

**Кислородсодержащие
производные
углеводородов**

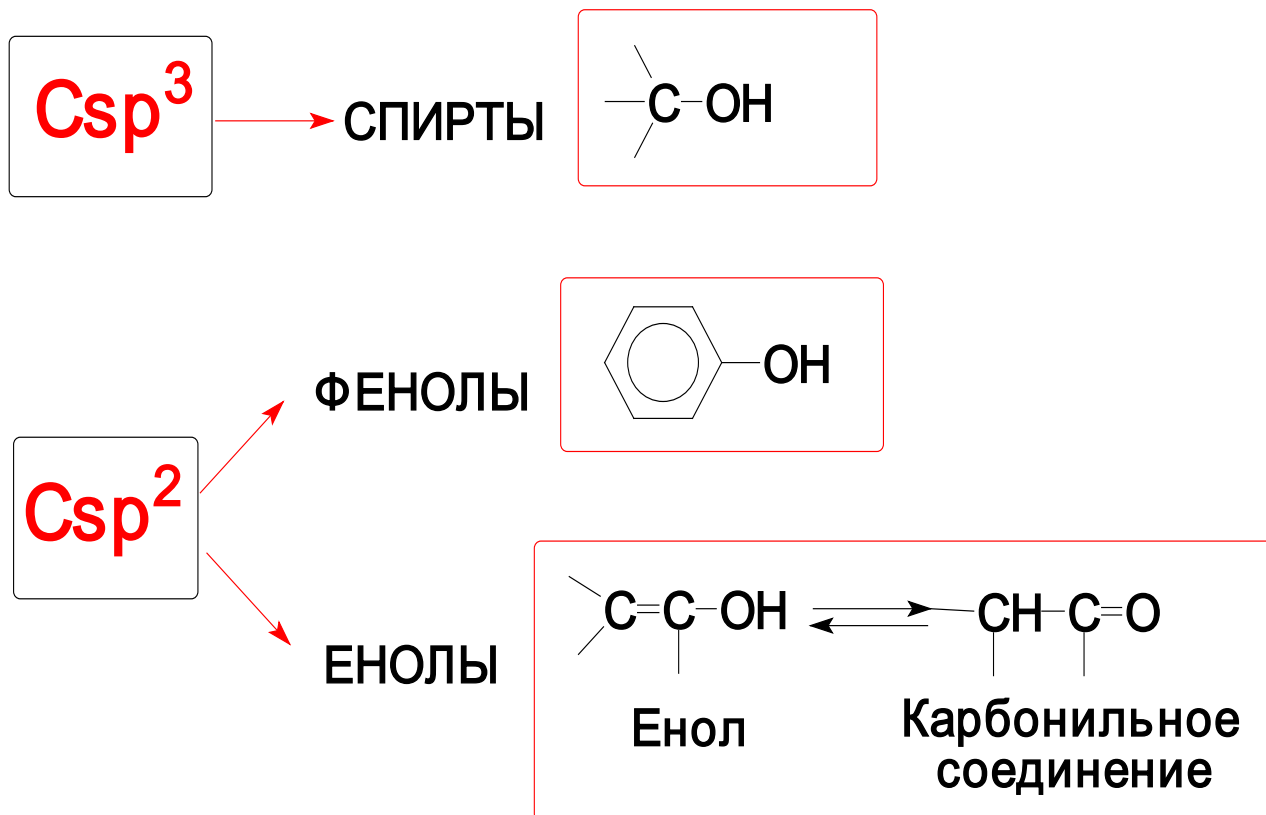
- К кислородсодержащим производным углеводородов относятся спирты (R-OH),
- фенолы (Ar-OH),
- простые эфиры (R-O-R),
- альдегиды (R-COH),
- кетоны (R-CO-R'),
- карбоновые кислоты (R-COOH и Ar-COOH) и их функциональные производные и др.
- Простейшие из них – **СПИРТЫ**

СПИРТЫ

- ▶ Общее название – алканолы.
- ▶ Это производные алифатических углеводородов, один или несколько атомов H в которых, замещены на гидроксильную группу **ОН**.

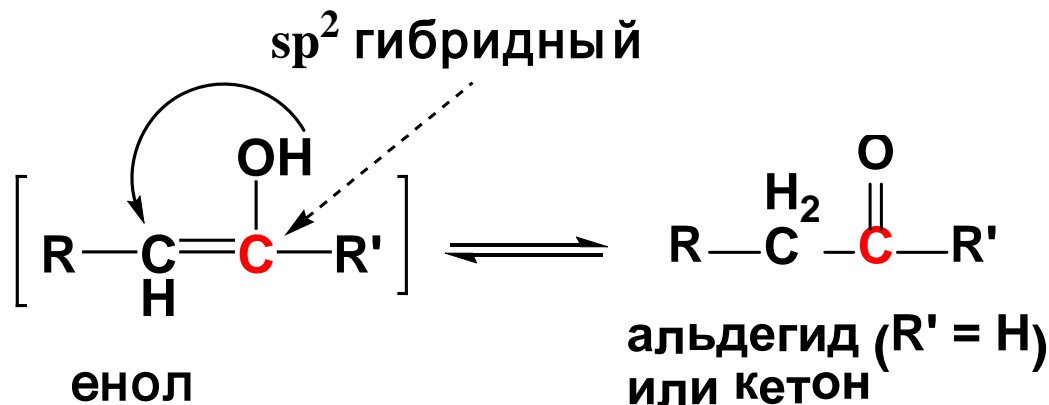
КЛАССИФИКАЦИЯ

1. От гибридного состояния атома С, связанного с ОН:



Если OH-группа соединена с sp^2 гибридным атомом С
получаются соединения, называемые енолами

В соответствии с правилом Эльтекова-Эрленмейера более
стабильной формой существования енолов являются альдегиды или
кетоны, представляющие собой *таутомерные формы* енолов



Обычно обе таутомерные формы существуют в равновесии.

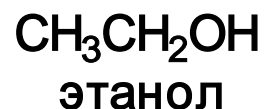
Отсюда и название:
кето-енольная таутомерия

2. От строения R:

R

СПИРТЫ

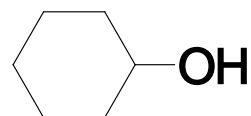
ПРЕДЕЛЬНЫЕ



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ

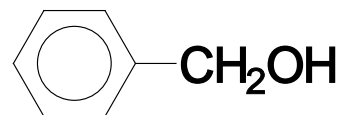


АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ



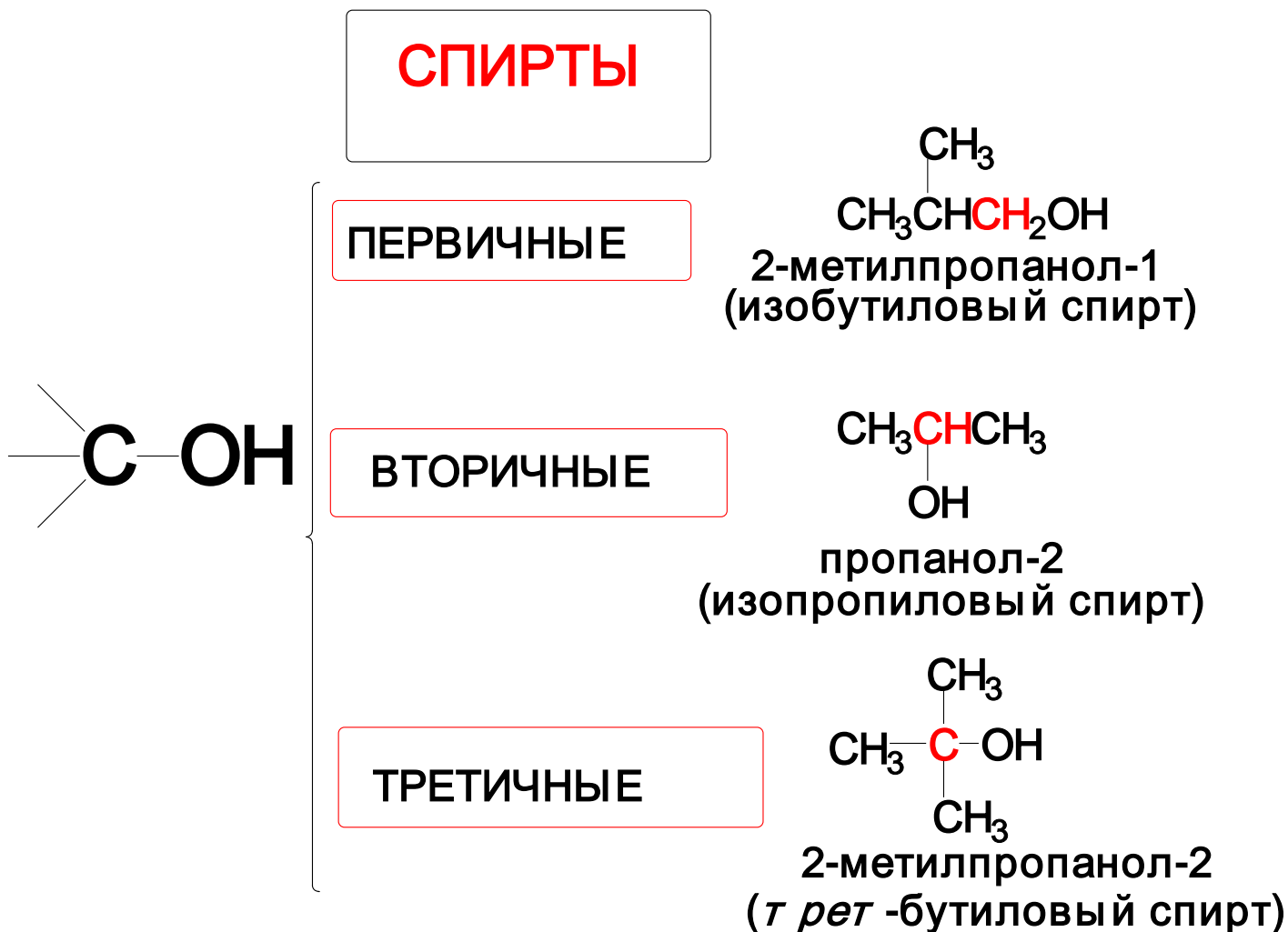
циклогексанол

АРОМАТИЧЕСКИЕ



бензиловый спирт

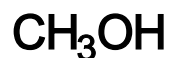
3. От природы С:



4. От числа НО-групп:

СПИРТЫ

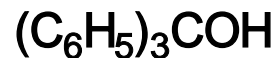
ОДНОАТОМНЫЕ



метанол



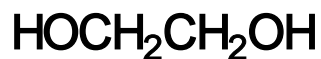
пропен-2-ол-1



трифенилметанол

МНОГОАТОМНЫЕ

(ДВУХ- И ТРЕХАТОМНЫЕ)



этандиол-1,2
(этиленгликоль)



ОН
пропандиол-1,2
(пропиленгликоль)

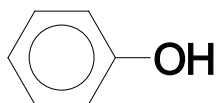


ОН
пропантриол-1,2,3
(глицерин)

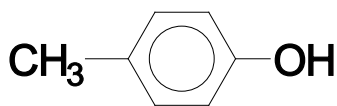
Если OH группа соединена непосредственно с ароматическим циклом, соединения не являются спиртами и представляют собой отдельный класс соединений, называемых фенолами.

