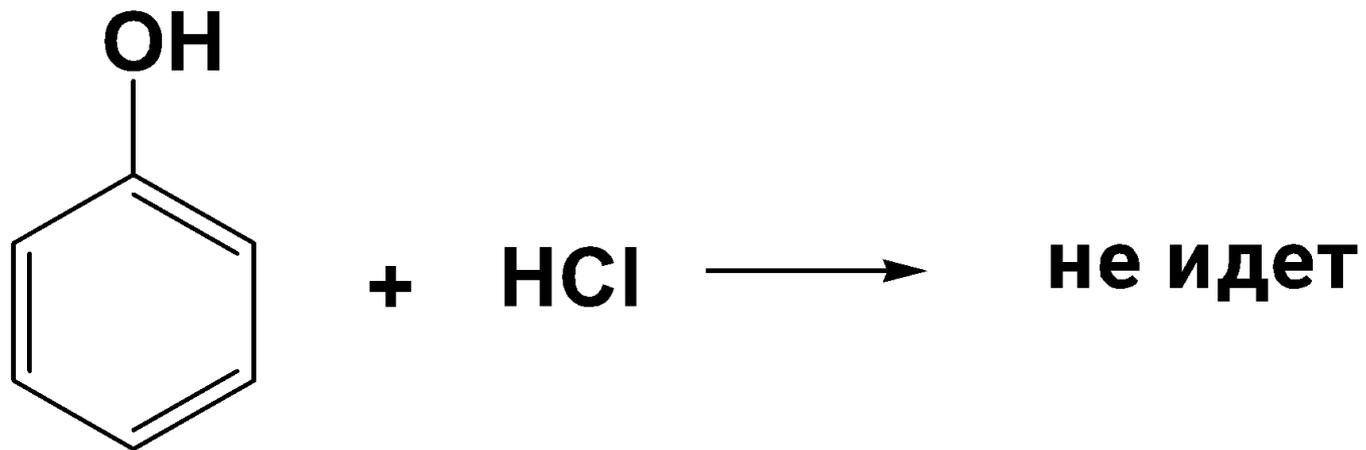


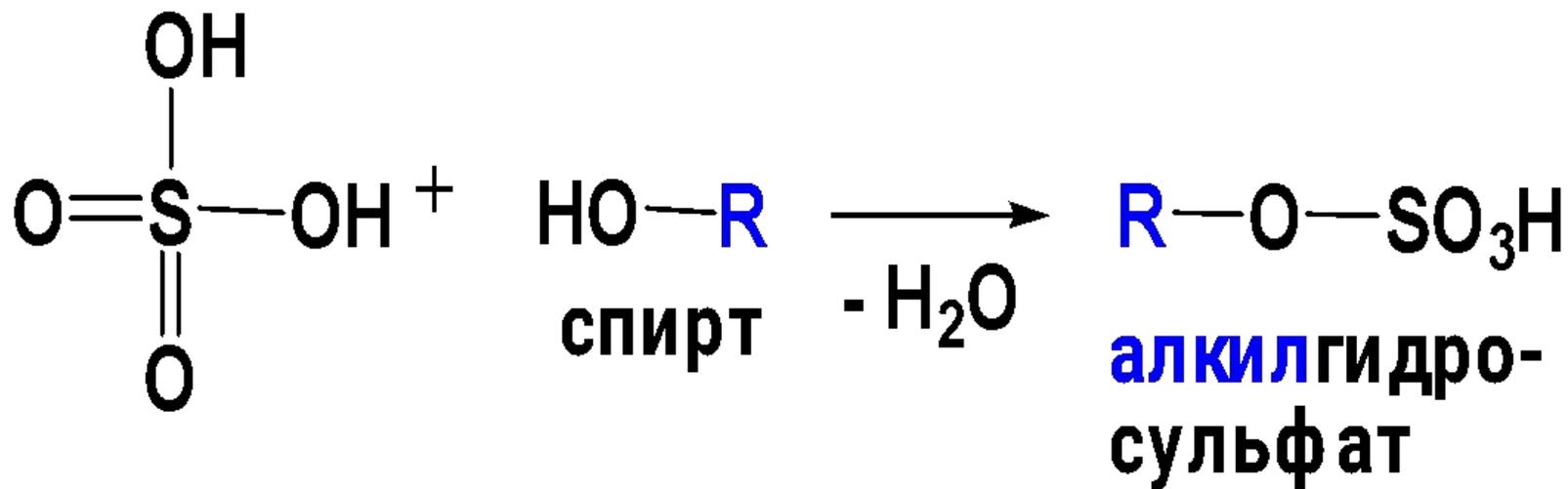
Образование галогеналкилов можно осуществлять при взаимодействии спиртов с галогенангидридами неорганических кислот (PBr_3 , PBr_5 , PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2).

Особенный интерес представляет р-ция с SOCl_2

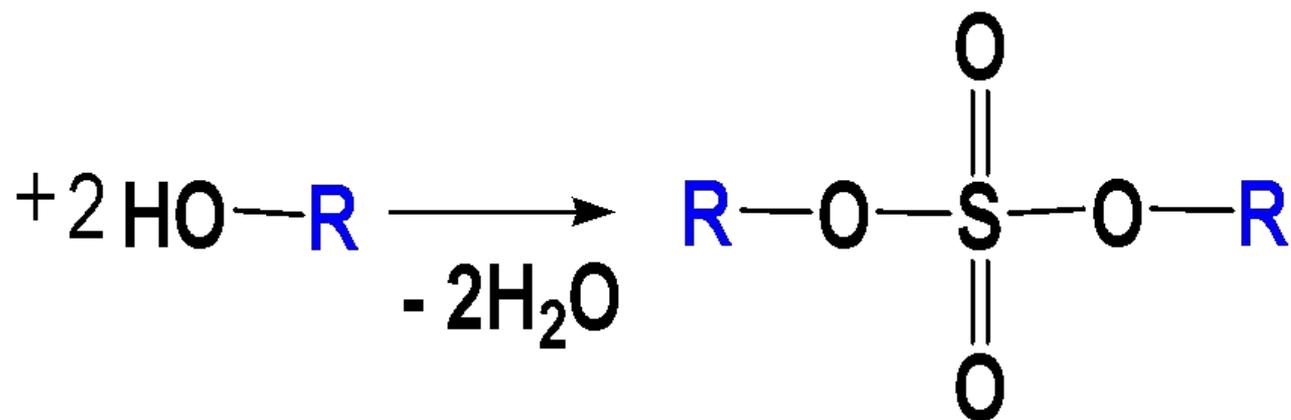


У фенолов подвижность ОН низкая:

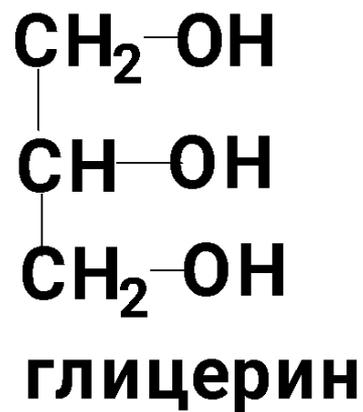




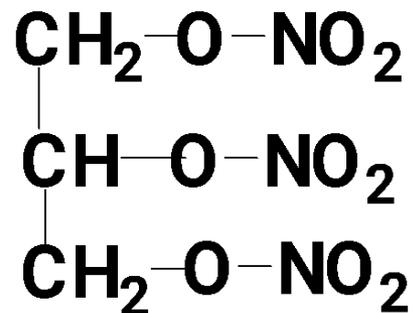
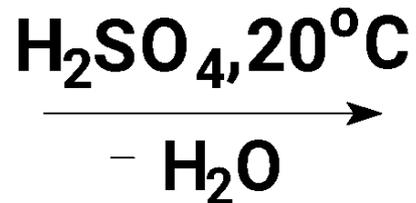
серная
кислота
(H_2SO_4)



диалкил-
сульфат



+



тринитрат глицерина

в) Межмолекулярная дегидратация спиртов – образование простых эфиров

Внутримолекулярная дегидратация спиртов – способ получения алкенов

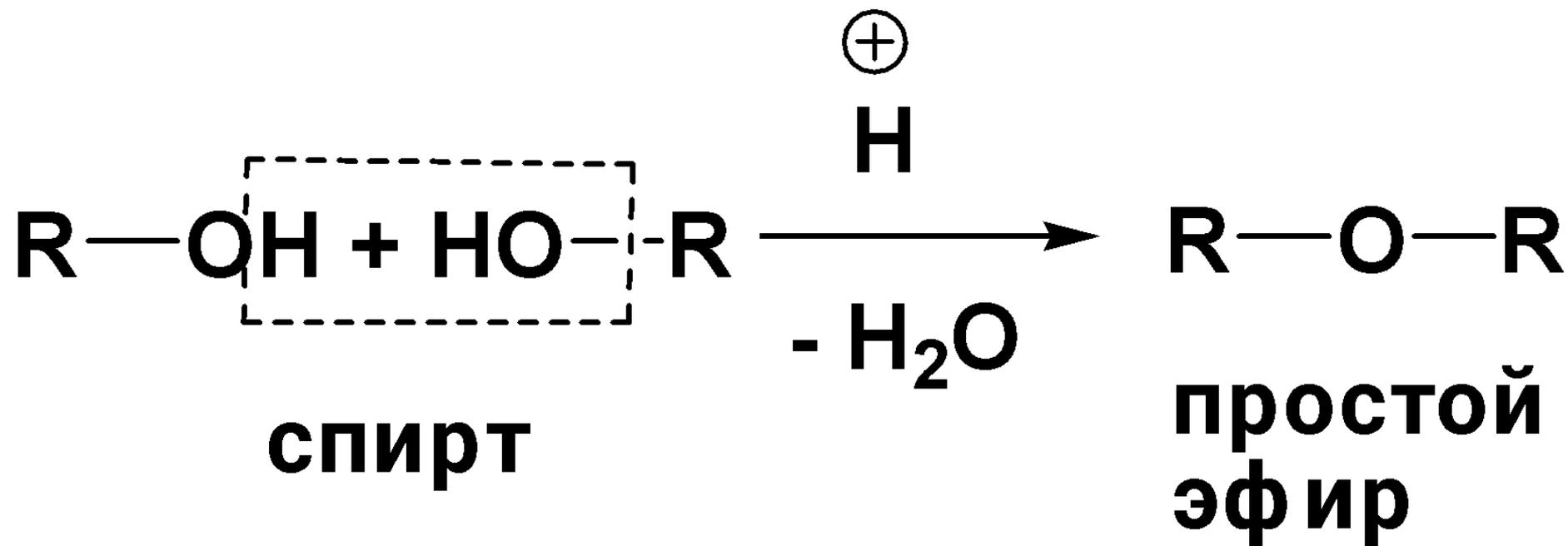
(у фенолов этих р-ций нет)

При межмолекулярной

дегидратации происходит отщепление

молекулы ВОДЫ ОТ ДВУХ МОЛЕКУЛ

спирта



Для р-ции требуется кислотный катализ (обычно H_2SO_4) и сравнительно невысокие т-ры ($\sim 130^\circ\text{C}$)

Лучше всего реакция идет для первичных спиртов

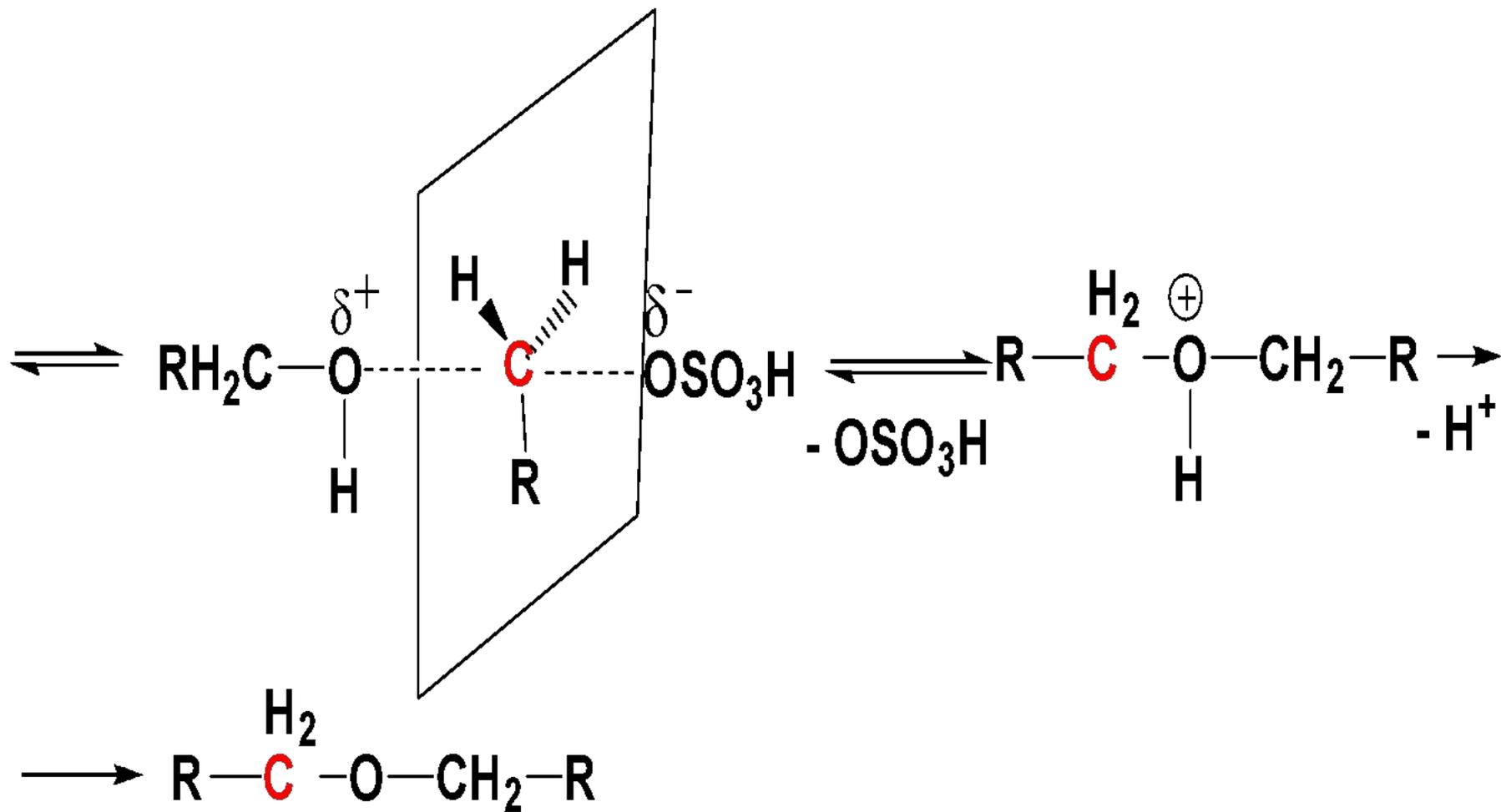
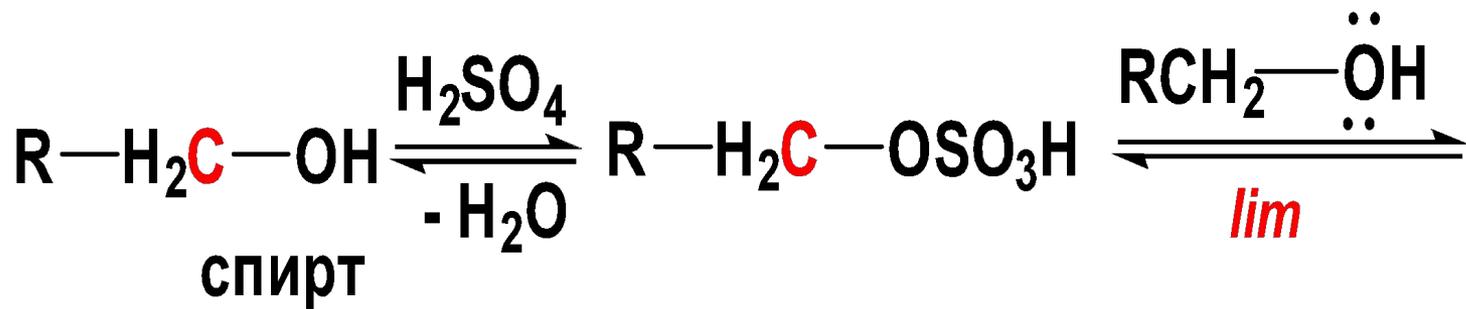
(по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму)

Вторичные и третичные (по $\text{S}_{\text{N}}1$), при этом высока доля р-ции элиминирования (внутримолекулярной дегидратации), выход простого эфира низкий, в основном получают алкены.

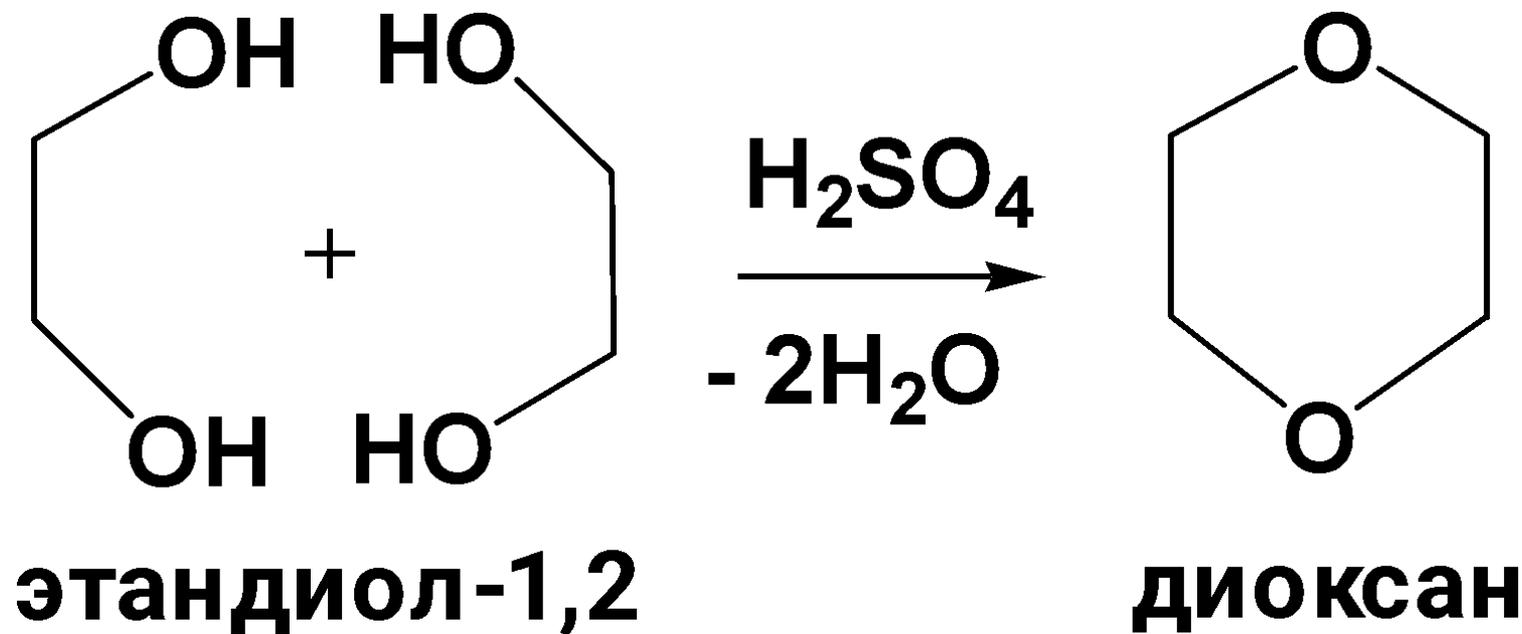
Механизм реакции – нуклеофильное замещение протонированной

ОН-группы (1 молекула – субстрат, другая – нуклеофил)

Активация первичного спирта (субстрата) осуществляется за счет быстрого образования алкилгидросульфата, который затем реагирует со второй молекулой спирта (нуклеофилом) по SN2-механизму.



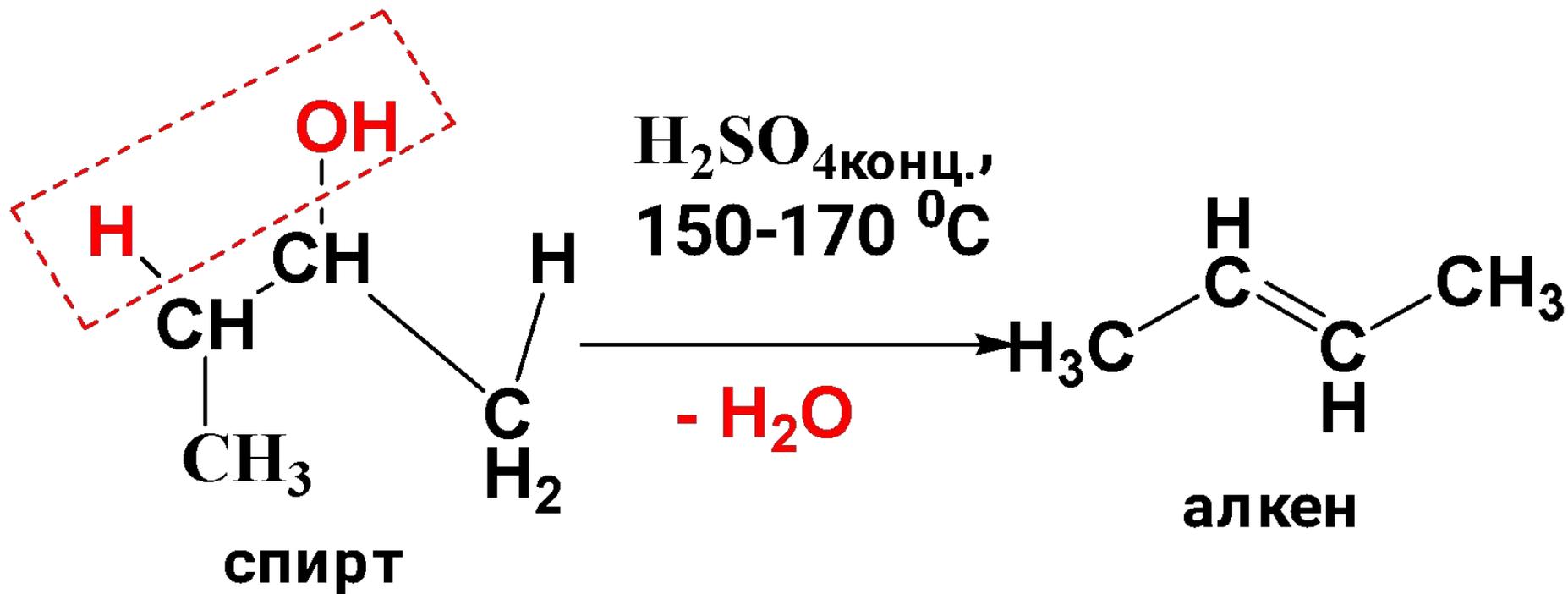
При межмолекулярной дегидратации многоатомных спиртов возможно образование циклических простых эфиров



Внутримолекулярная дегидратация – получение алкенов

Протекает как в жидкой так и в паровой фазе. При этом используются такие водоотнимающие средства как H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 .

**Р-ция внутримолекулярной дегидратации подчиняется
правилу Зайцева.**



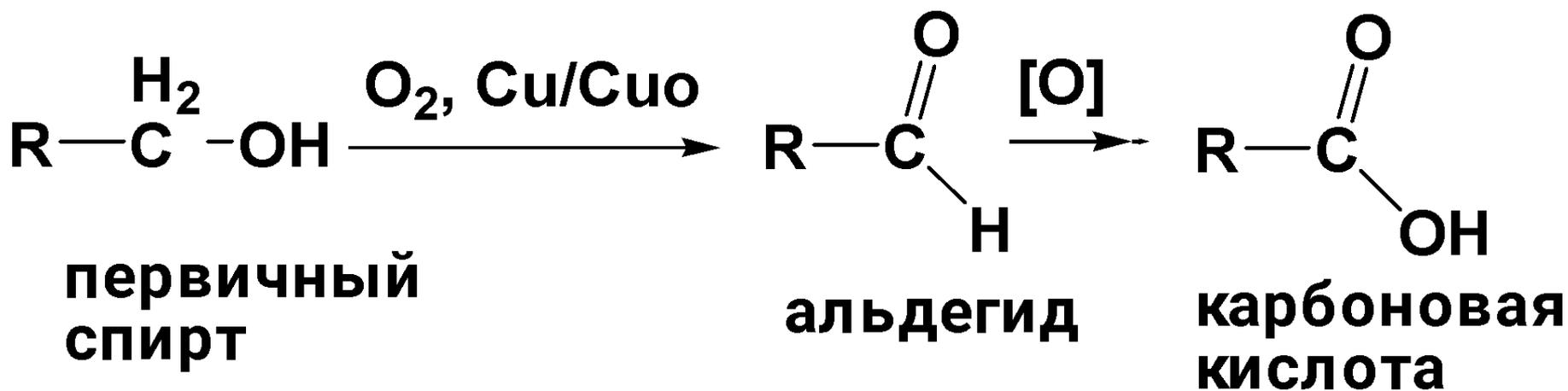
В этой реакции **вода** отщепляется от одной молекулы спирта.

IV. Реакции с участием углеводородного радикала

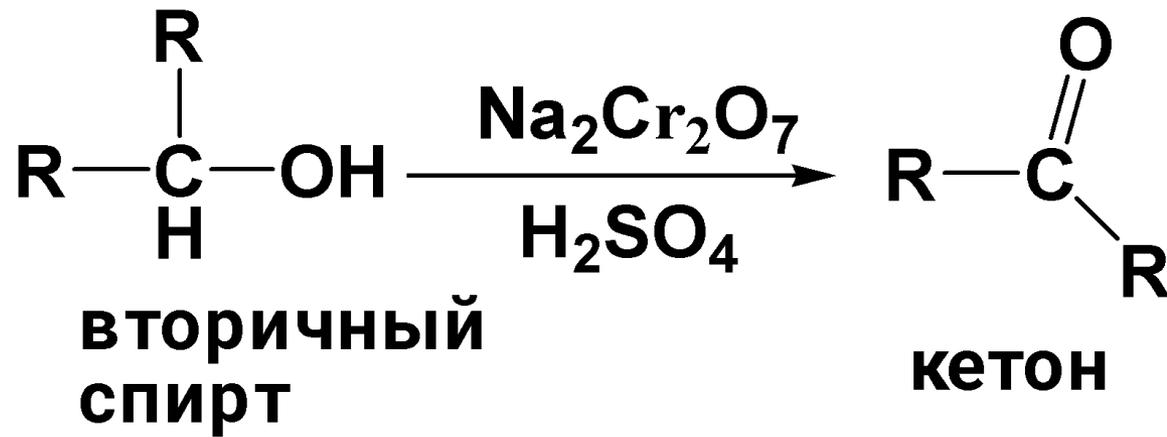
1. Окисление

а) Окисление спиртов

Первичные окисляются в альдегиды



Вторичные – в кетоны

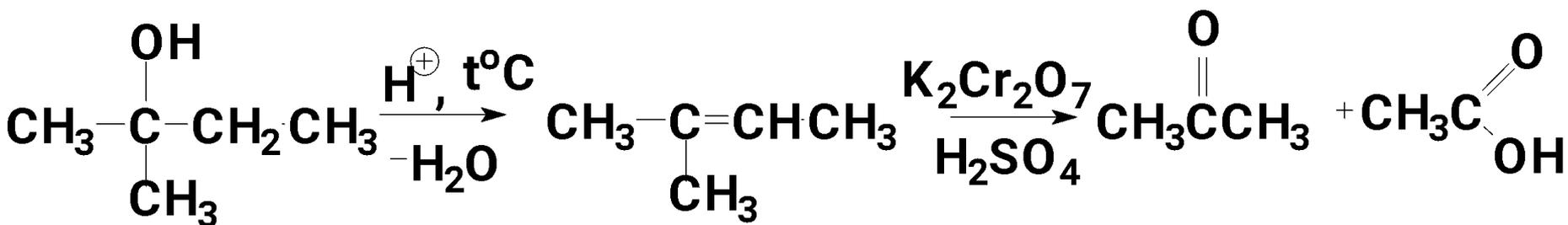


Третичные спирты устойчивы к окислению в щелочной и нейтральной среде.

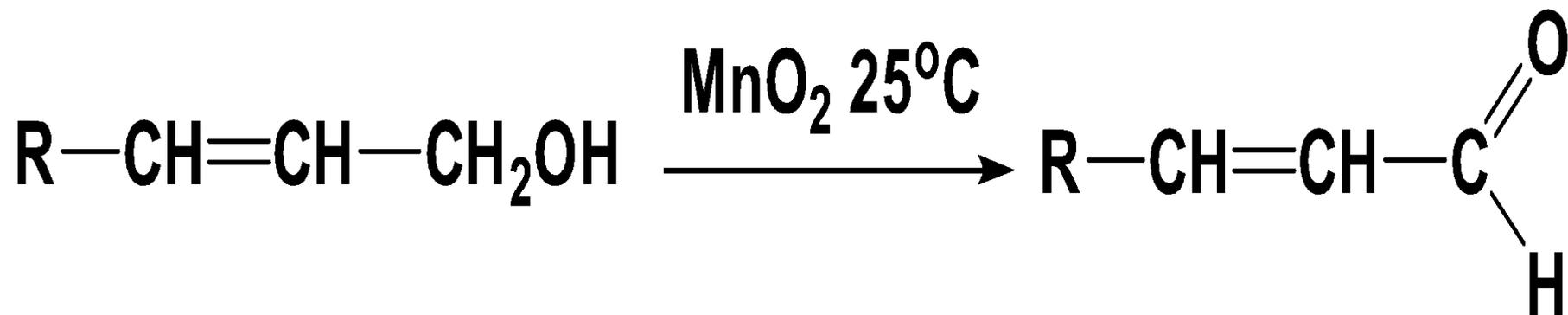
В кислой среде в ж. у. третичные спирты могут быть окислены

(KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

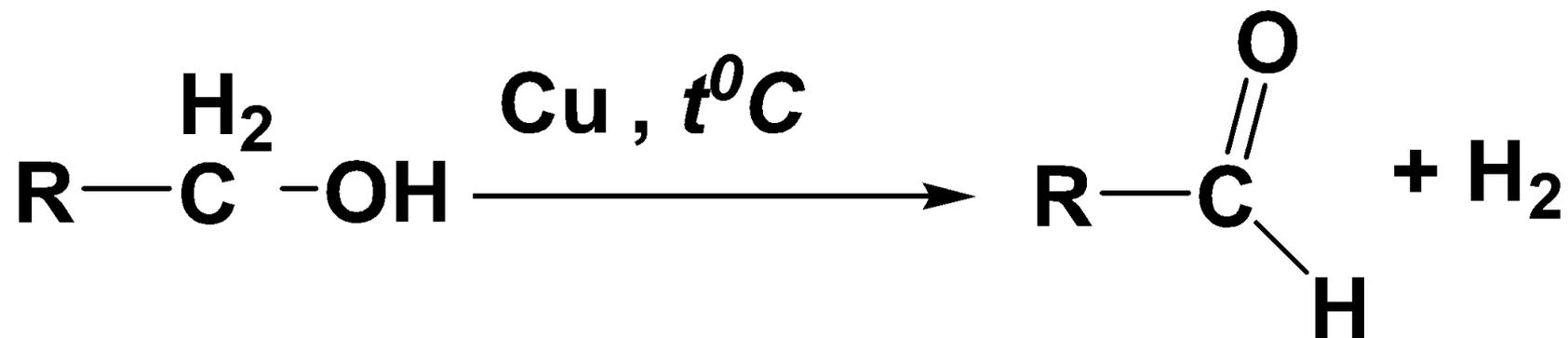
с расщеплением C-C связей.



Мягкое селективное окисление спиртов аллильного типа:



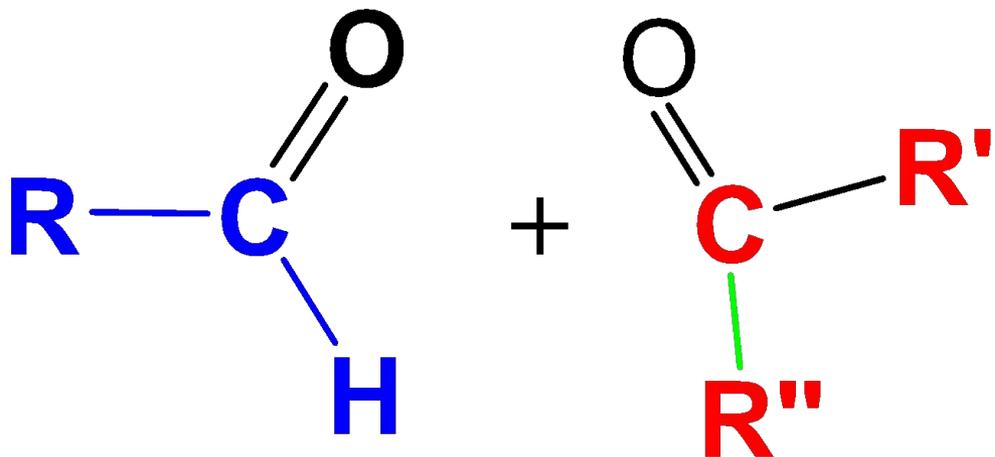
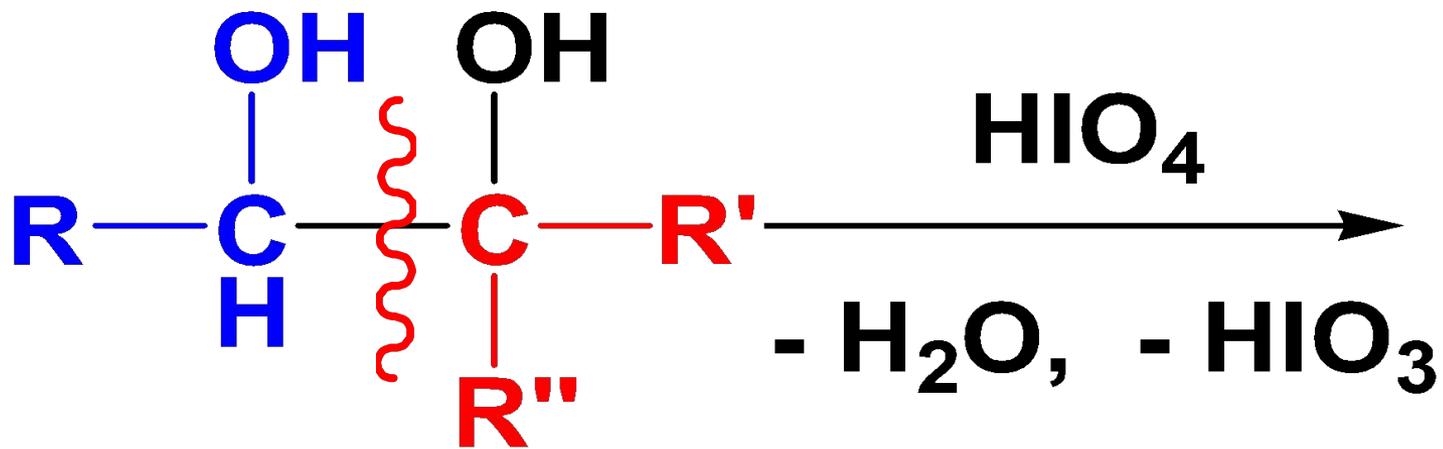
**Альдегиды и кетоны могут быть
получены и в результате
дегидрирования спиртов**



**С увеличением числа ОН-групп
легкость окисления возрастает**

Так, 1,2-диолы (α -гликоли) подвергаются окислению иодной кислотой.