ФЕНОЛЫ

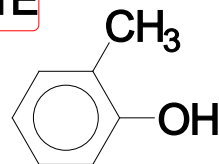
ОДНОАТОМНЫЕ



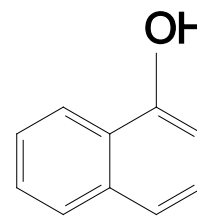
фенол



4-метилфенол
(п-крезол)

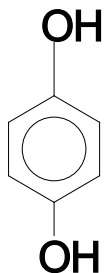


2-метилфенол
(о-крезол)

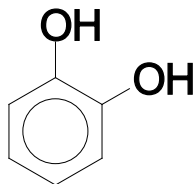


нафтол-1
(α-нафтол)

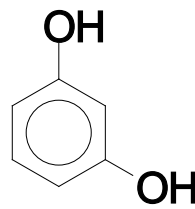
МНОГОАТОМНЫЕ (ДВУХ- И ТРЕХАТОМНЫЕ)



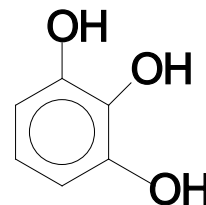
гидрохинон



пирокатехин



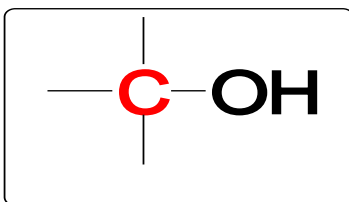
резорцин



пирогаллол

НОМЕНКЛАТУРА СПИРТОВ:

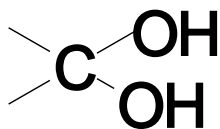
- Тривиальная : название радикала + «спирт».
- Рациональная:



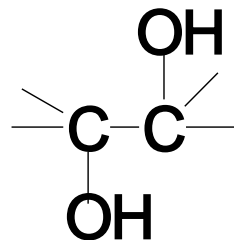
КАРБИНОЛ

ИЮПАК : суффикс- +ОЛ.

Если в соединении присутствуют более старшие группы (СОН, СООН, SO₃H). Гидроксильная группа ОН указывается с помощью префикса ГИДРОКСИ или ОКСИ.



гем-диол



виц-диол

ИЗОМЕРИЯ СПИРТОВ:

1. Углеродного скелета;
2. Положения группы -ОН;
3. *Оптическая изомерия.*

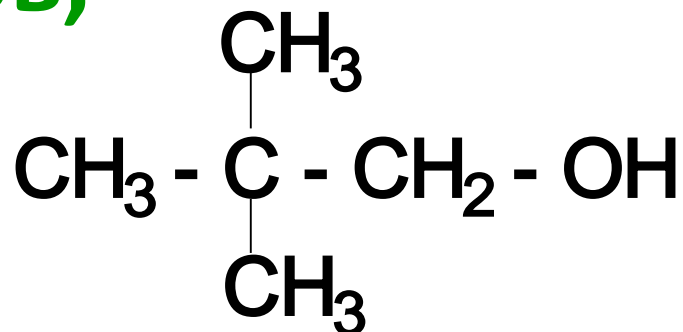
Изомерия

C_3 – 2 изомера;

C_4 – 4 изомера;

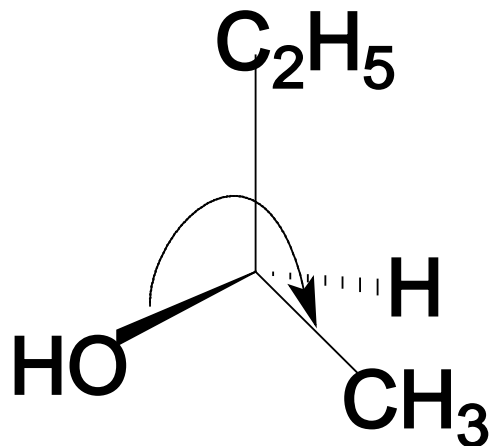
C_5 – 8 изомеров,

ОДИН ИЗ НИХ

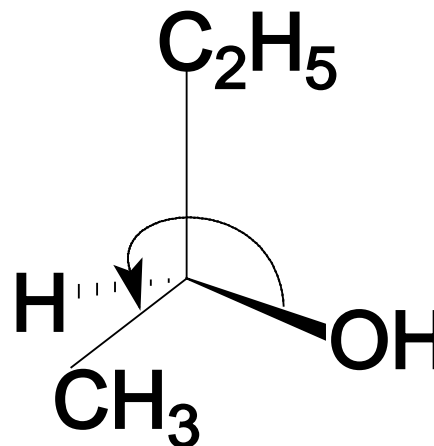


2,2-диметилпропан-2-ол
(неопентиловый спирт)

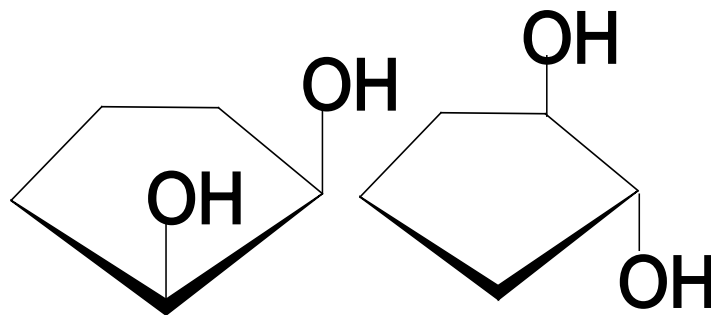
Стереοизомерия спиртов:



(R)-бутан-2-ол



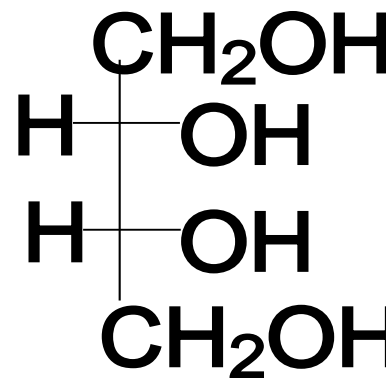
(S)-бутан-2-ол



цис-

транс-

циклопентан-1,2-диол



бутантетраол

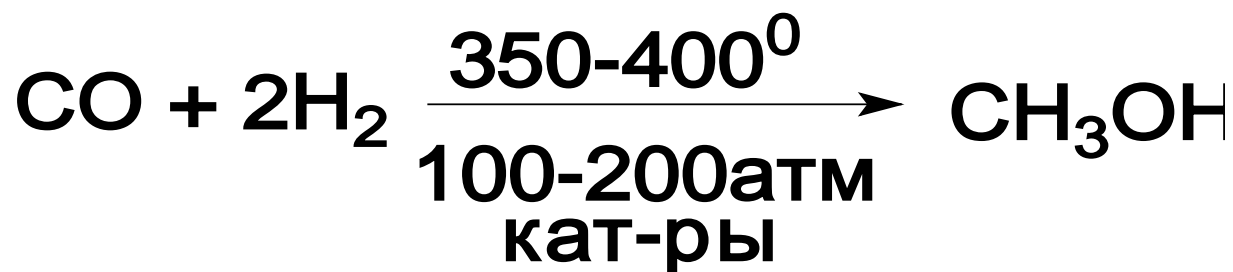
Методы получения спиртов

Промышленные:

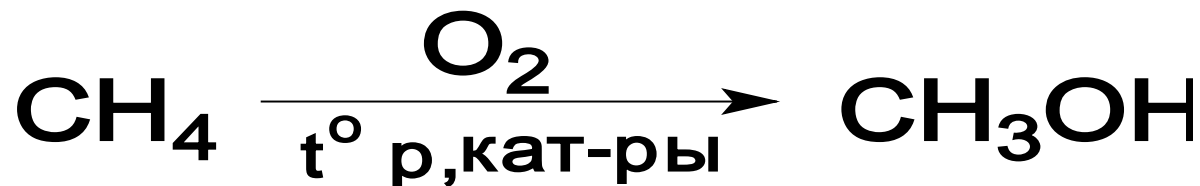
Получение метанола:

а) сухая перегонка древесины;

б) на основе синтез-газа (синтез Фишера-Тропша);

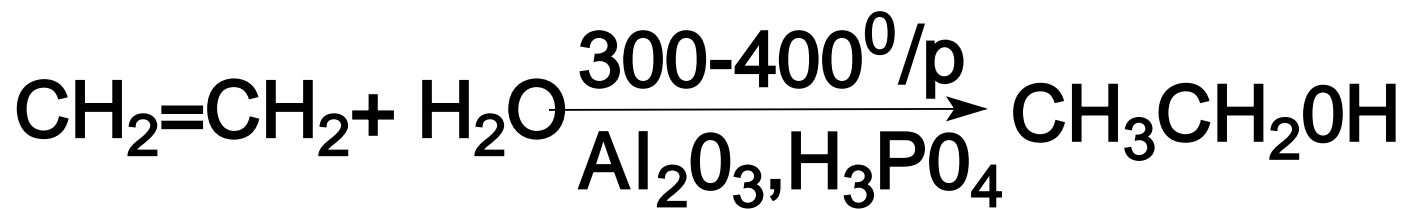


в) окислительный пиролиз метана:

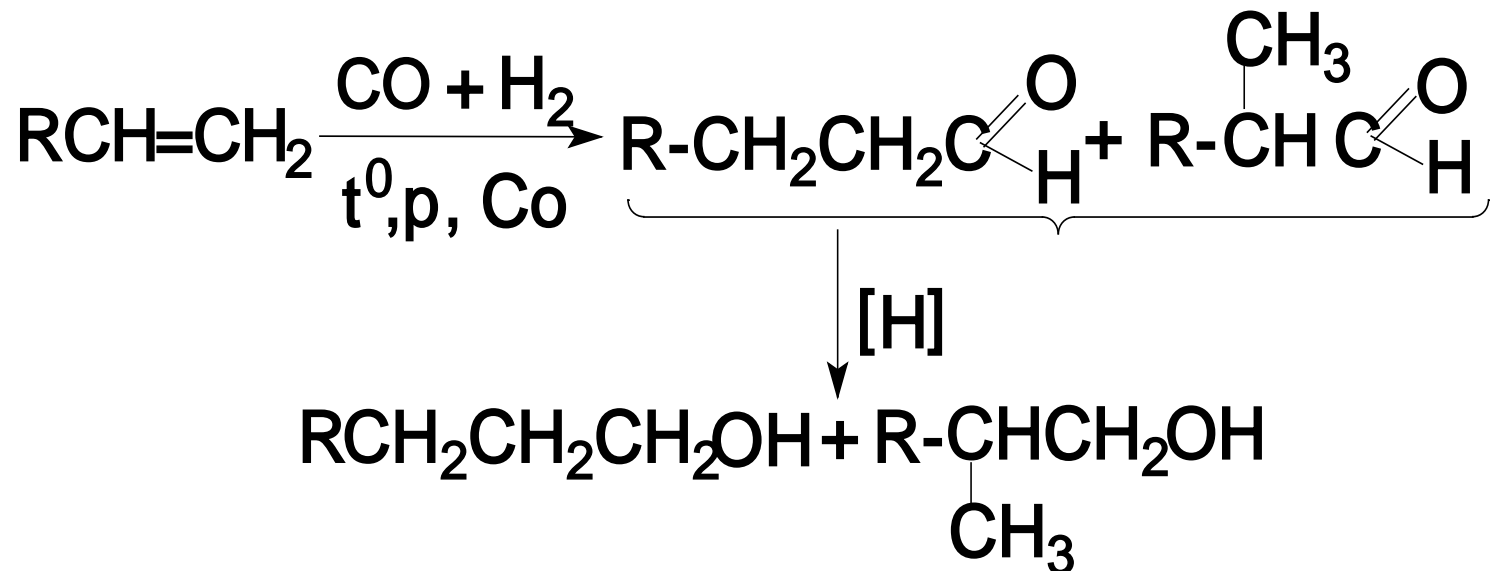


Каталитич. гидратация этилена

(а также углеводородов состава C₃- C₄):



Оксосинтез: альдегиды → перв. спирты



Ферментативные методы

Этиловый спирт образуется в результате ферментативного расщепления углеводов (поли- и моносахаридов) в процессе брожения. Сбраживание углеводов происходит в присутствии дрожжей, которые содержат биокатализаторы – **ЭНЗИМЫ**, способствующие протеканию ряда последовательных реакций, приводящих к образованию спирта с выходом ~ 95%.

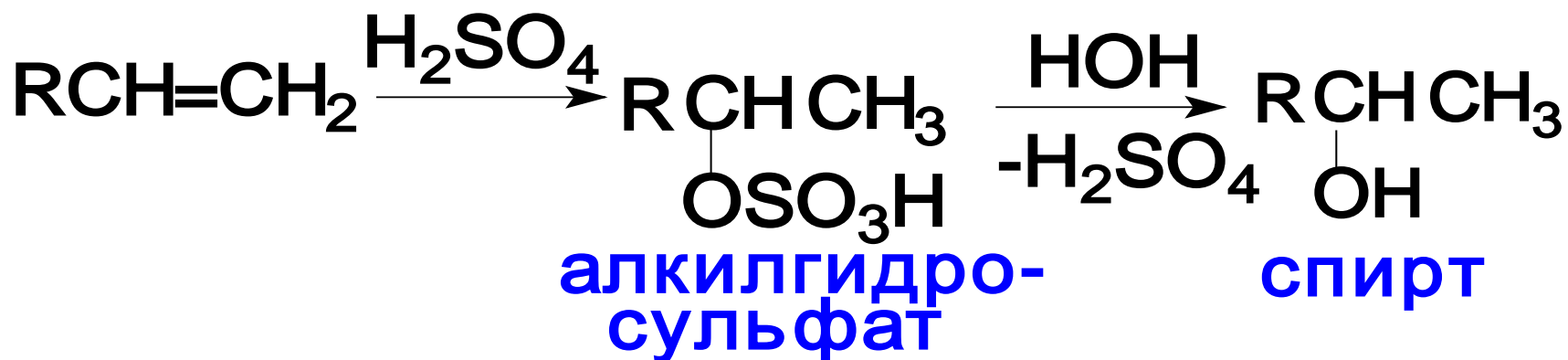


Кроме этанола ферментативным способом можно получать бутан-1-ол совместно с ацетоном, смеси амиловых спиртов (при сбраживании картофельного крахмала) и др.

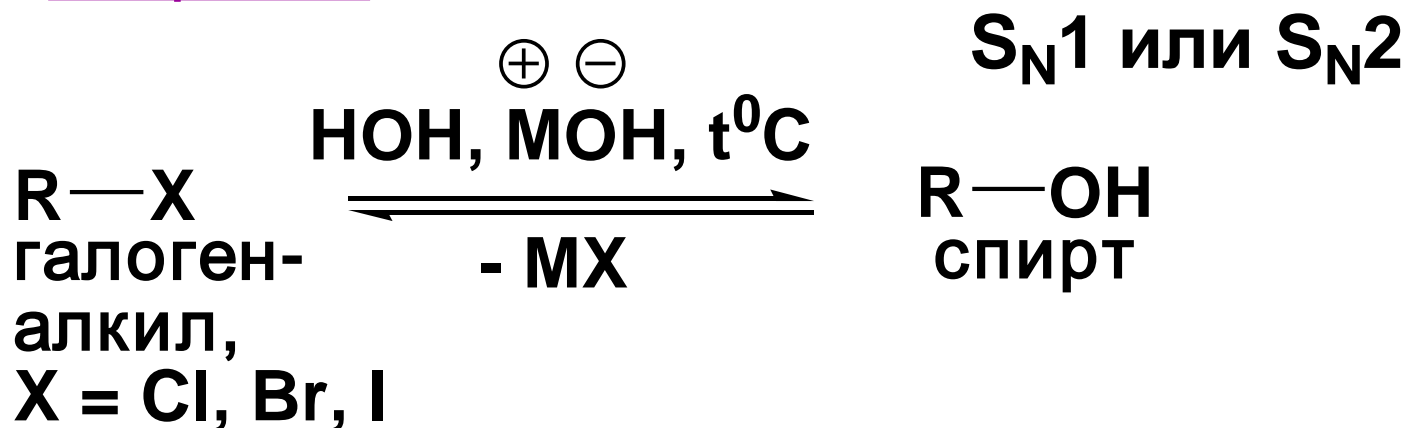
Синтетические методы

Сернокислотная гидратация алкенов

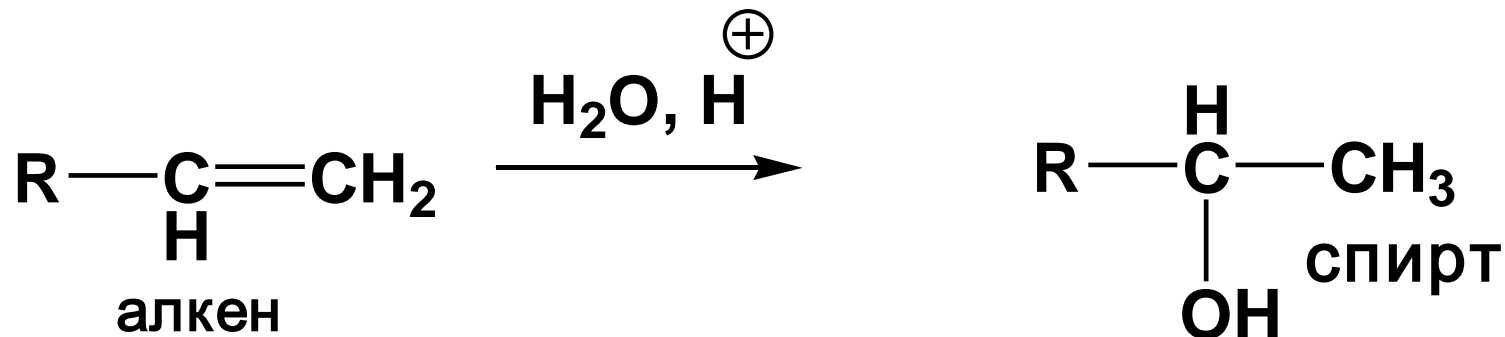
– образуются любые вторич. и третич. спирты (но не первичные):