**Реакция используется для установления
строения α -гликолей, т.к. в результате окисления разрывается С-С-связь гликолевой группировки и образуется смесь альдегидов и кетонов.**



б) Окисление фенолов

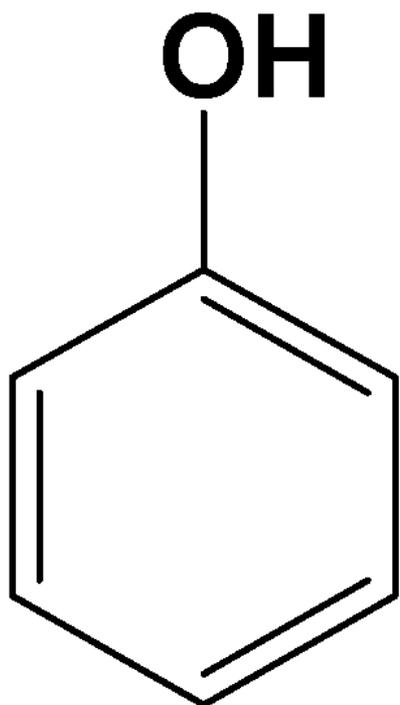
Фенолы сильно подвержены окислению.

Первоначально образуется

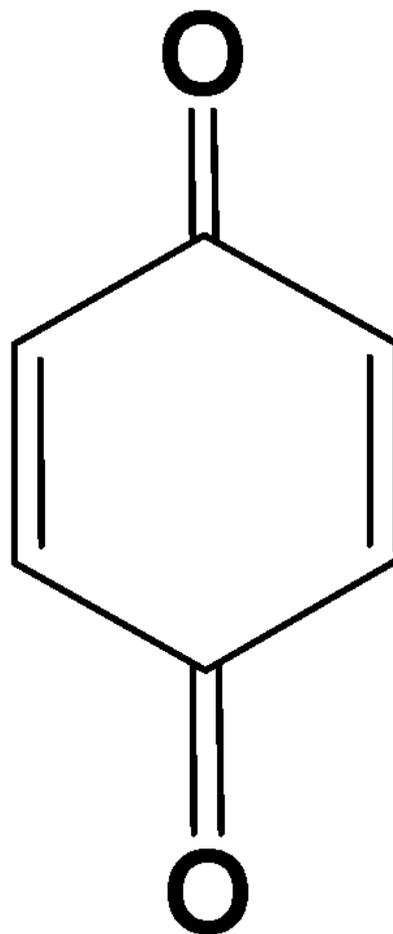
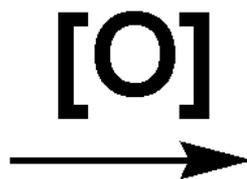
феноксильный радикал.

Продуктами окисления фенолов

являются хиноны.



ф е н о л



1,4-бензохинон

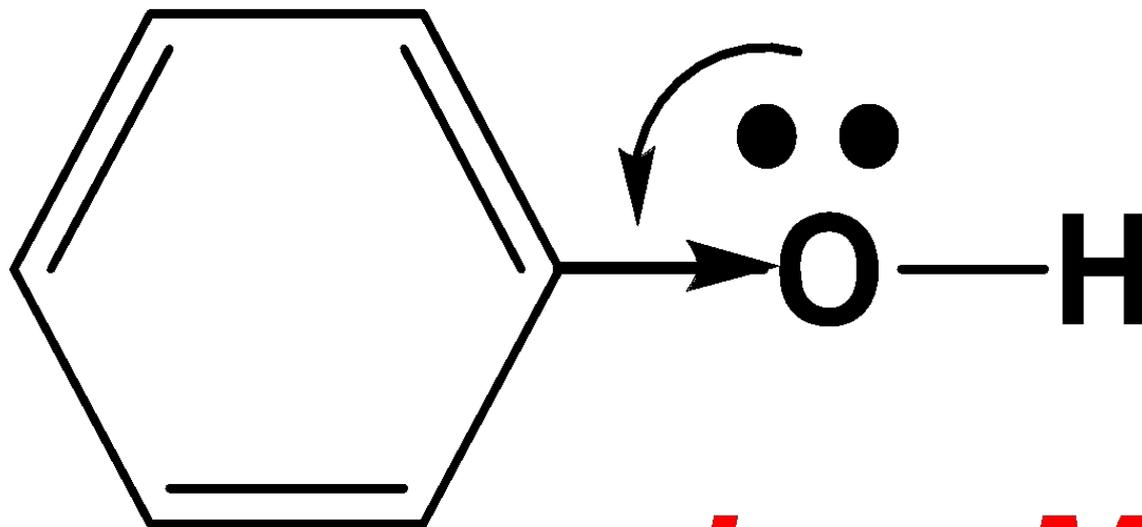
Фенолы, содержащиеся в ароматическом цикле объемные заместители, представляют собой ловушки свободных R и используются в качестве стабилизаторов полимерных материалов, каучуков и т.д.

2. S_E –реакции бензольного кольца фенолов

ОН-группа сильно активирует кольцо фенолов в реакциях S_E благодаря



электронным эффектам

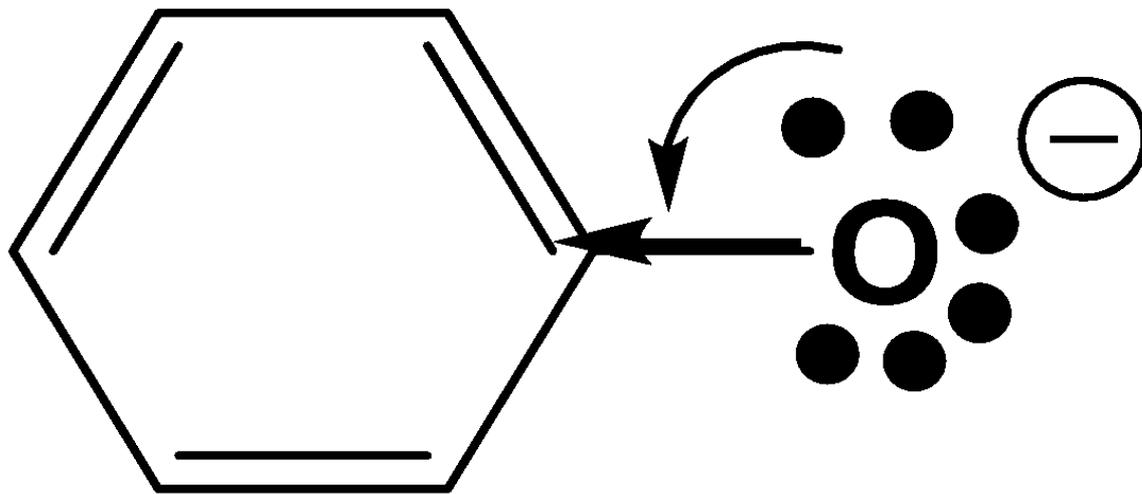


-I < +M,

ЭД

S_E –р-ции идут в **о- и **п-**положения**

В щелочной среде активность фенолов в S_E -реакциях возрастает



+I, +M,
ЭД

Характерны реакции:

- галогенирования;
- нитрования;
- сульфирования;
- ацилирования;
- алкилирования;
- нитрозирования;
- азосочетания;
- формилирования;
- гидроксиметилирования;
- карбоксилирования и др.

а) Галогенирование

Протекает очень легко и **не требует катализатора**.

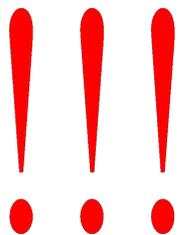
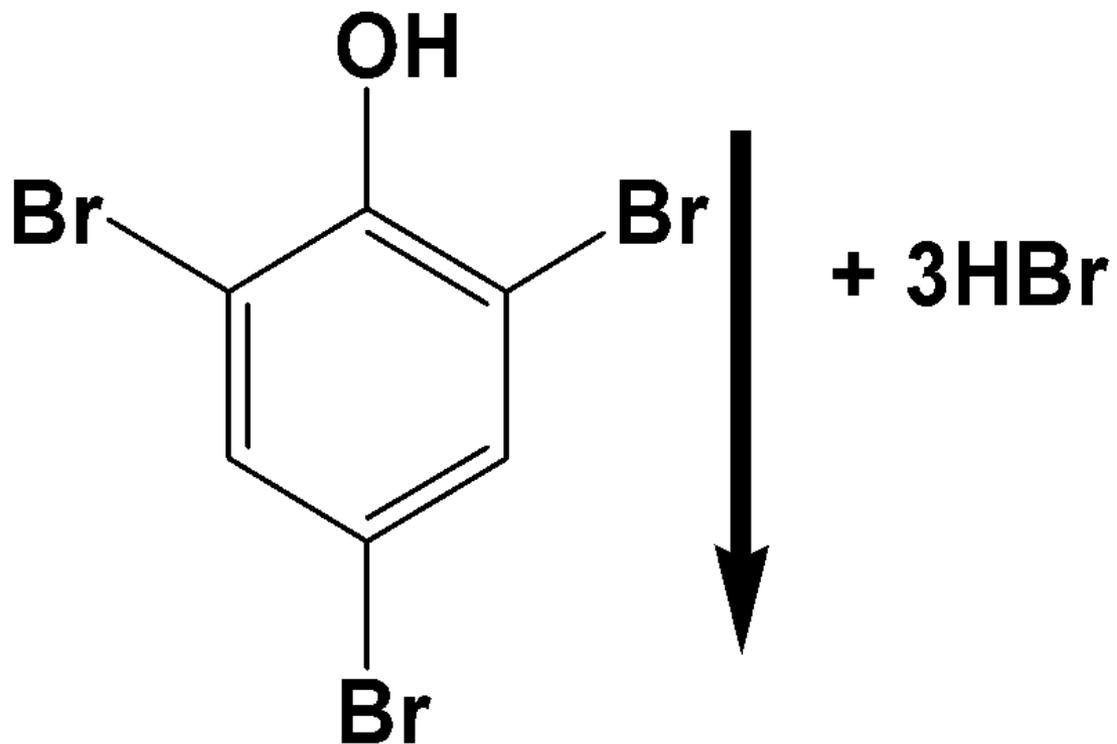
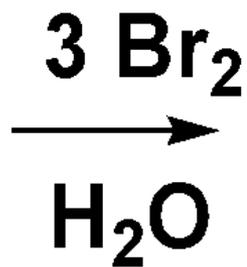
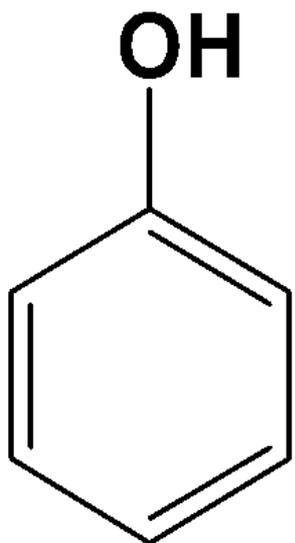
Бромирование фенола в **ВОДНЫХ**

р-рах дает белый осадок 2,4,6-трибромфенола.

Другие фенолы также легко реагируют с бромной водой, приводя к

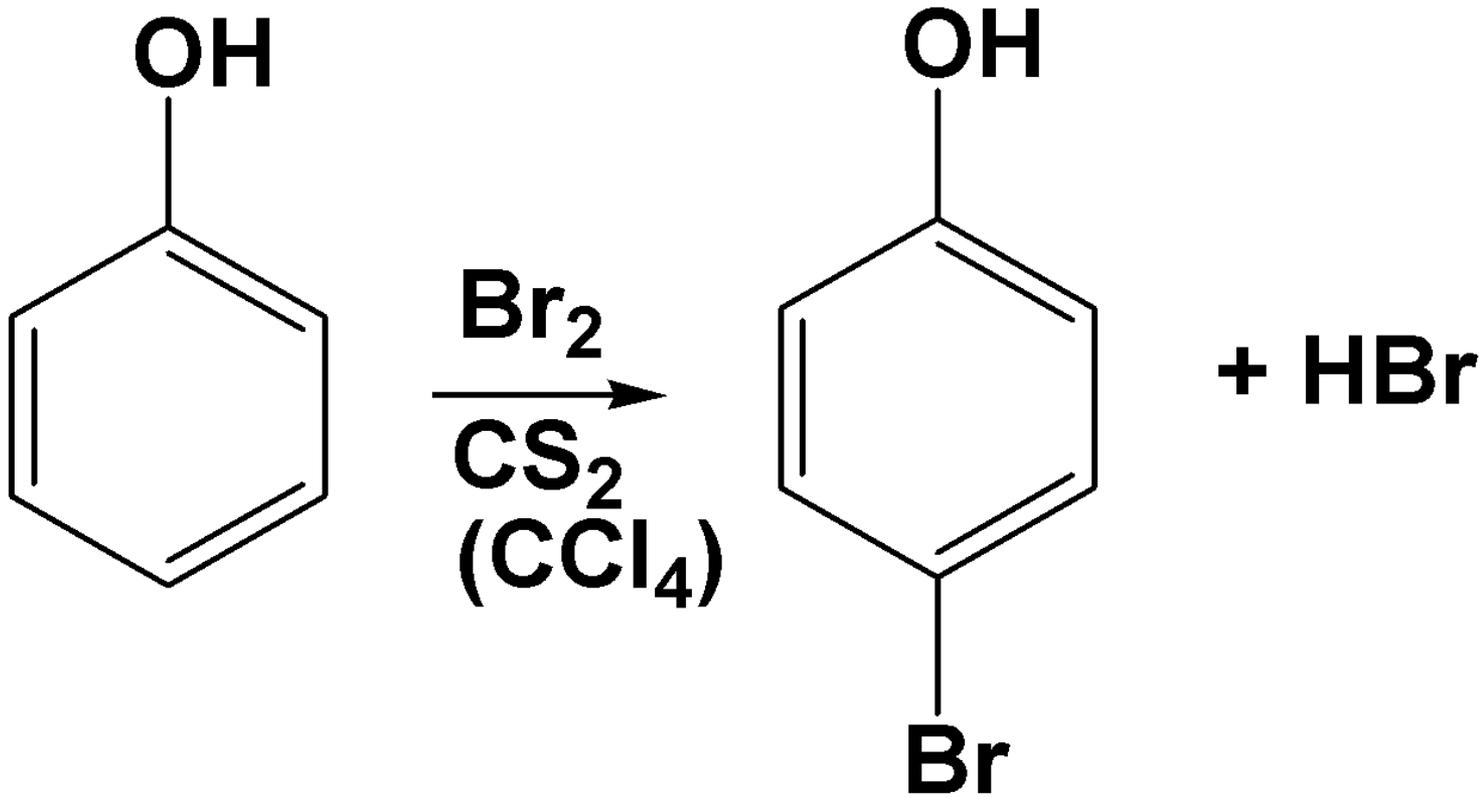
обесцвечиванию р-ра брома

(качественная реакция на фенолы)



2,4,6-трибромфенол

Для того, чтобы получить
монобромзамещенный фенол применяют
следующие условия

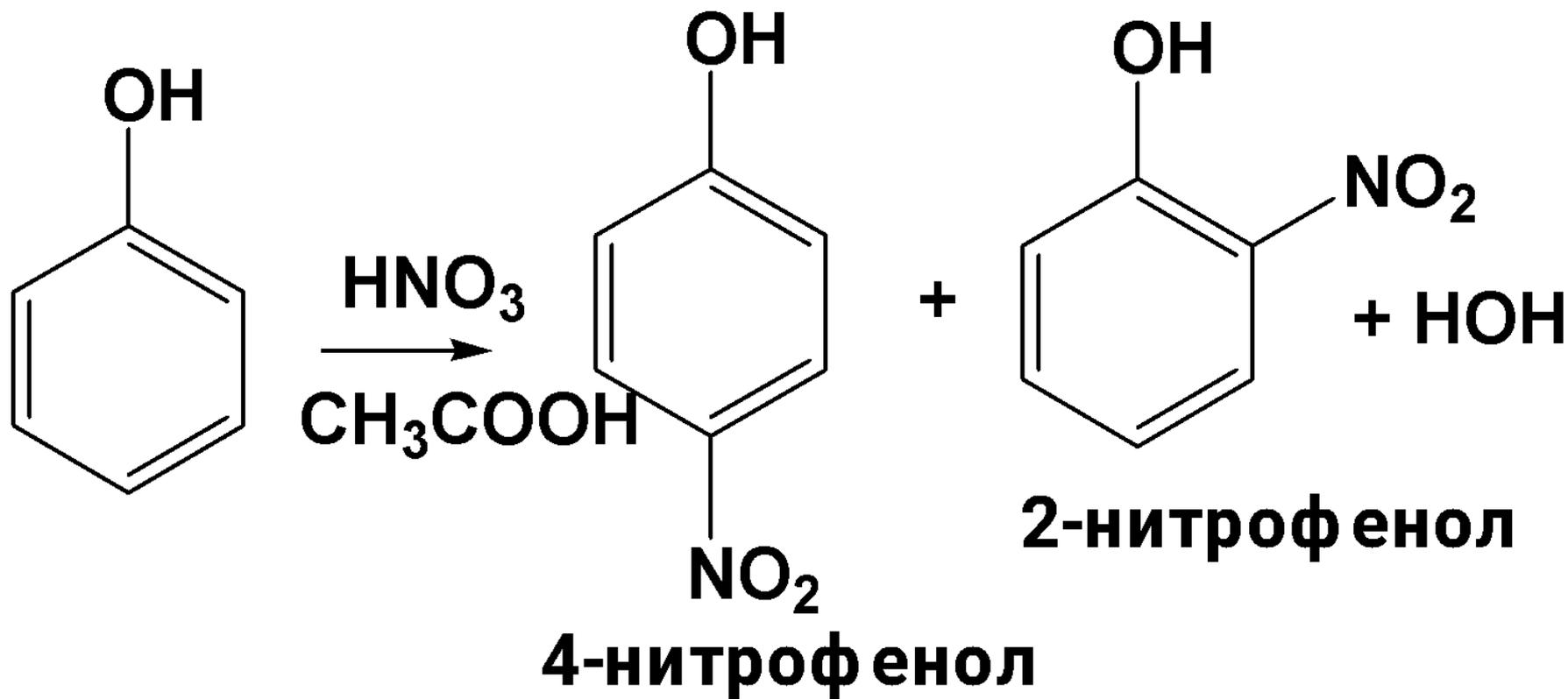


4-бромфенол

б) Нитрование

Протекает легко.