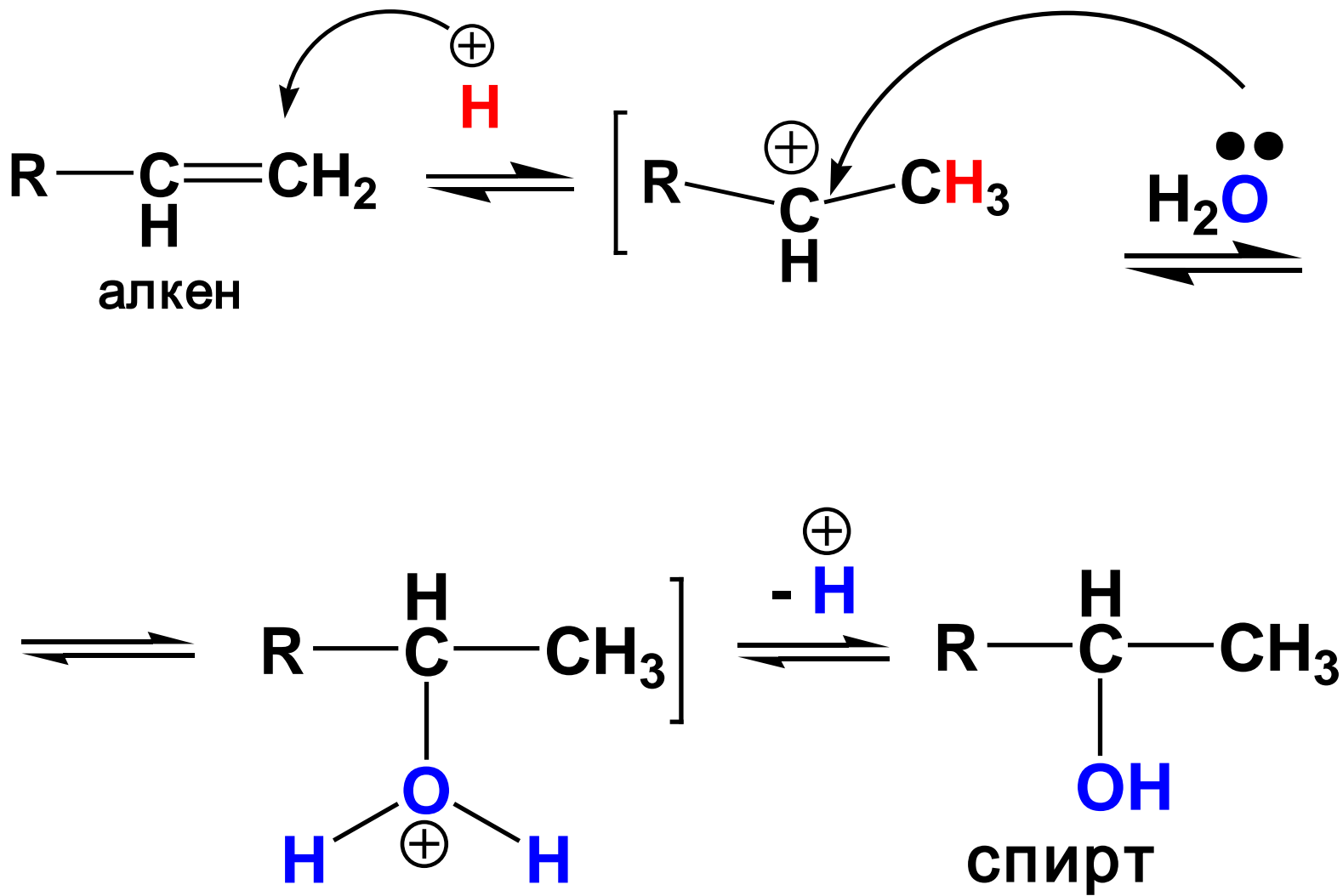
Гидролиз галогеналканов



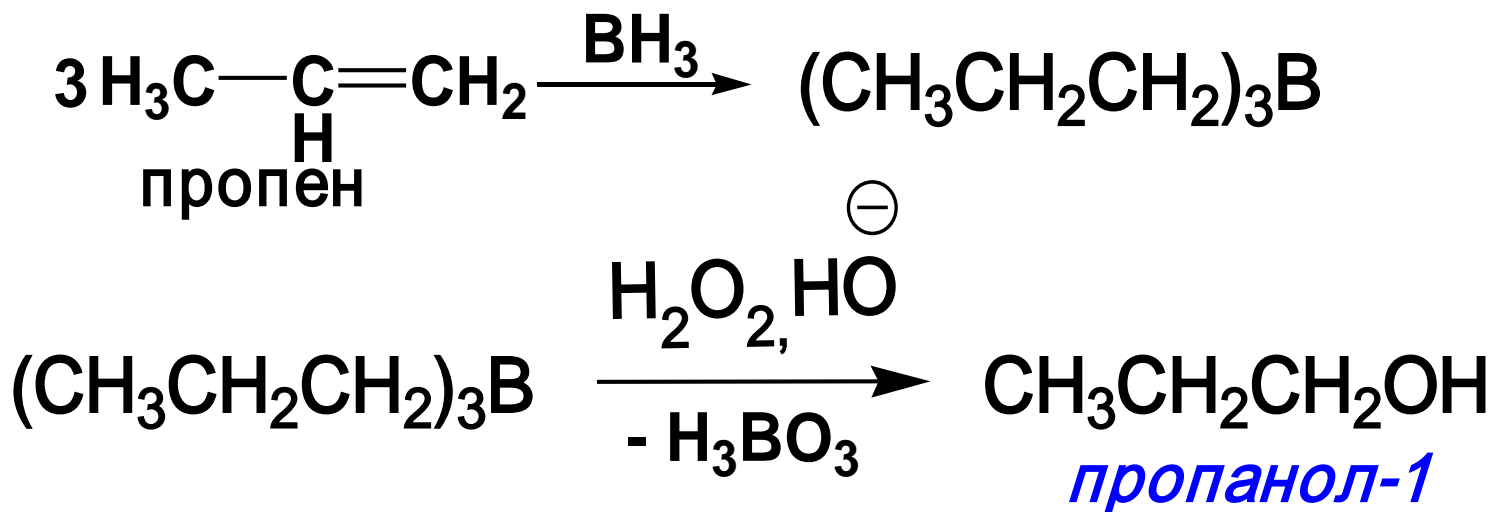
Присоединение воды к алкенам



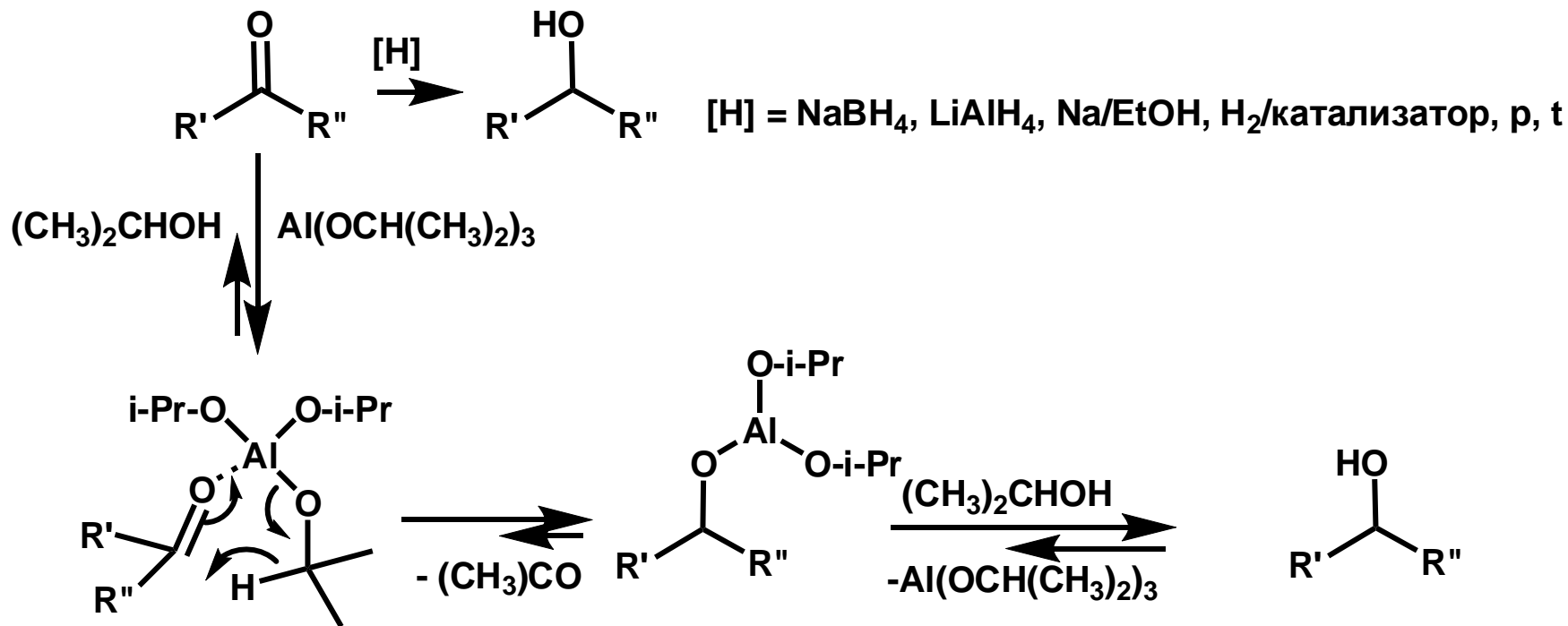
Присоединение воды в присутствии сильных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) идет в соответствии с правилом **МАРКОВНИКОВА**.



При необходимости введения HO-группы в алкен против правила Марковникова используют реакцию гидроборирования-окисления



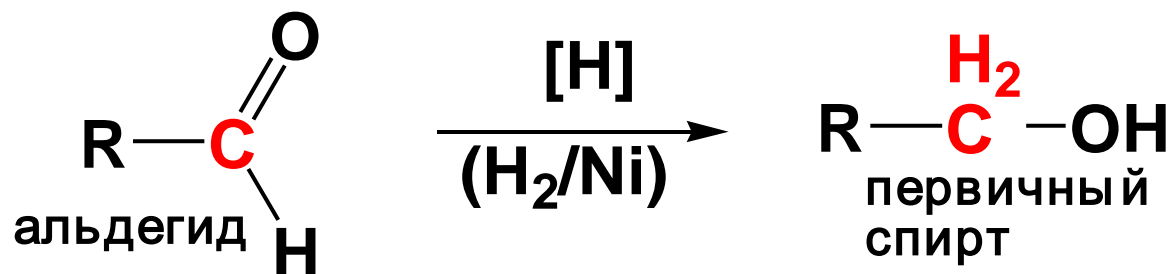
Восстановление карбонильных соединений



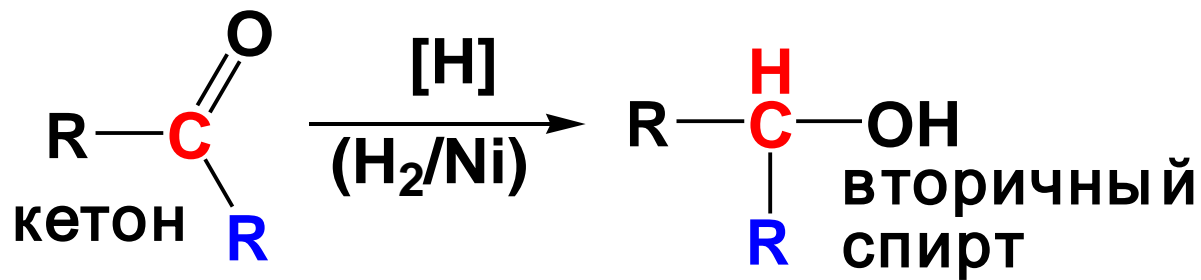
реакция обратима -

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

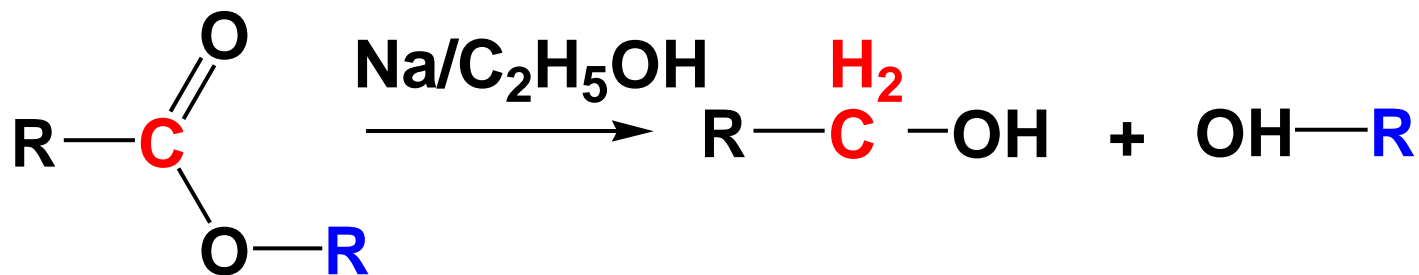
Восстановление альдегидов – получение первичных спиртов