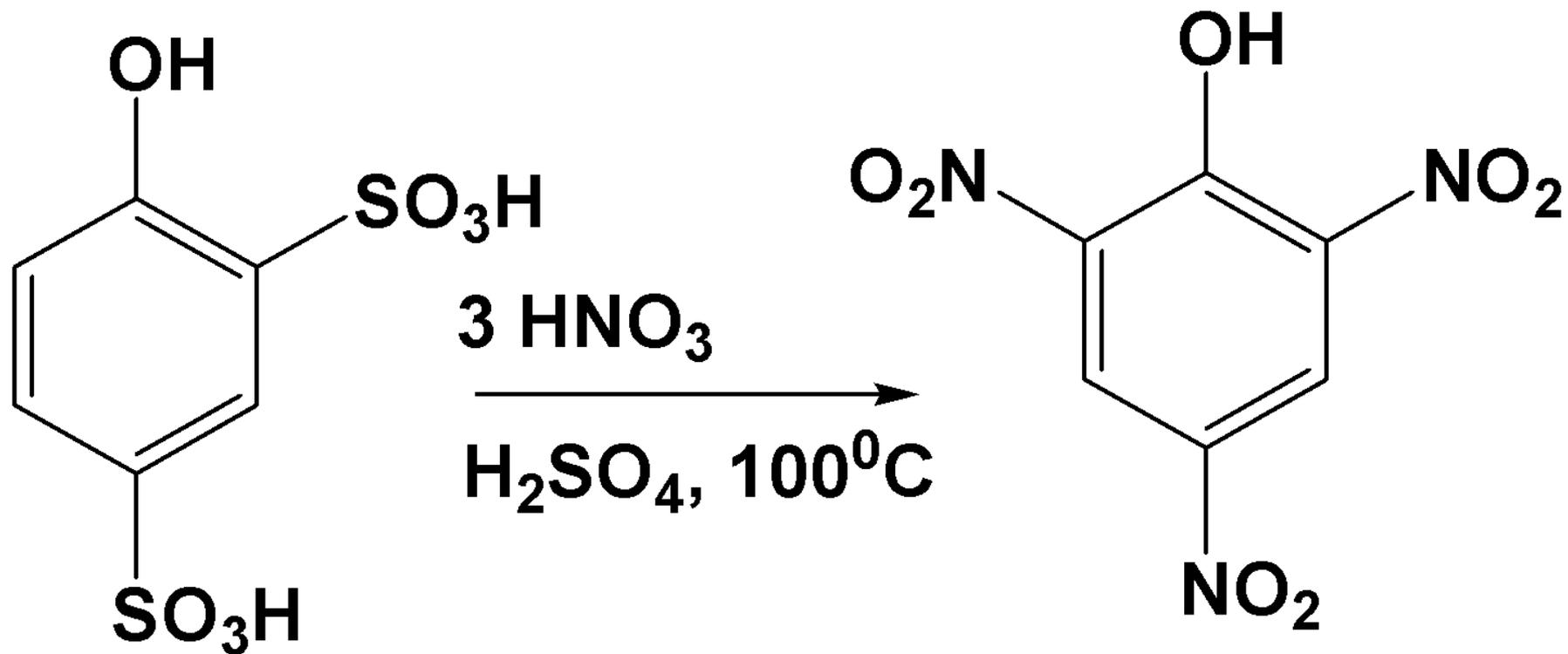
Не требуется H_2SO_4 . Для нитрования применяют либо разб. ($\sim 20\%$) водный р-р HNO_3 либо р-р HNO_3 в уксусной к-те при комнатной т-ре.



Конечным продуктом нитрования фенола является 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота).

Однако прямым нитрованием фенола её не получают, т.к. нитрование фенола осложняется протеканием р-ций окисления и нитрозирования .

Поэтому фенол сначала сульфатируют, что повышает его устойчивость к окислению и S_E -реакциям. Затем осуществляют нитрование с одновременным замещением сульфогрупп

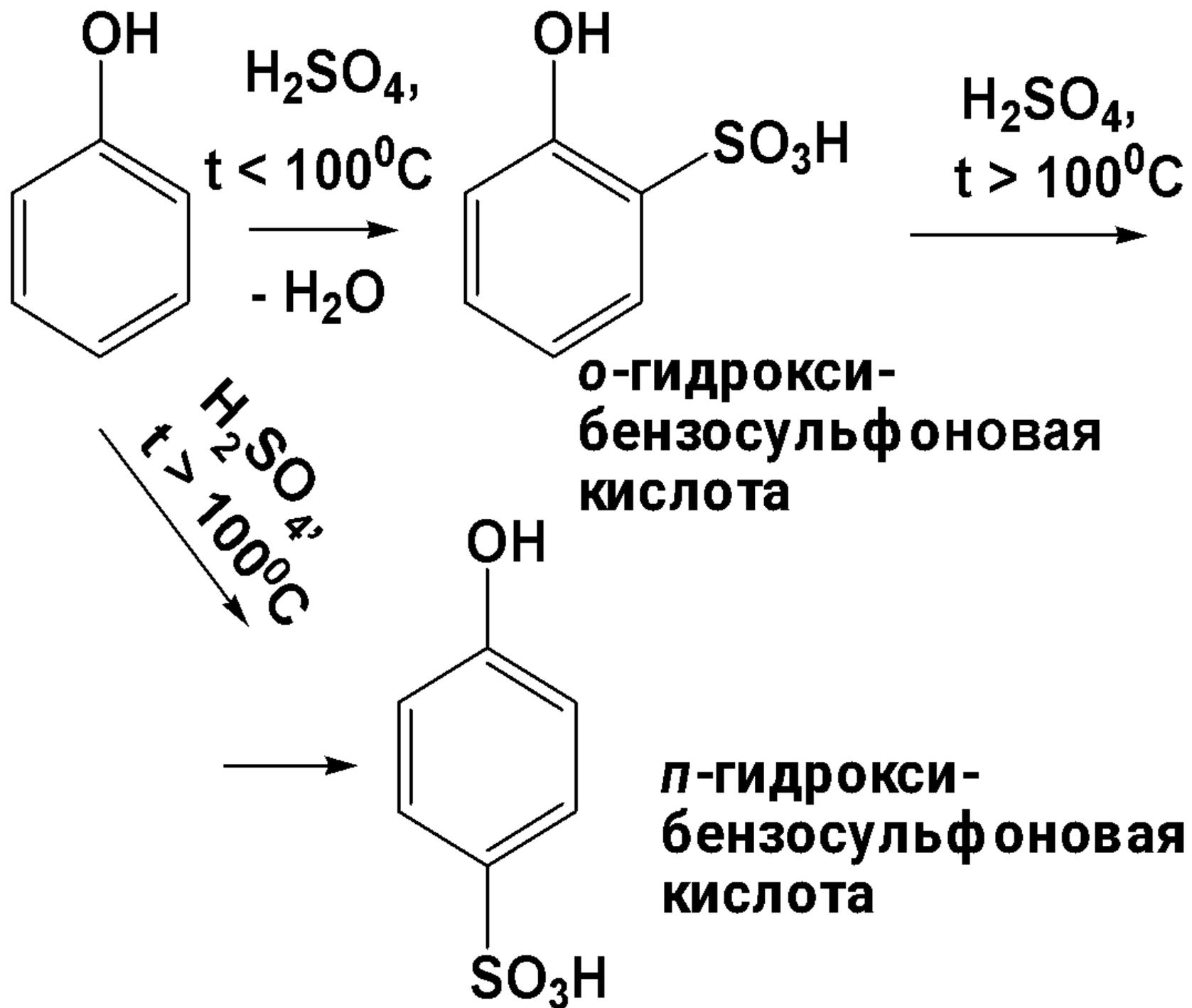


2,4,6- тринитроф енол

в) Сульфирование

Приводит к образованию о- и п-фенолсульфоновых кислот.

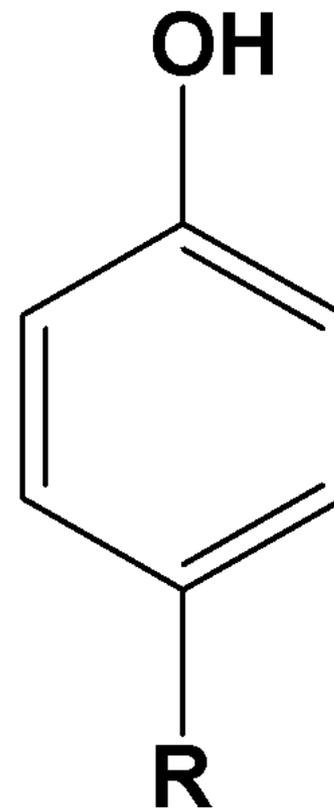
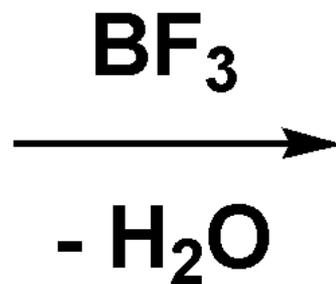
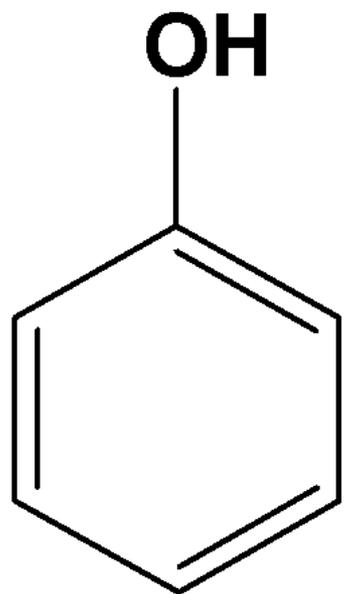
Соотношение изомеров определяется температурой проведения сульфирования фенола



г) Алкилирование фенолов

Для проведения р-ции

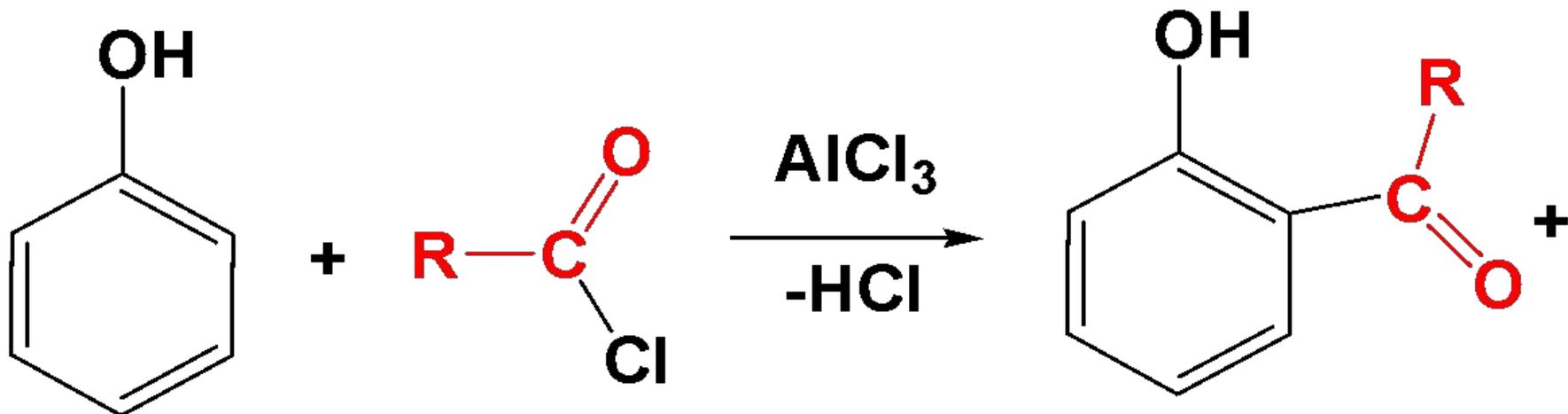
по бензольному кольцу в качестве алкилирующих средств используются **спирты или алкены** в присутствии катализаторов – H_2SO_4 , H_3PO_4 или BF_3 .



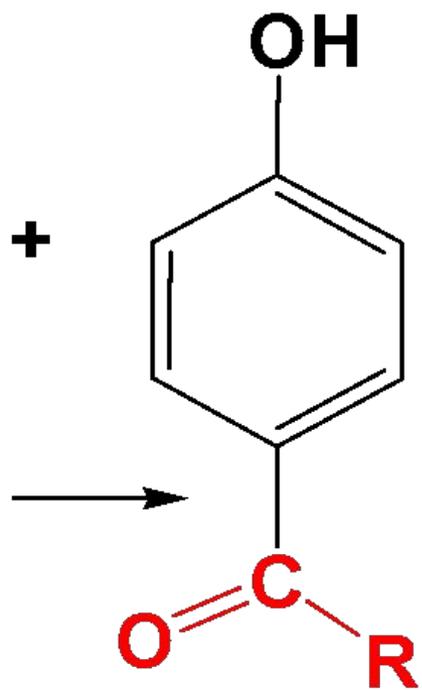
алкифенол

д) Ацилирование (по ароматическому кольцу)

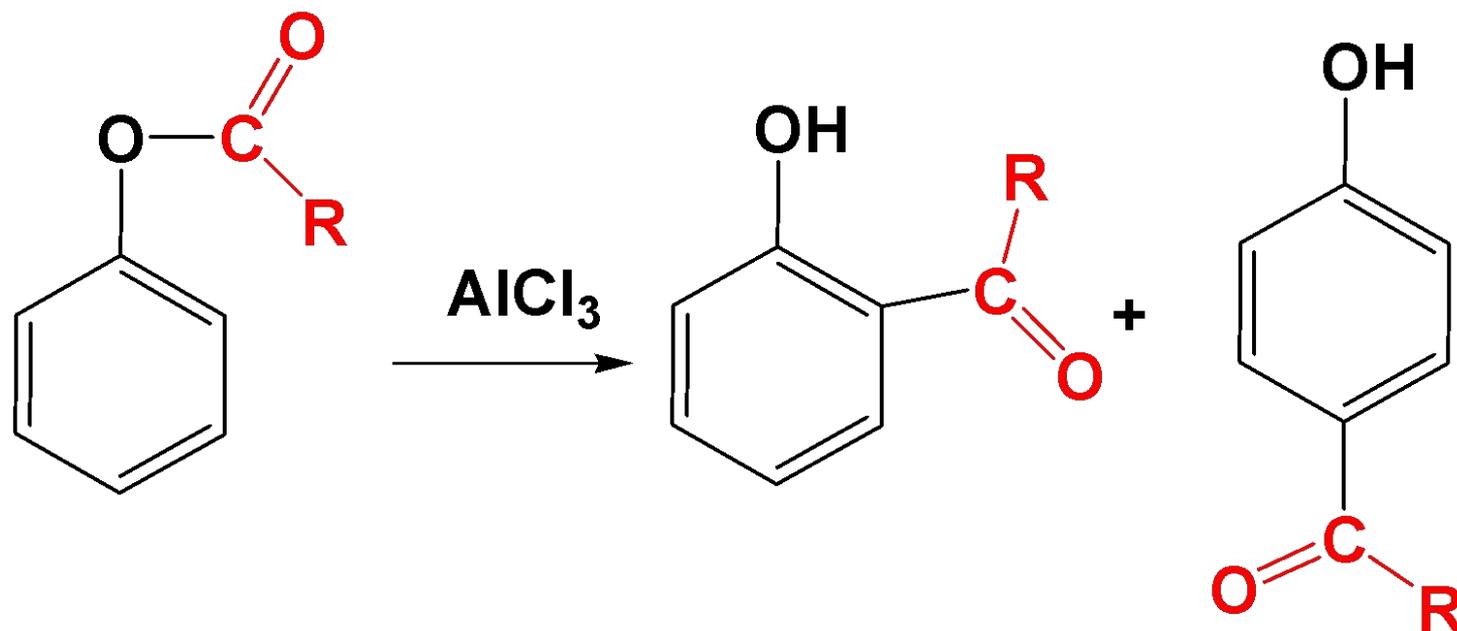
Взаимодействие фенолов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса приводит к получению о- и п- ацильных производных фенолов.



**алкил-2-гидрокси-
фенилкетон**

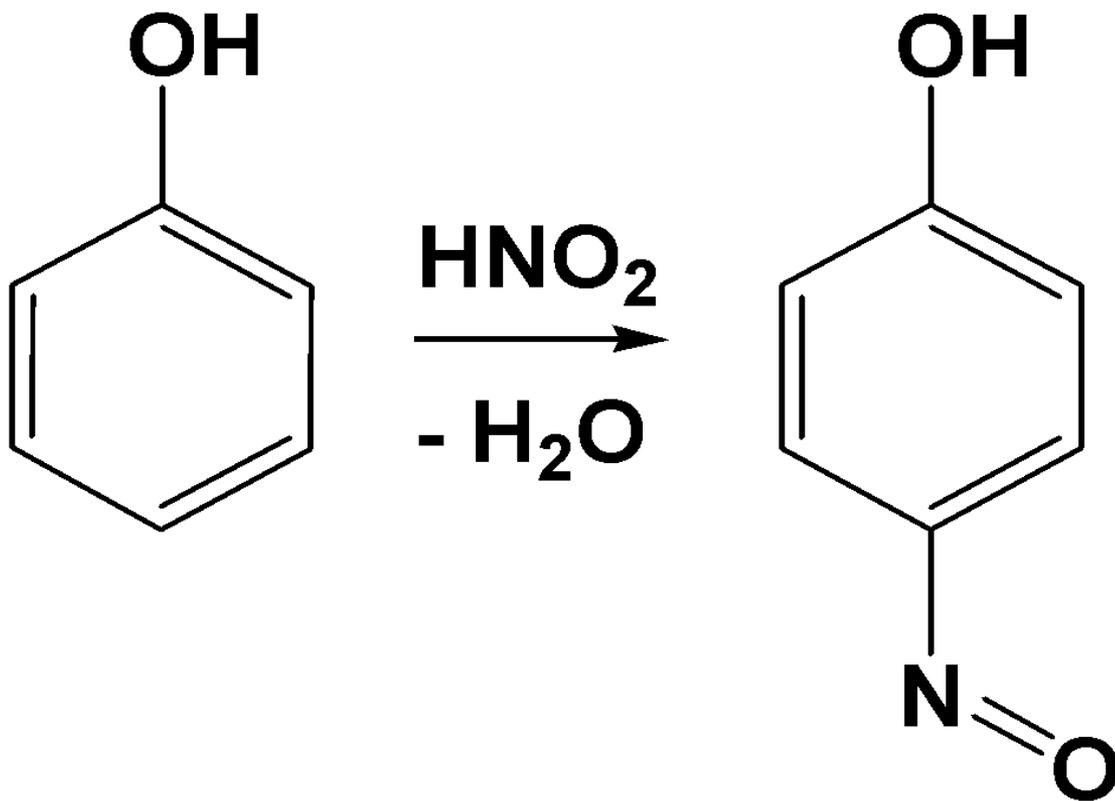


О-Замещенные ацильные производные фенолов способны в присутствии AlCl_3 перегруппировываться в о- и л-ацилфенолы (перегруппировка Фриса)



е) Нитрозирование

Осуществляют азотистой кислотой HNO_2
(NaNO_2/HX)

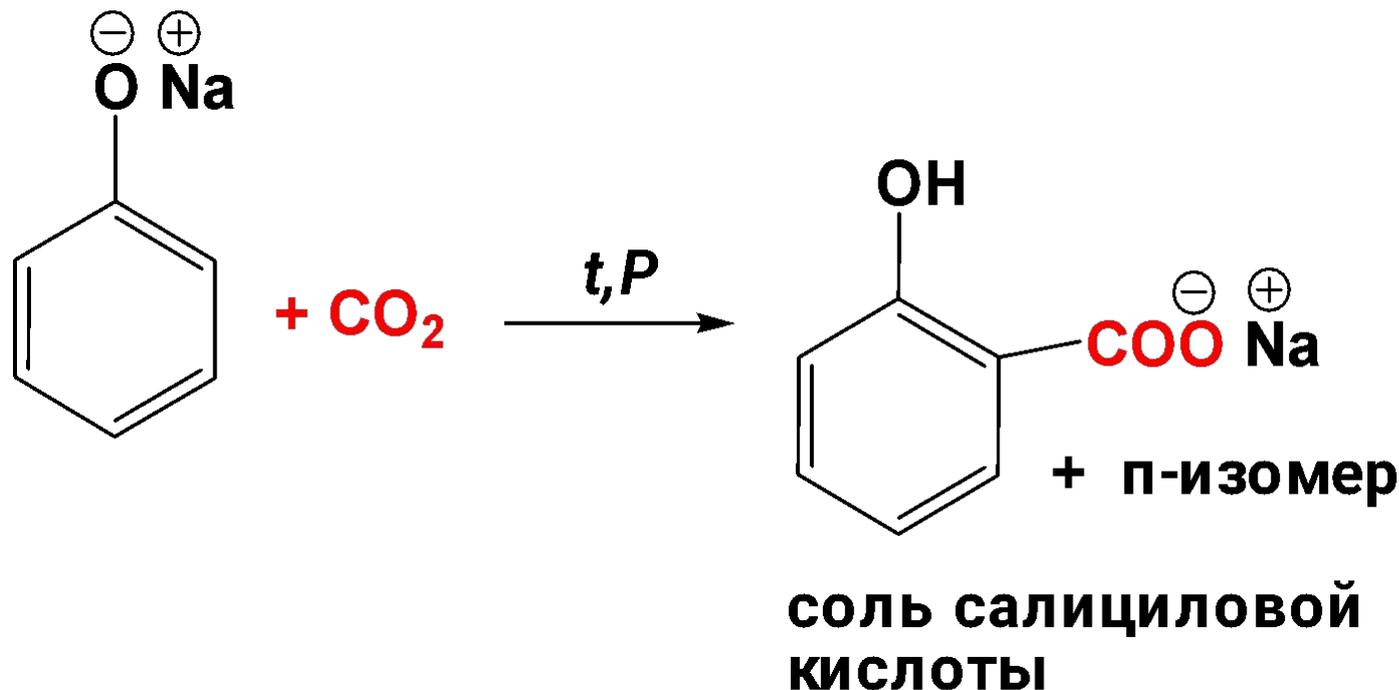


п-нитрозофенол

ж) Карбоксилирование фенолов – реакция Кольбе-Шмидта

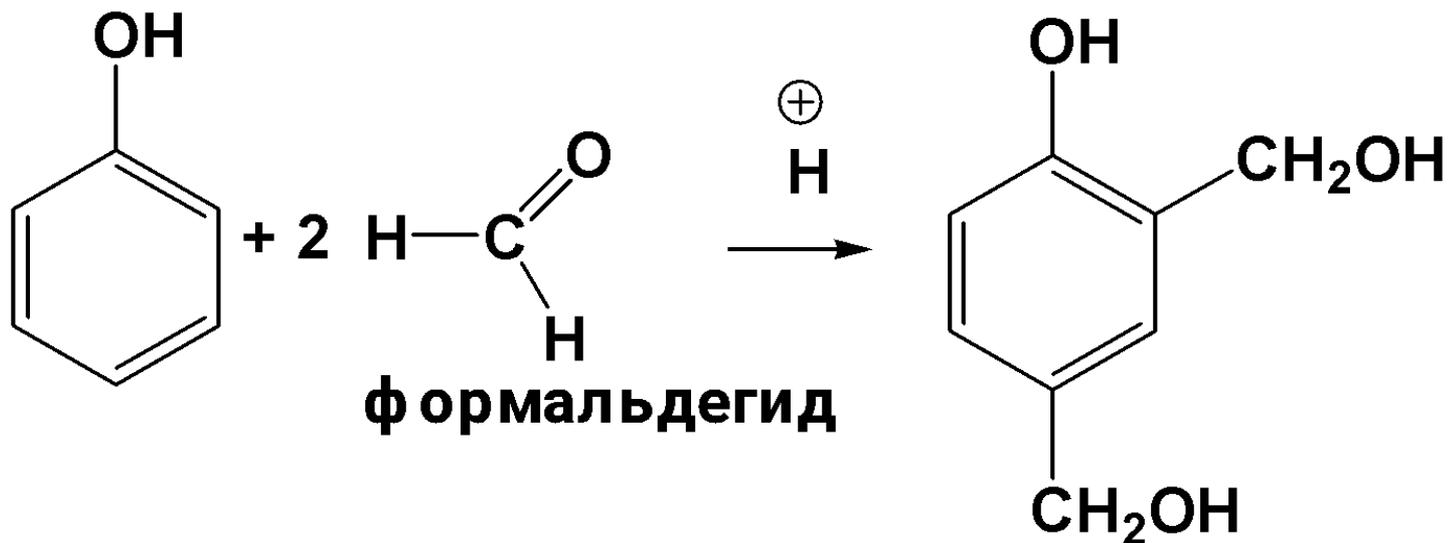
Реакция представляет собой способ получения гидроксизамещенных ароматических к-т.

В р-цию вступают феноляты щелочных металлов



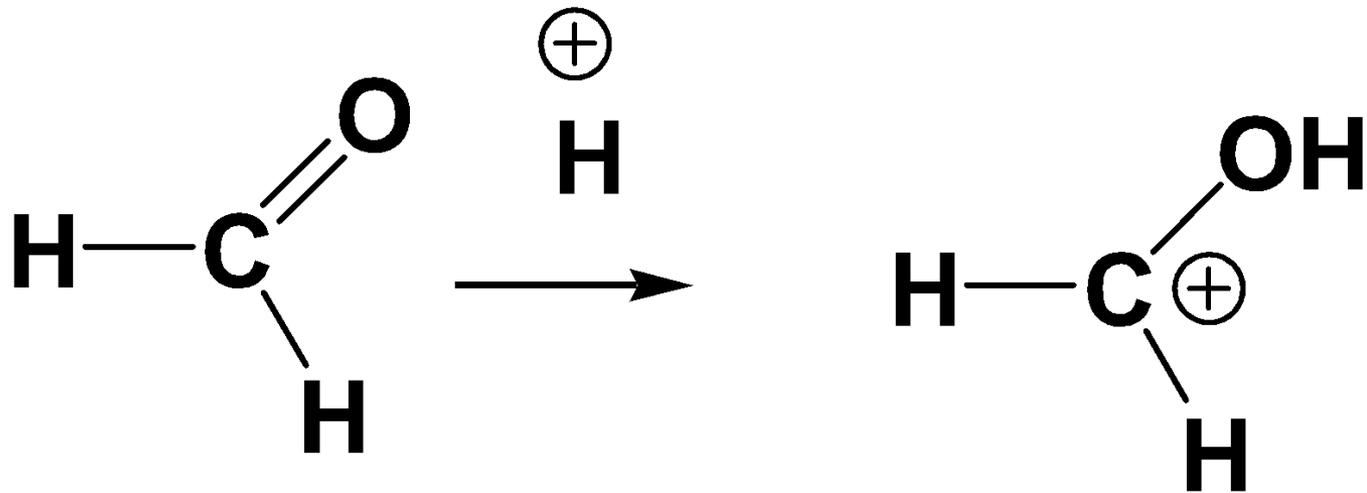
3) Гидроксиметилирование

Осуществляется в кислой или щелочной среде взаимодействием фенолов с альдегидами или кетонами

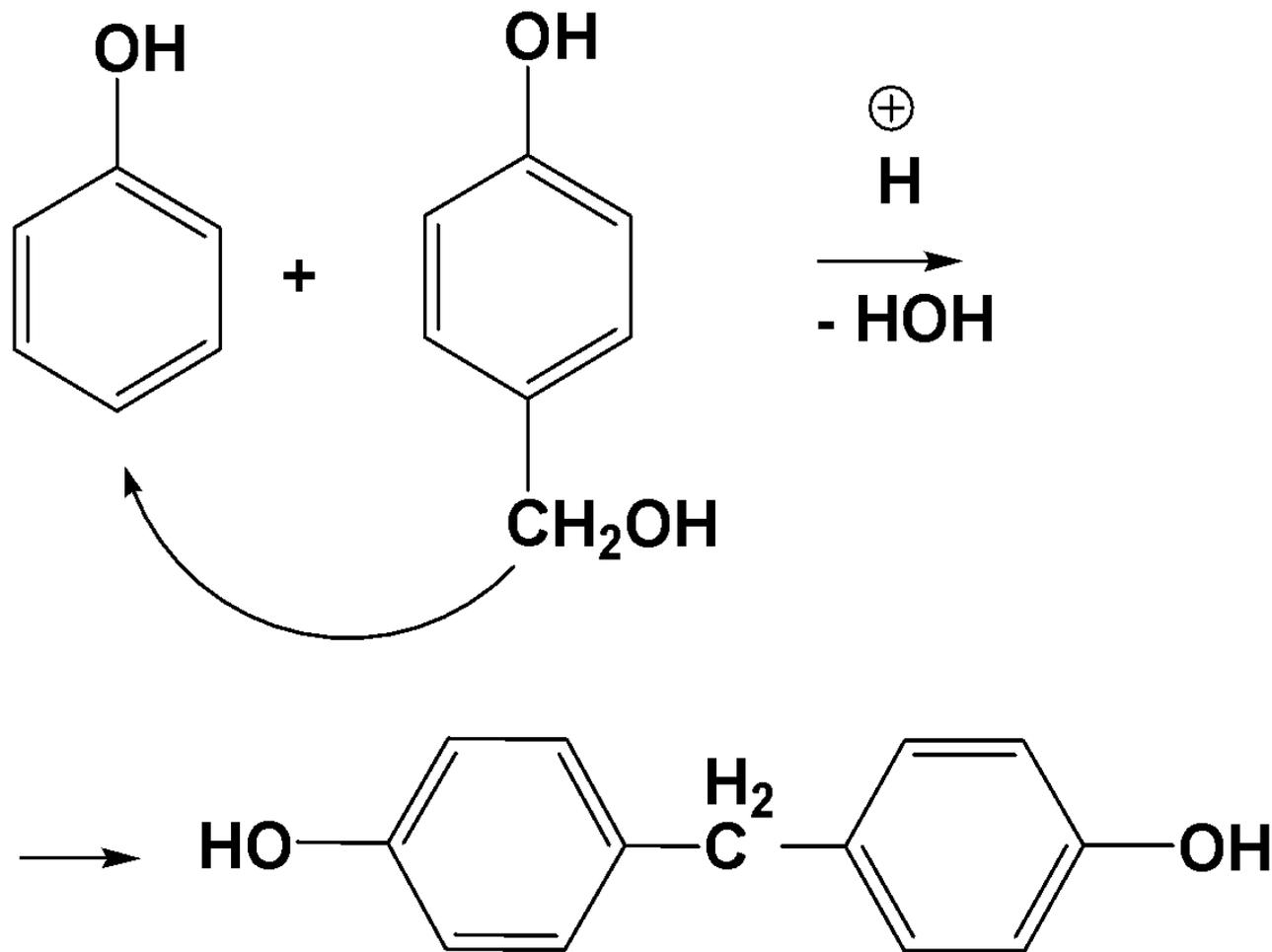


2,4-дигидрокси-
метилфенол

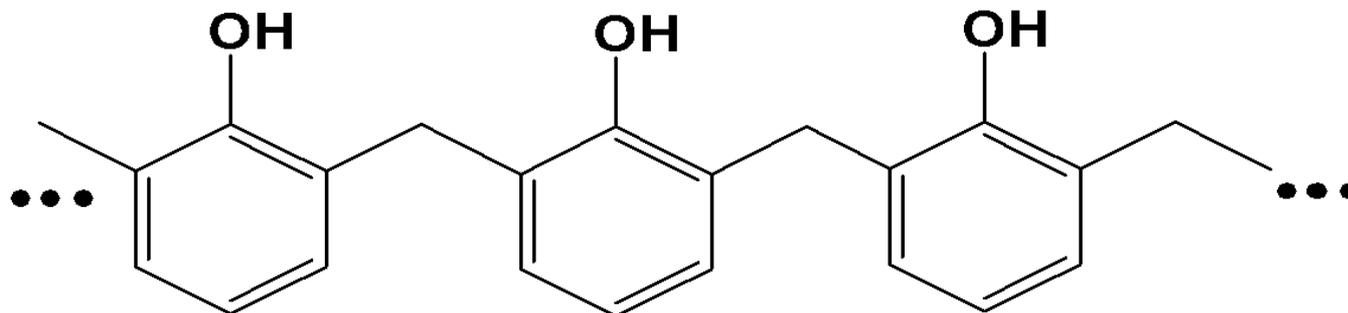
**электрофильной частицей
является гидроксиметилкатион**