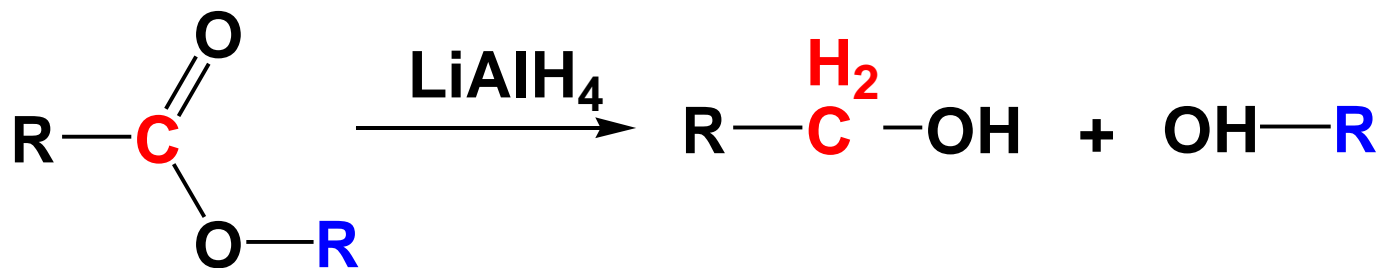
Восстановление кетонов – получение вторичных спиртов



Восстановление сложных эфиров (метод Буво-Блана)



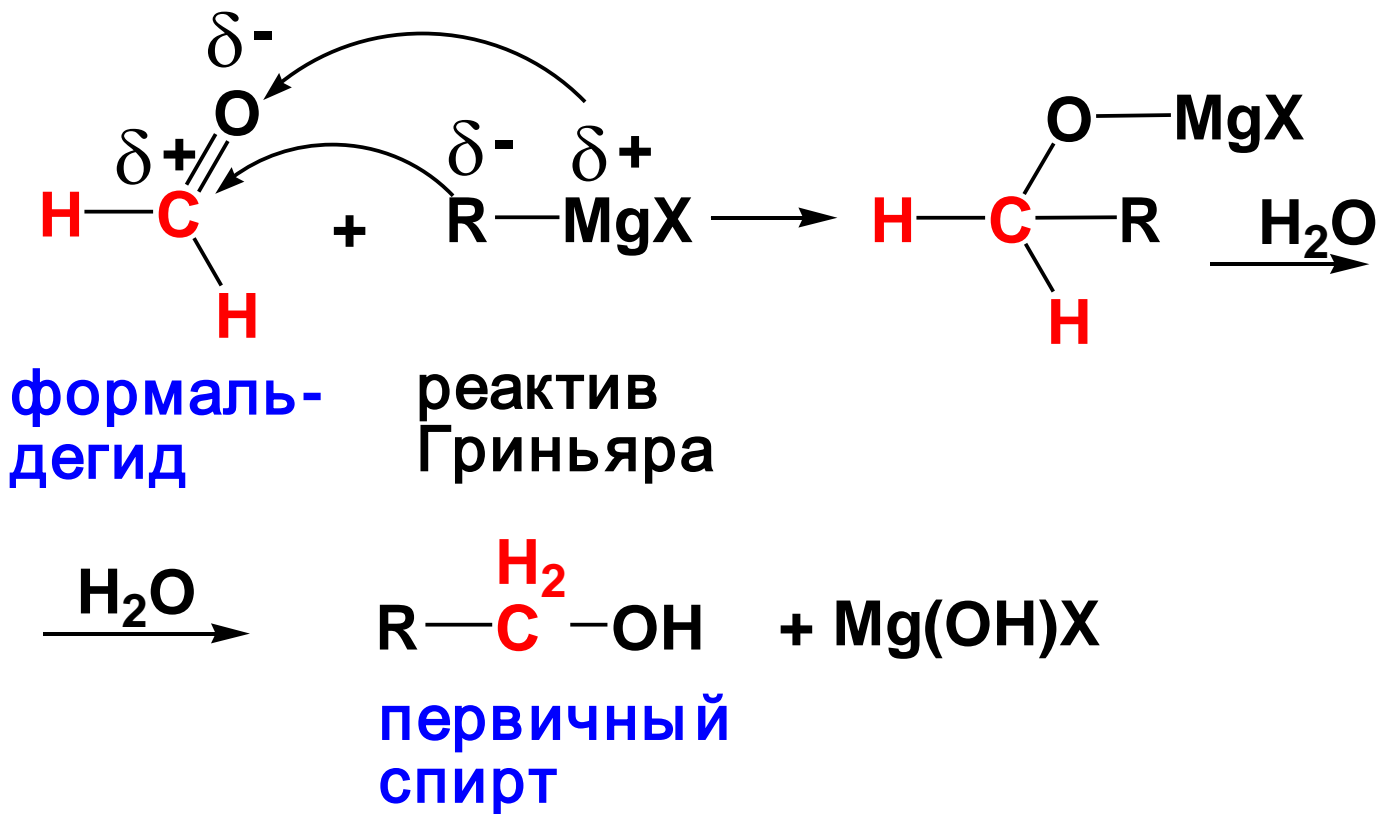
сложный
эфир



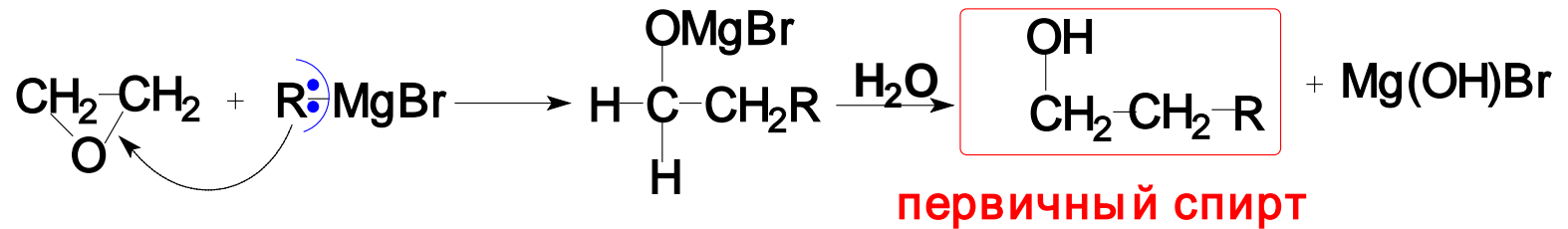
сложный
эфир

Получение спиртов из карбонильных соединений с помощью реактивов Гриньяра:

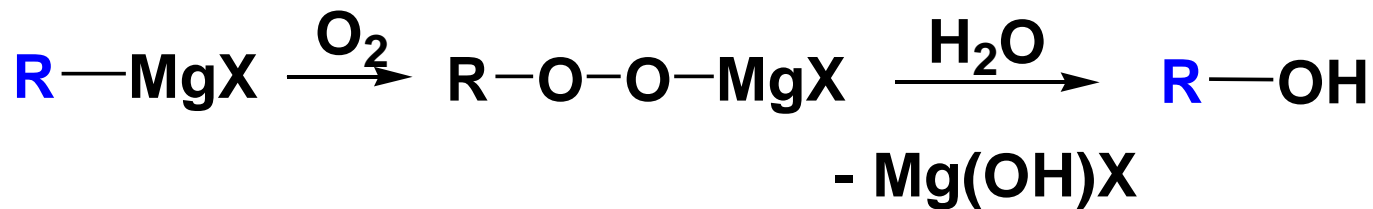
а) получение первичных спиртов. Для этого используется формальдегид