Гидроксиметилфенолы сами могут выступать в качестве алкилирующих агентов, что приводит к конденсации молекул фенола и гидроксиметилфенола

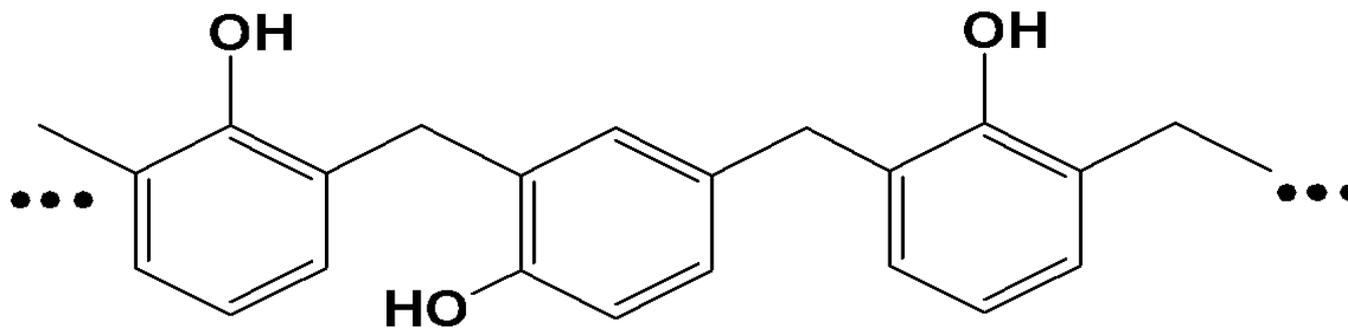


В более жестких условиях фенол и формальдегид образуют фенолоформальдегидные смолы



новолак

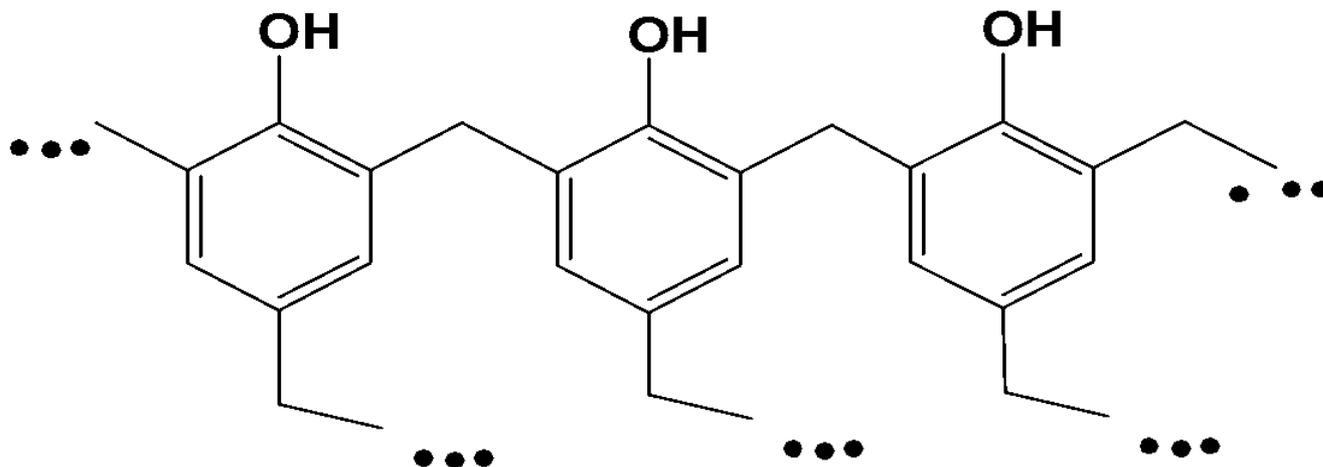
регулярная цепь



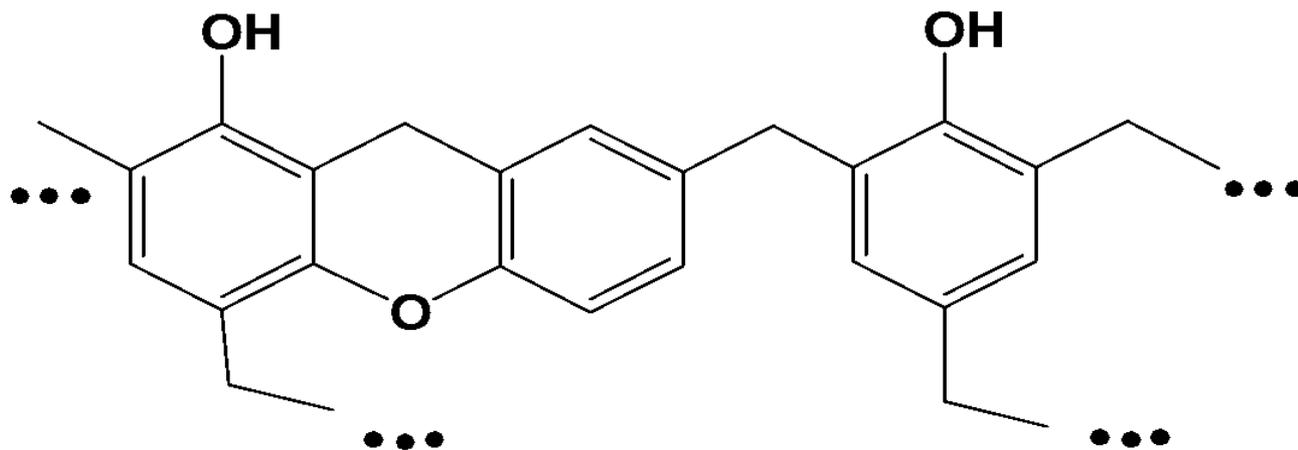
резол и др.

нерегулярная цепь

При отверждении смолы происходит образование дополнительных сшивок между ароматическими фрагментами и образуется сетчатый полимер, имеющий пространственно-сшитую форму

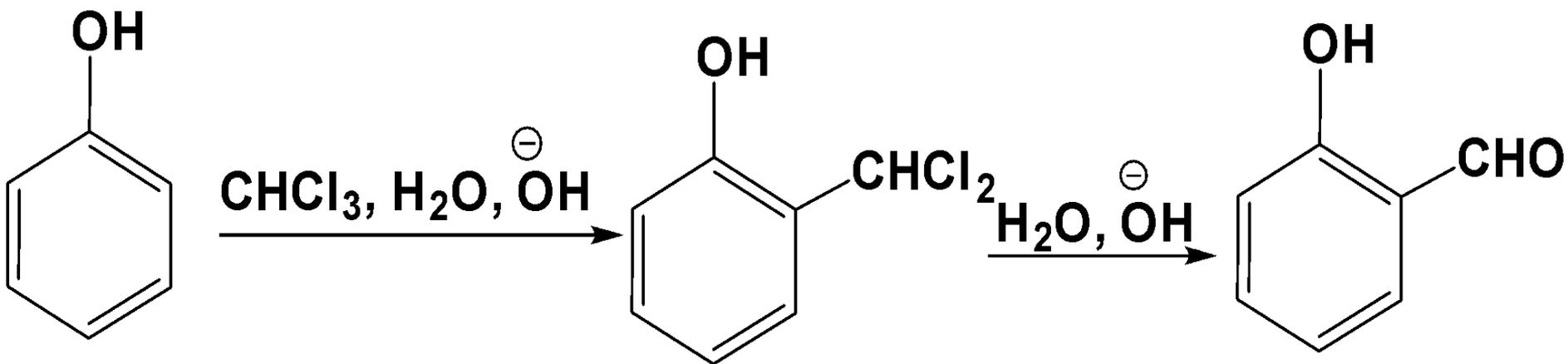


резит



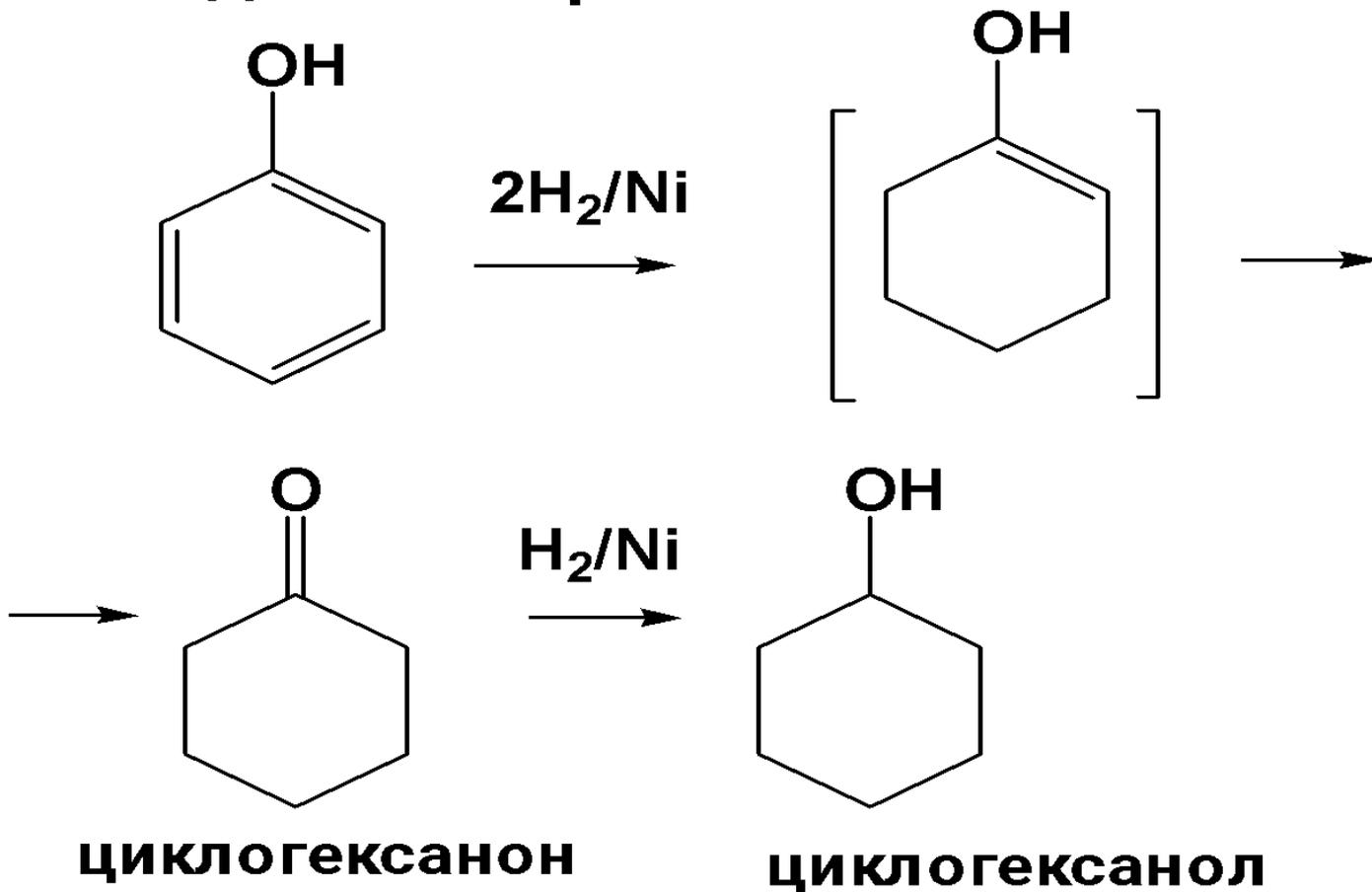
и) Формилирование (p-ция Реймера-Тимана)

Осуществляется при обработке фенола хлороформом в щелочной среде. Вначале в результате электрофильного замещения образуется 2-гидроксипбензилиденхлорид, который затем гидролизуется с образованием альдегида.



Гидрирование фенола

Осуществляется водородом в присутствии катализаторов. Широко используется для получения циклогексанона, идущего на производство капрона



Важнейшие представители спиртов и фенолов

Метанол - древесный спирт –
Растворитель, в орг. синтезе

Этанол – древнейший м-д получения –
сбраживание сахаров.

Использование – растворитель, для
изготовления косметических продуктов,
медикаментов, в синтезе бутадиена и т.д.

Аллиловый спирт - в пр-ве глицерина

Бензиловый спирт – в парфюмерии и лакокрасочной пром-сти.

Циклогексанол - растворитель, - в пр-ве адипиновой к-ты, циклогексанола, ϵ -капролактама.

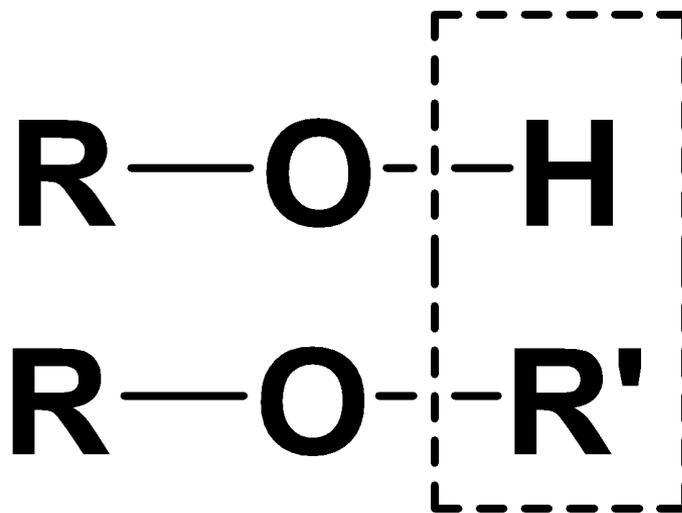
**Этиленгликоль —→ диэтиленгликоль,
диоксан, простые эфиры, целлофан,
полиуретаны.**

**Глицерин — в пр-ве взрывчатых в-в,
алкидных смол, полиуретанов,
акролеина, в косметической пром-ти.**

**Фенол- Медпрепараты, мощные
средства, стабилизаторы.**

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Их можно рассматривать, как производные спиртов, у которых Н-атом ОН-группы замещен на углеводородный радикал



Номенклатура

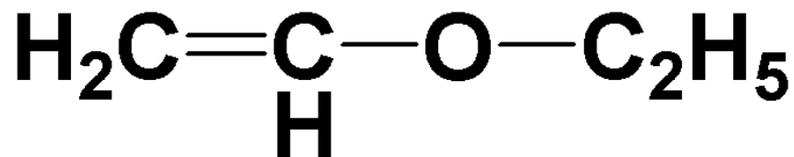
- Названия низших простых эфиров образуют из названия радикалов.



диэтиловый эфир (симметричный)



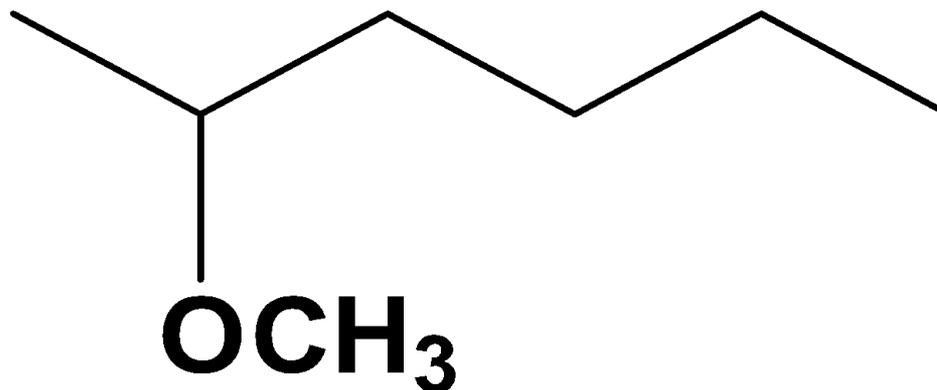
метилэтиловый эфир



винилэтиловый эфир

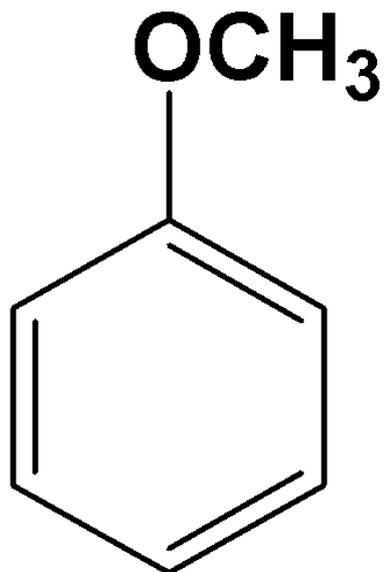
несимметричные

По номенклатуре ИЮПАК называют как
алкоксиалканы

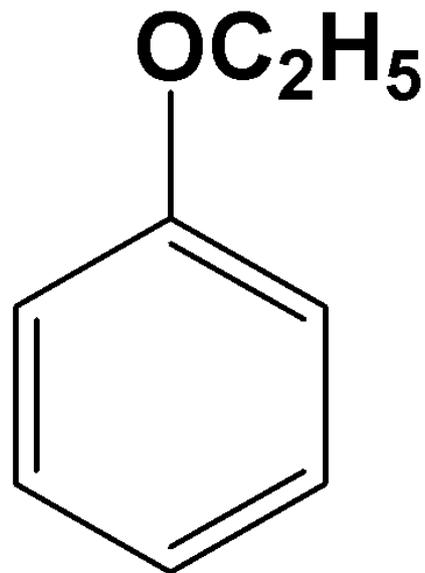


2-метоксигексан

Используют и тривиальные названия



метоксибензол
(анизол)



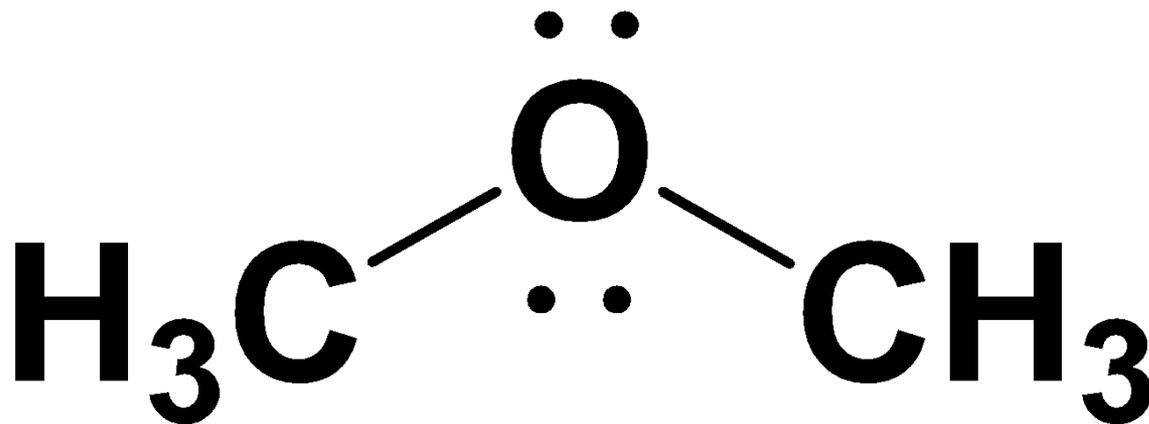
этоксибензол
(фенетол)

Способы получения

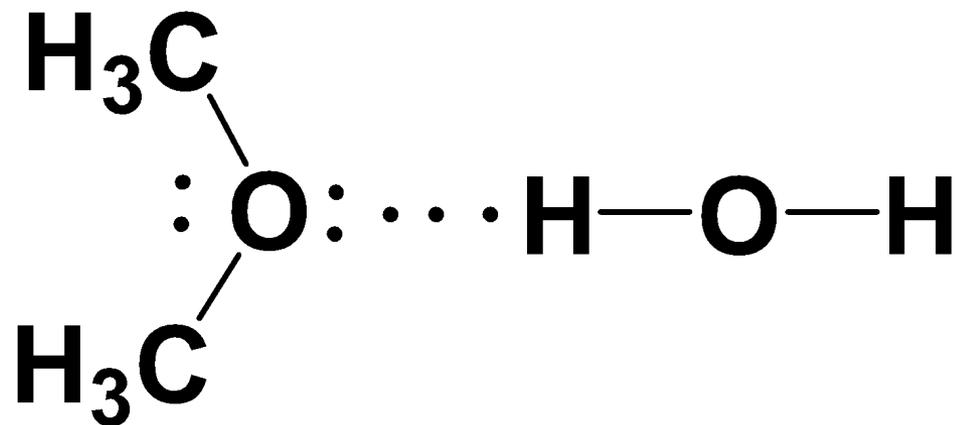
- 1). Синтез Вильямсона.
- 2) Алкилалкиловые – р-цией межмолекулярной дегидратации.
- 3) Виниловые – присоединением спиртов к алкинам.

Строение и физические свойства

- Пространственное строение подобно строению спиртов и воды. На О-атоме имеются 2 неподеленные е-пары.



Ткип. меньше, чем Ткип соответствующих спиртов, т.к. не образуют межмолекулярные водородные связи. Низшие эфиры обладают небольшой растворимостью в воде, т.к. образуют с молекулами воды Н- связи.

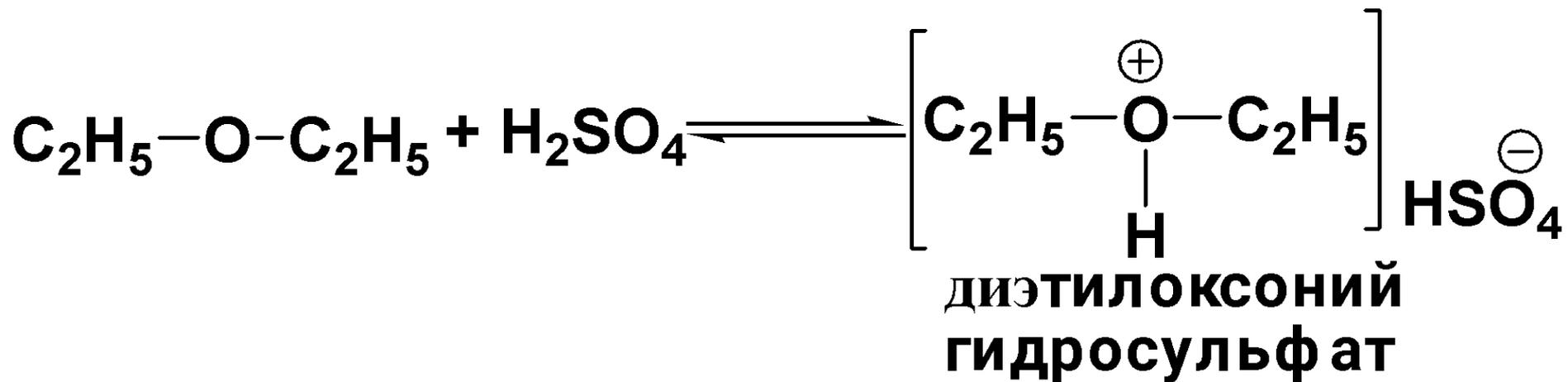


Химические свойства

Простые эфиры довольно инертны. Простая эфирная связь устойчива к действию оснований, окислителей, разбавленных кислот.

1) Благодаря наличию электронной пары на O-атоме обладают основностью. Основания слабые – образуют соли только с сильными кислотами в отсутствие воды.

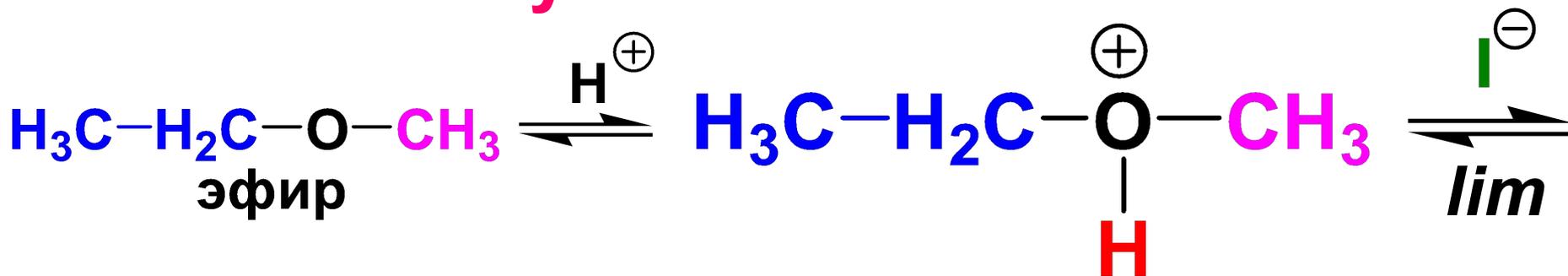
Арилариловые эфиры оксониевых солей не образуют.

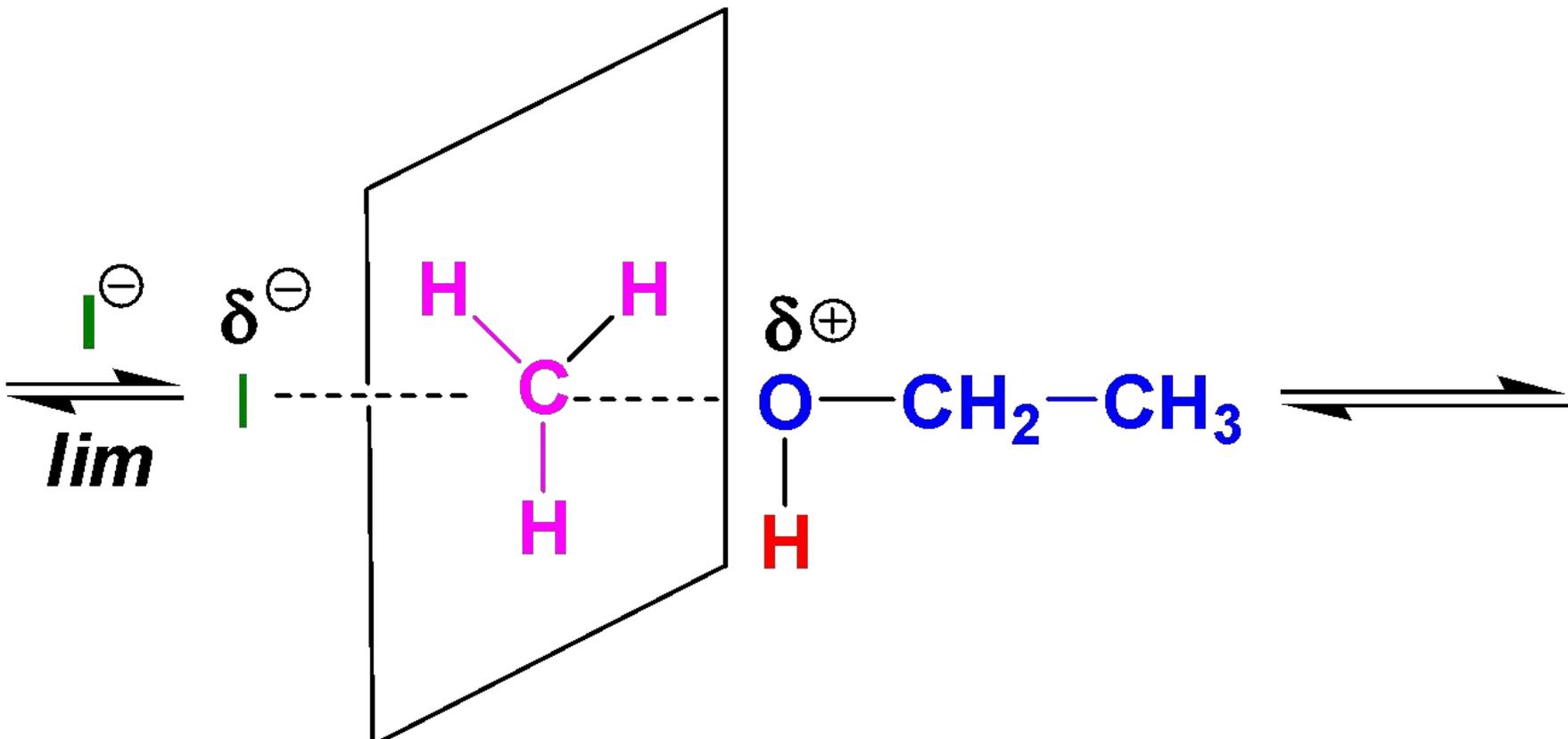


При этом наблюдается **растворение эфира**, при добавлении воды происходит гидролиз оксониевой соли с образованием исходных соединений и наблюдается **расслоение**.

- Механизм реакции S_N1 или S_N2 после предварительного протонирования (подобно спиртам). Протонирование приводит к увеличению полярности связи С-О и превращению невыгодной уходящей группы алкоксианиона в более выгодную уходящую группу молекулу спирта.
- **Направление и механизм расщепления простой эфирной связи зависит от строения радикалов.**

- Расщепление эфиров, содержащих первичные и вторичные алкильные радикалы, протекает по S_N2 -механизму.

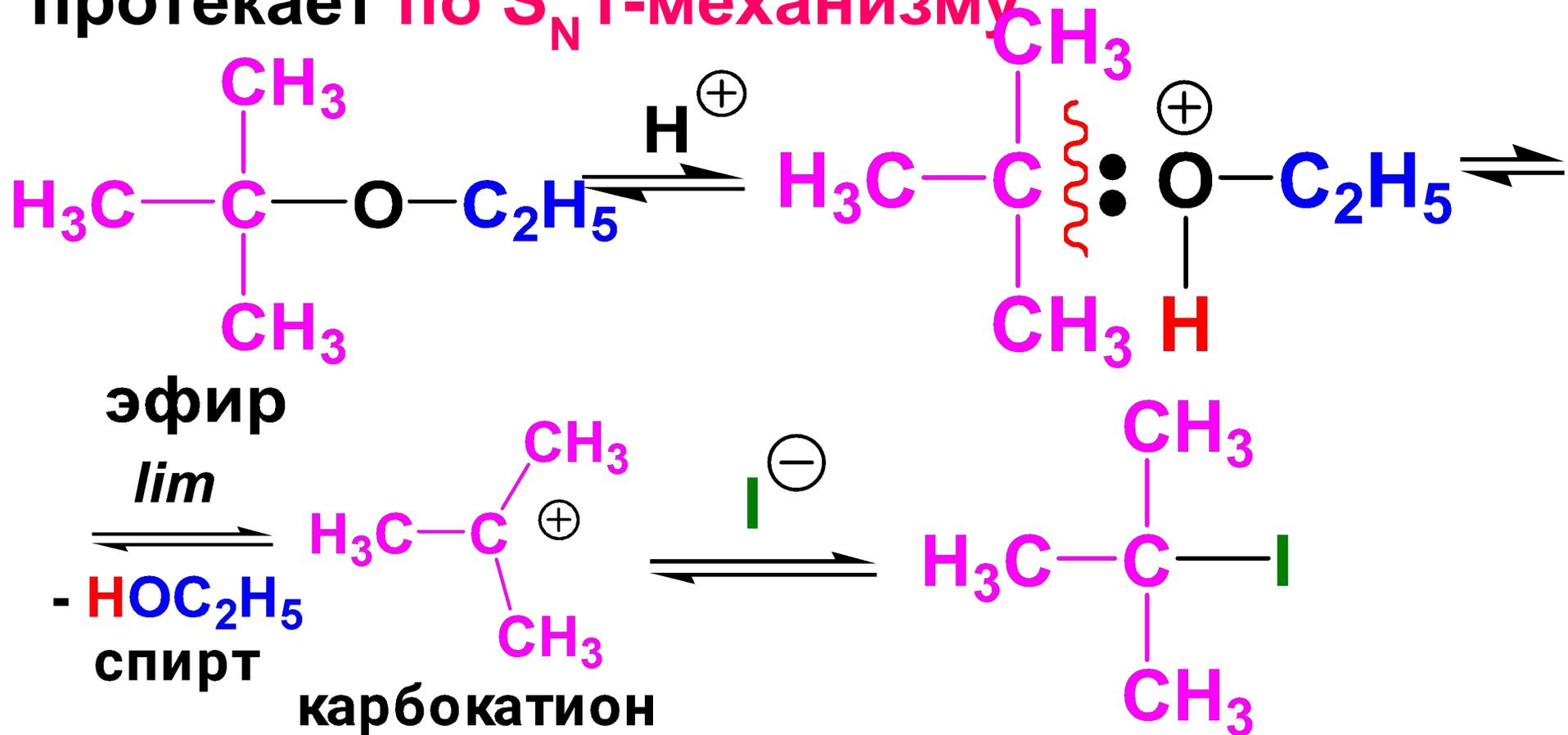




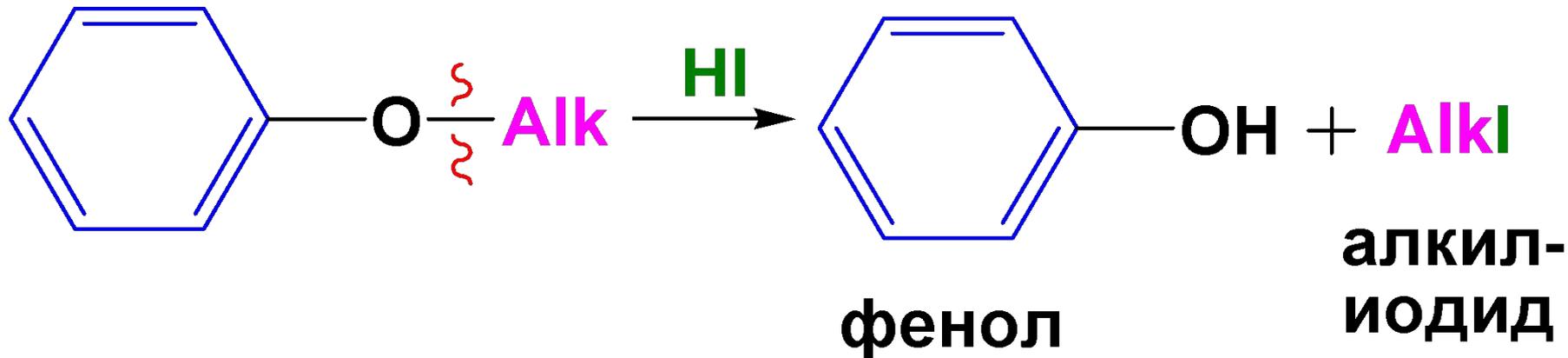
переходное
состояние



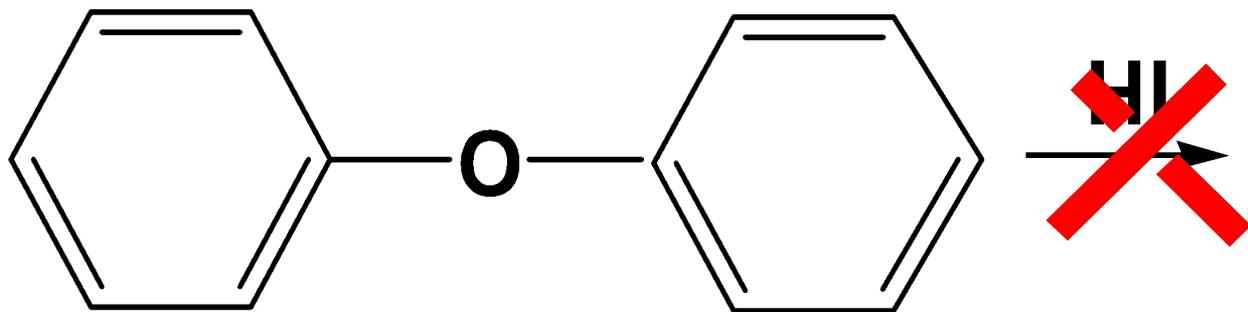
Расщепление эфиров, содержащих третичные алкильные радикалы, протекает по S_N1 -механизму