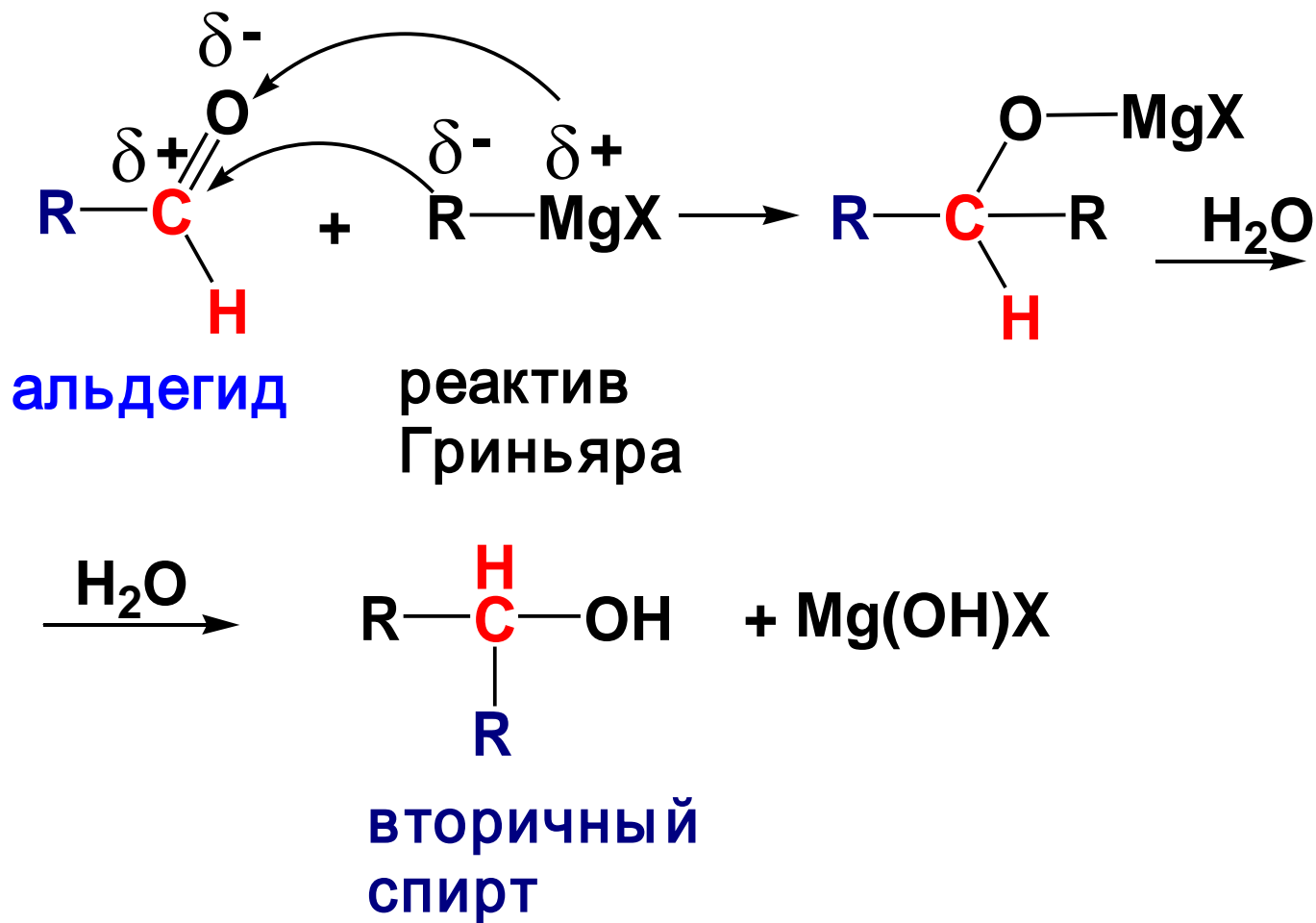
Взаимодействие с эпоксидами



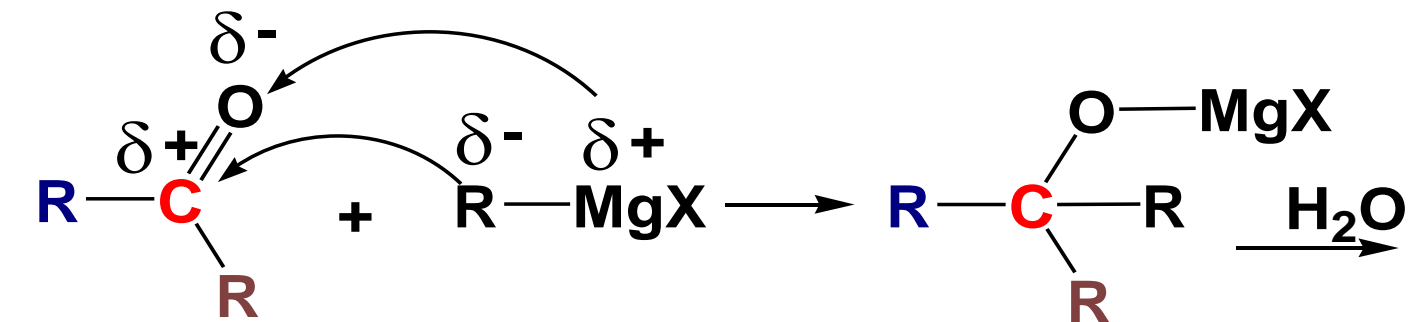
Первичные спирты получают также при окислении реактивов Гриньяра



б) получение вторичных спиртов. Для этого используются альдегиды

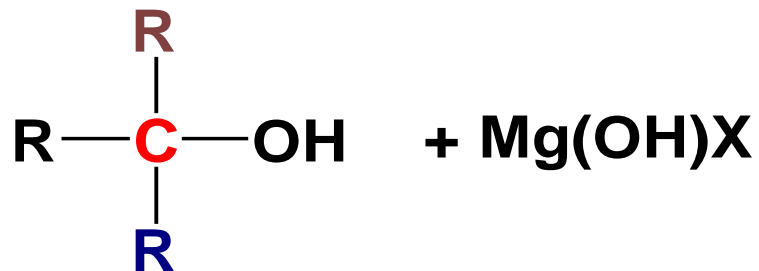
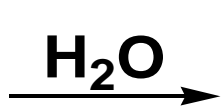


в) получение третичных спиртов. Для этого используются кетоны



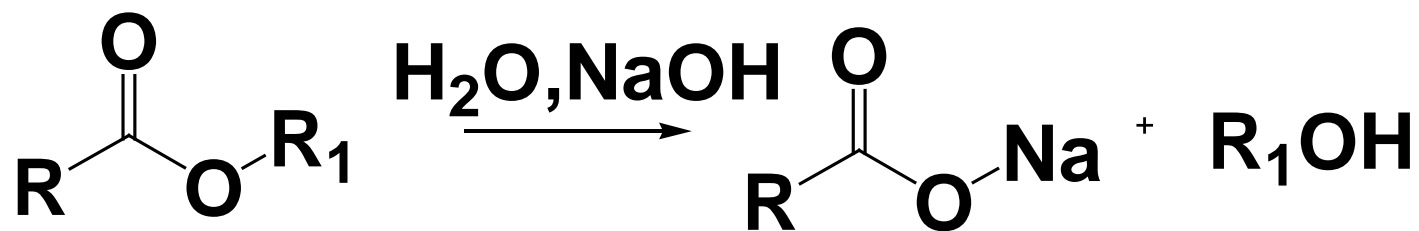
кетон

реактив
Гриньяра

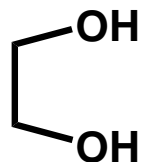


третичный
спирт

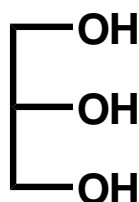
Гидролиз сложных эфиров.



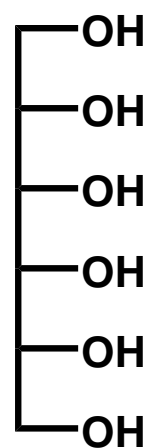
Многоатомные спирты



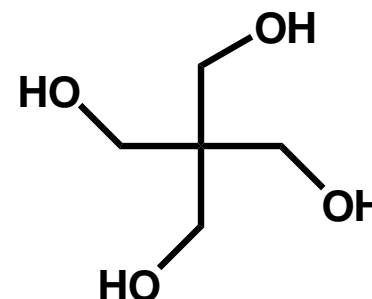
этиленгликоль



глицерин



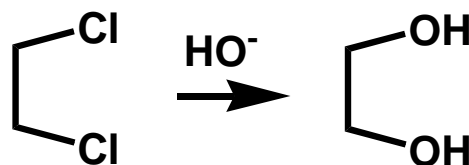
сорбит



пентаэритрит

Методы синтеза

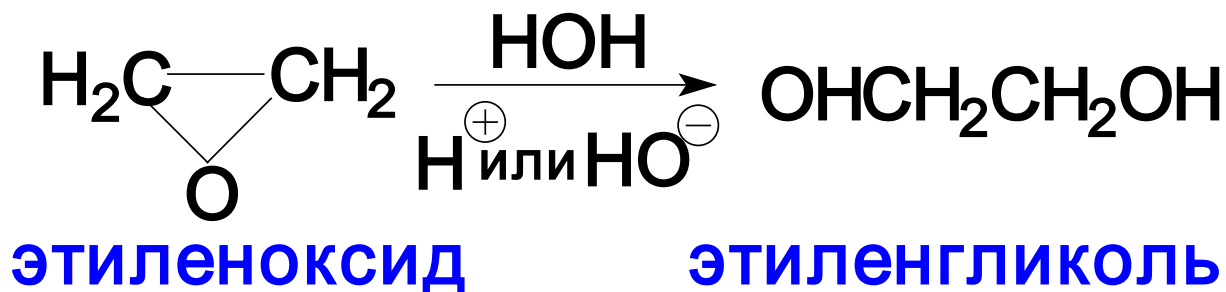
Гидролиз дигалогенидов



Синтезы диолов-

повтор осеннего семестра!!!!

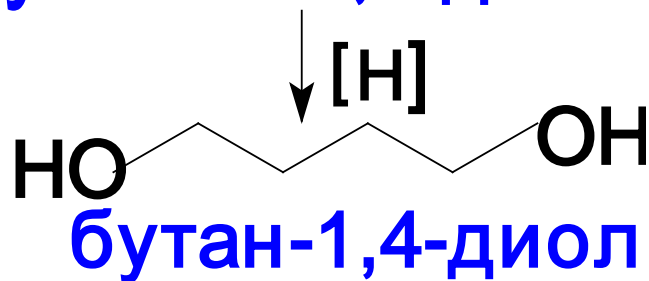
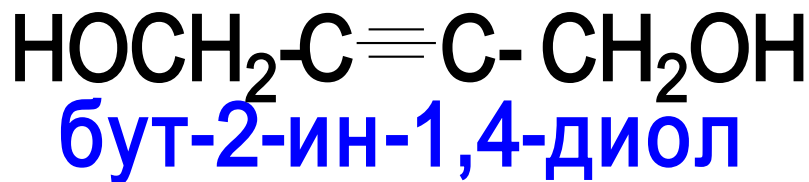
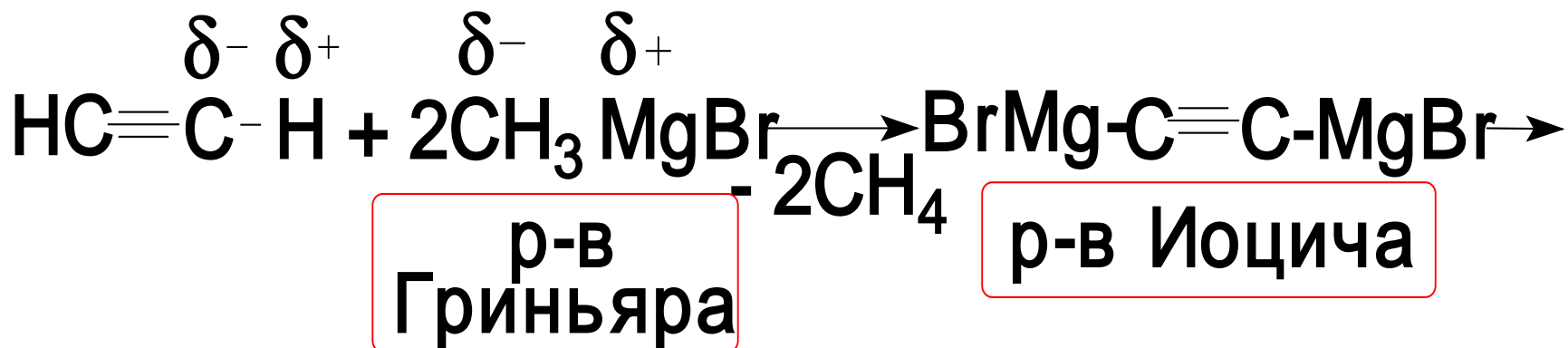
- Из алкенов (см. «Алкены»):
- а) р-я Вагнера
- – цис-гидроксилирование;
- б) р-я Прилежаева-
- - транс-гидроксилирование.
- в) гидролиз эпоксидов, катализируе-
- мый кислотами или основаниями:



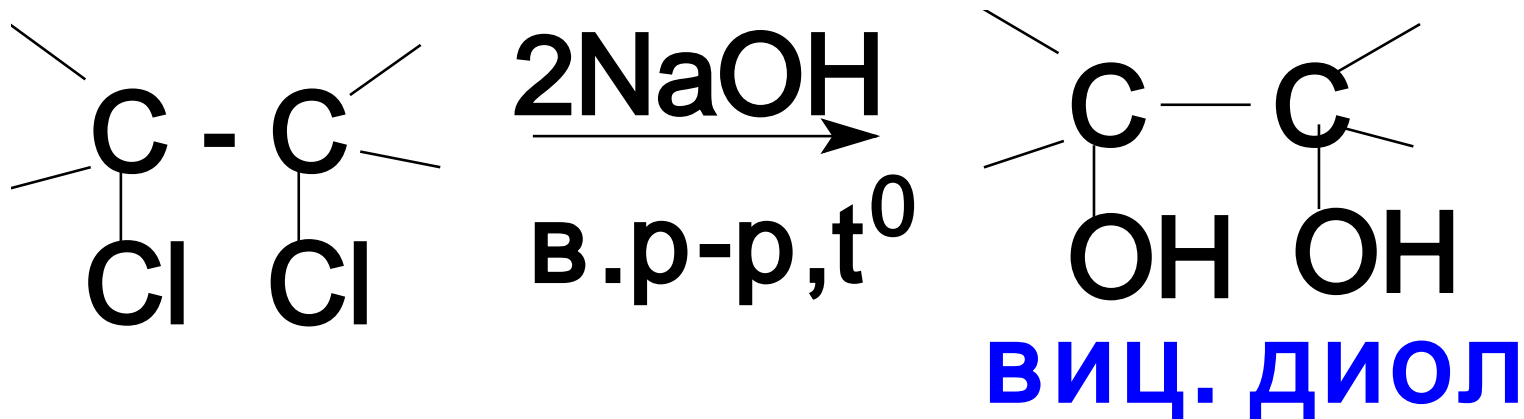
Синтезы ненасыщ. и насыщ. диолов

через р-вы Гриньяра и Иоцича: (см.