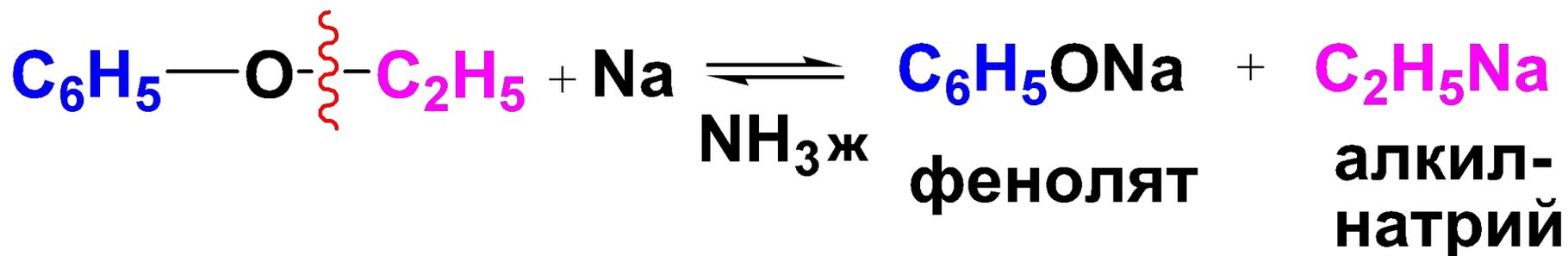
- Расщепление алкилариловых эфиров протекает только с разрывом связи O-Alk с образованием алкилиодида и фенола.



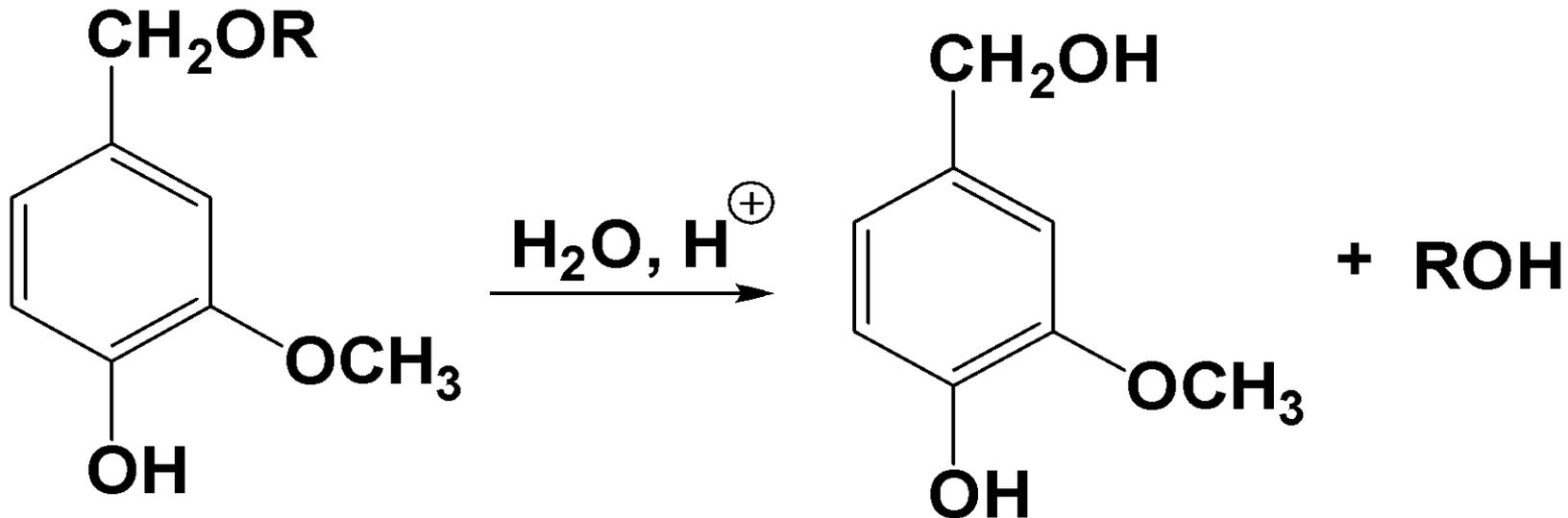
- Связь С-О в диарилловых эфирах не расщепляется!



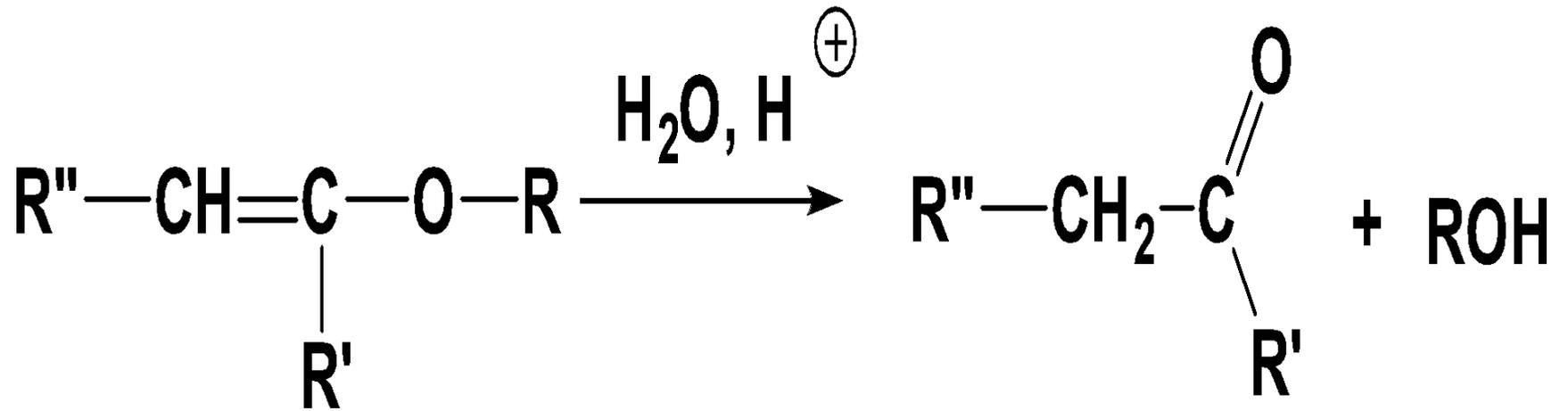
- б) Расщепление простой эфирной связи С-О возможно при действии металлического натрия



**Бензиловые эфиры, содержащие
электронодонорные заместители в *l*-положении
способны гидролизоваться в мягких условиях
(разб. кислоты, умеренные температуры)**



Виниловые эфиры легко гидролизуются в кислой среде с образованием соответствующего карбонильного соединения и спирта



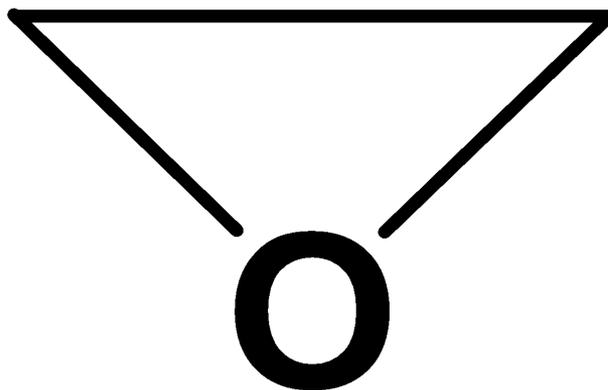
3. Автоокисление

Большим недостатком алифатических простых эфиров является их автоокисление - под действием света и воздуха происходит их окисление с образованием взрывоопасных перекисных соединений, что затрудняет работу с ними.

Циклические простые эфиры

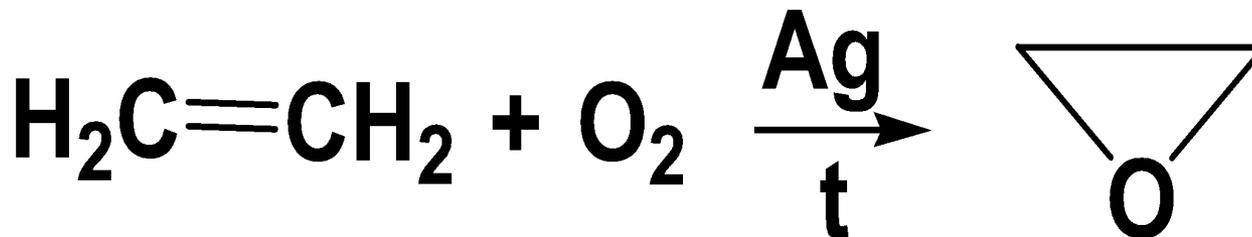
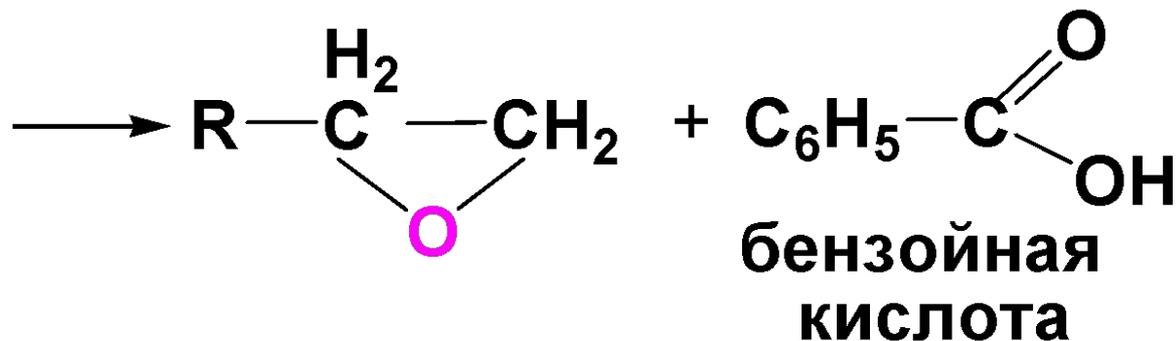
Циклические простые эфиры являются представителями гетероциклических соединений – один или более атомов О входят в состав цикла.

а) Оксираны (эпоксиды)



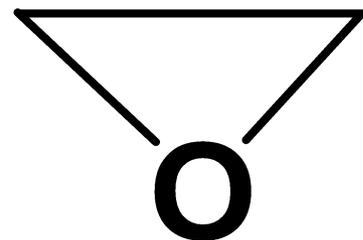
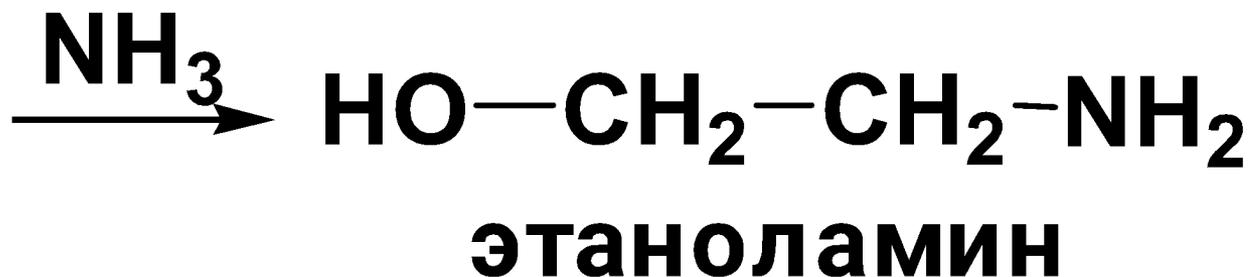
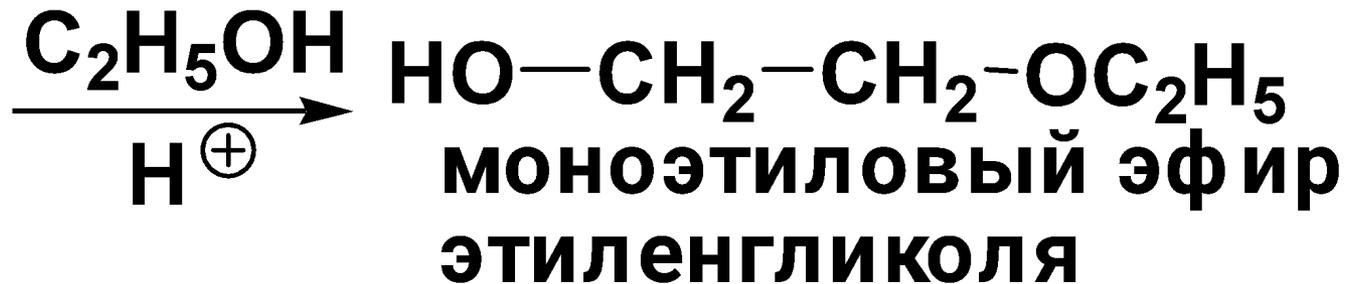
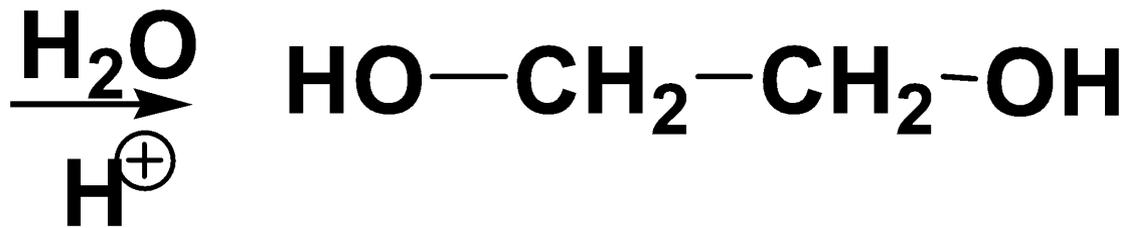
(этиленоксид, эпоксиэтан)

Способы получения



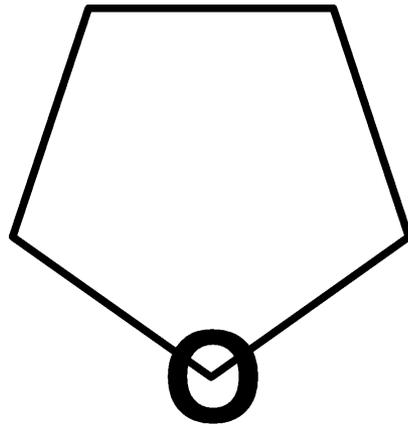
Реакции

Эпоксиды – трехчленные циклы, неустойчивы, обладают высокой реакционной способностью. Под действием нуклеофильных реагентов вступают в различные р-ции с раскрытием цикла. Продукты имеют большое практическое значение.



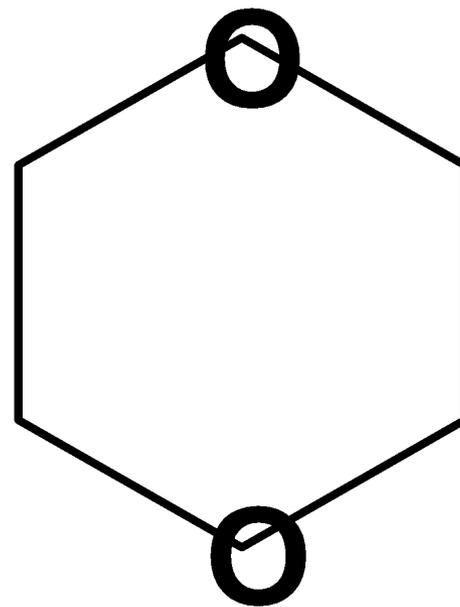
б) тетрагидрофуран

Тетрагидрофуран. Применяется как растворитель природных и синтетических смол, эфиров целлюлозы.



в) диоксан

Устойчивый инертный. Универсальный растворитель, хорошо растворим в воде, токсичен.



г) Краунэфиры

Макроциклические полиэферы,
содержат 4 и более О-атомов в цикле.

Наиболее важное свойство -
способность образовывать комплексы с
ионами металлов. Широко используют в
синтетической органической химии.