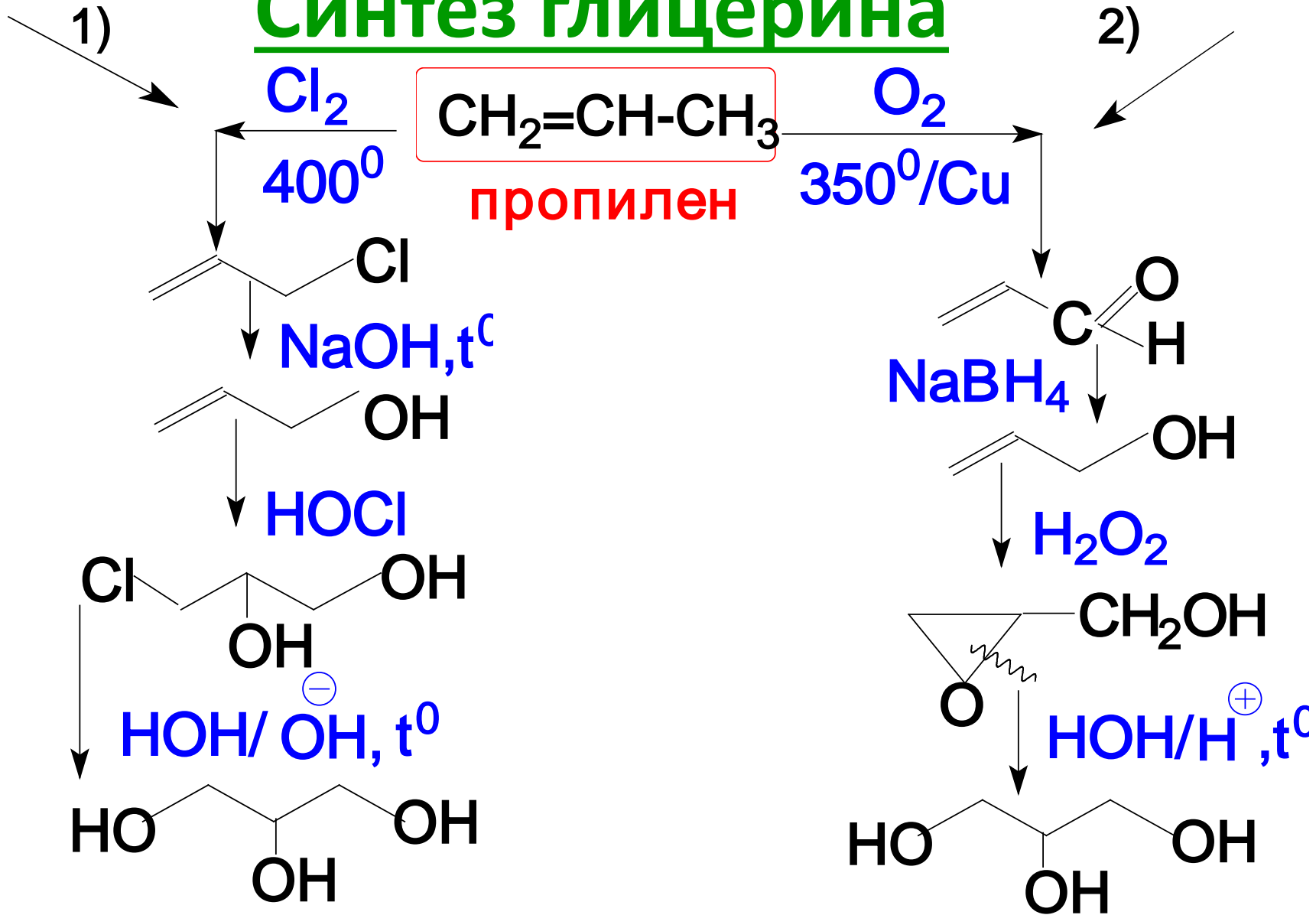
Алкины и табл.14.3)



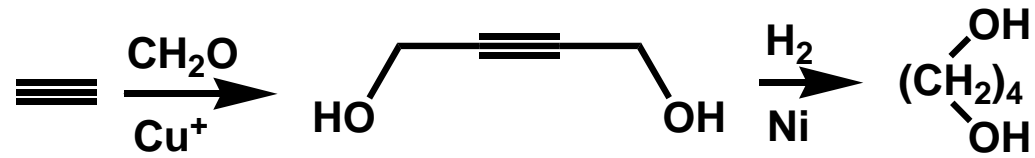
- г) Щелочной гидролиз
дигалогеналканов:



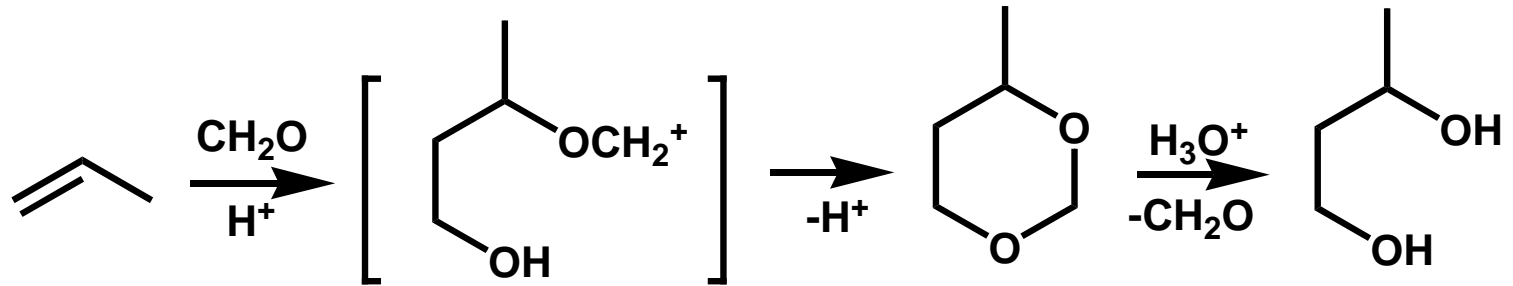
Синтез глицерина



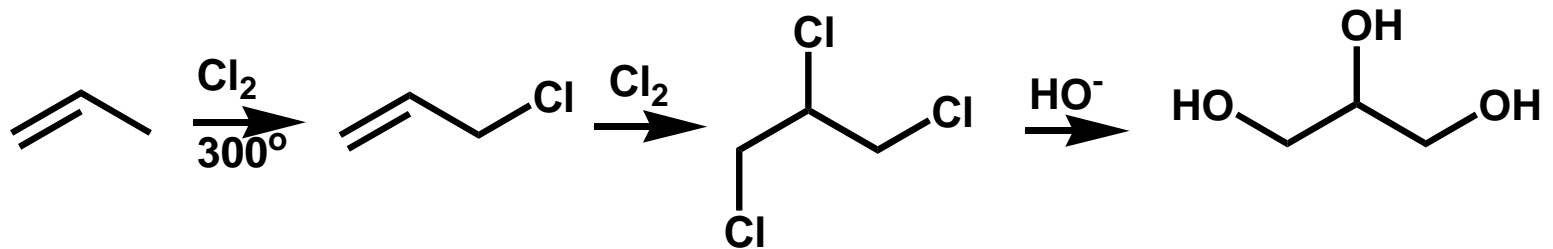
Из ацетилена

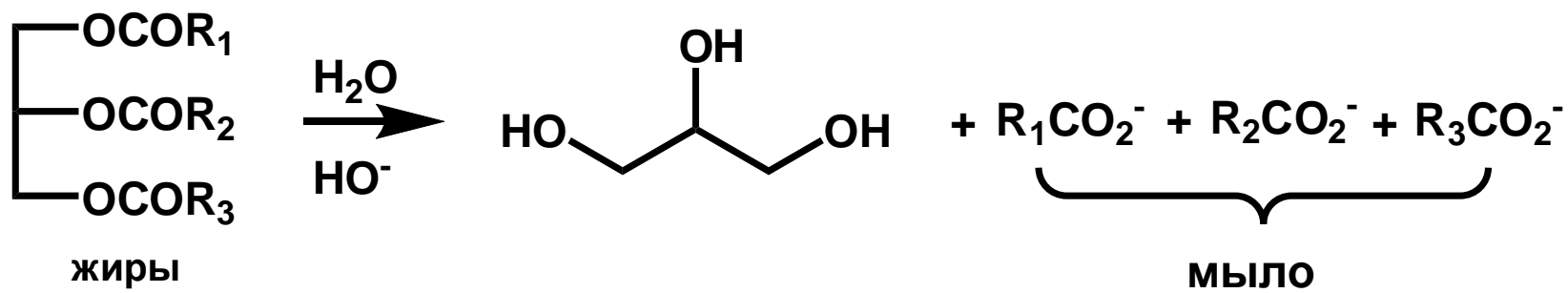


Реакция Принса

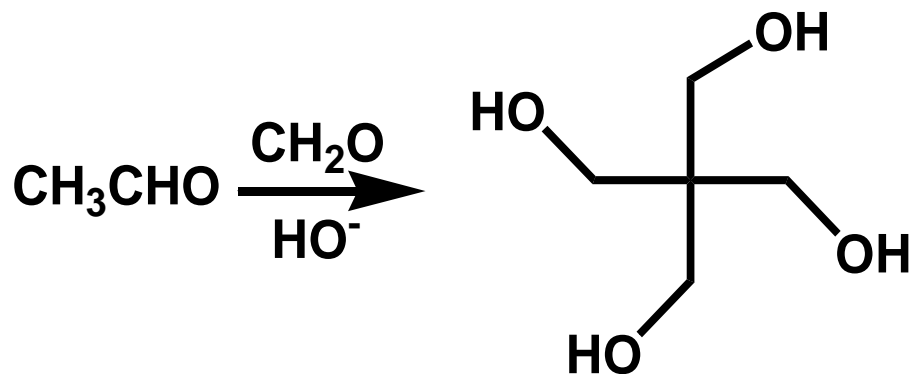


Синтез глицерина

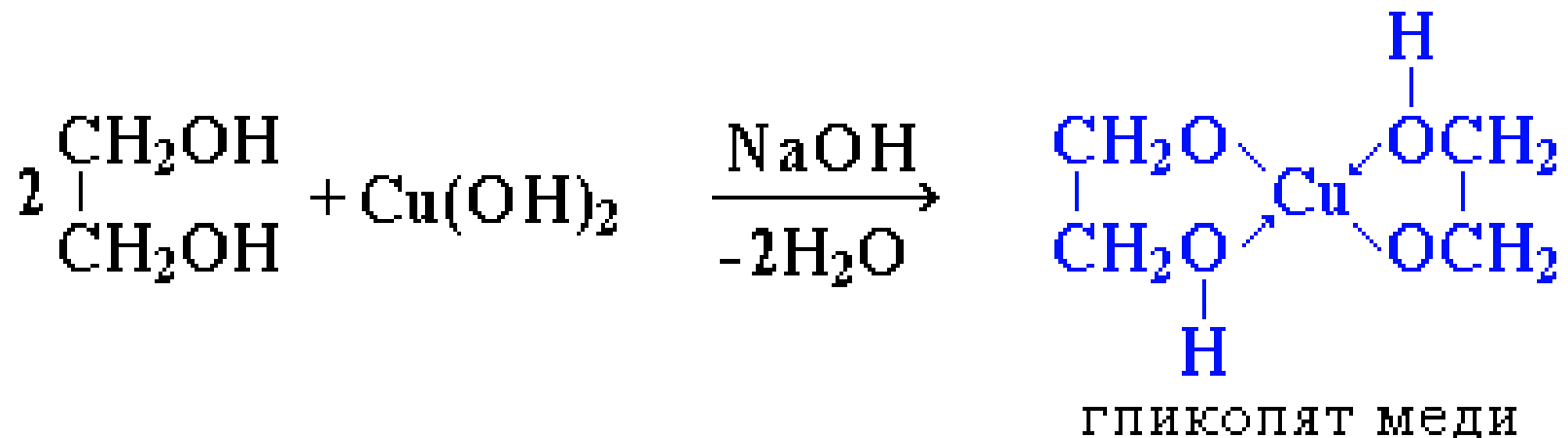




Синтез пентаэритрита

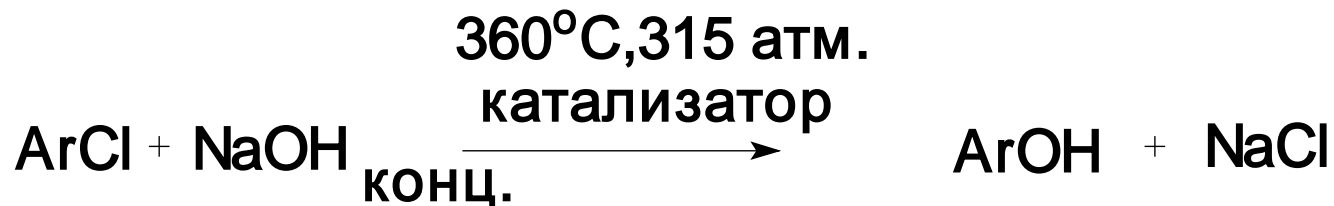


Качественная реакция на многоатомные спирты

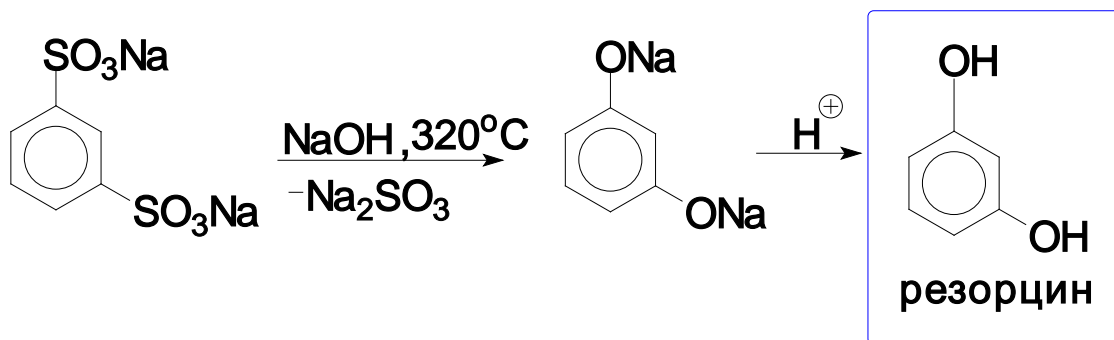
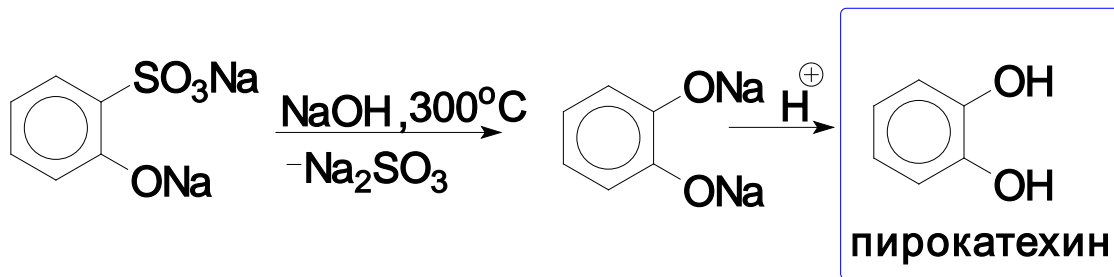


СИНТЕЗ ФЕНОЛОВ

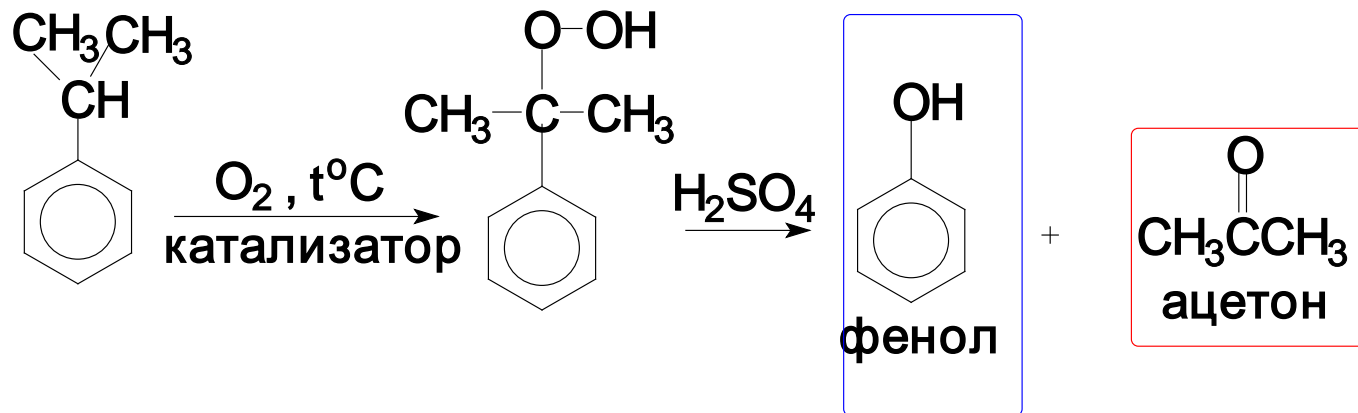
1. Гидролиз галогеноаренов.



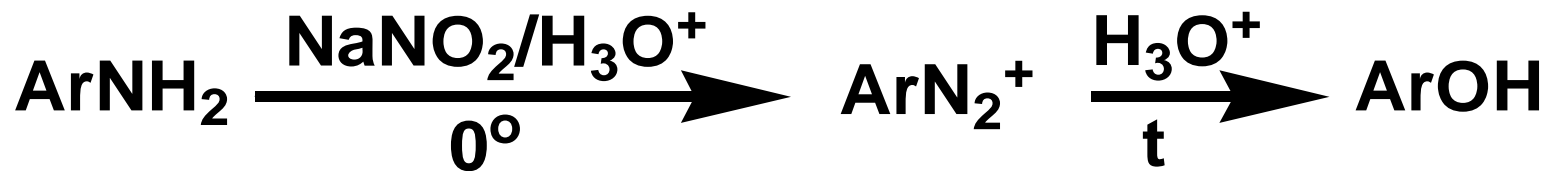
2. Сплавление солей сульфокислот со щелочами



3. Окисление изопропиларенов (кумольный метод).



4. Гидролиз солей арилдиазония

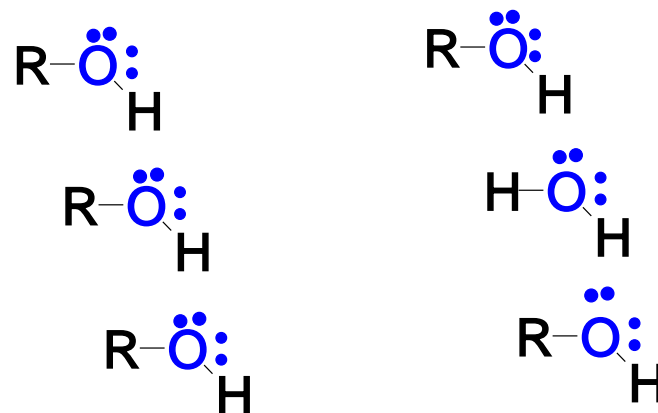


Строение и физические свойства спиртов и фенолов

Спирты до C_{11} – жидкости, C_{12} и выше – твердые вещества. C_1 - C_3 – характерный запах и жгучий вкус, обладают сильным физиологическим действием.

Плотность <1 .

Образование межмолекулярных водородных связей:



T кип. и T пл. выше , чем у углеводородов и галогеналканов.

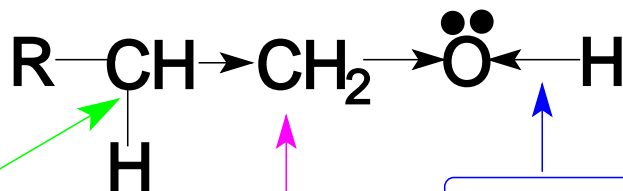
Полиолы имеют более высокие T. кип., большую вязкость, плотность >1 . Имеют сладкий вкус.

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		

- **Фенол и его гомологи – твердые вещества или жидкости с сильным характерным запахом. Менее летучи, чем спирты, так как образуют более прочные межмолекулярные водородные связи.**
- **Фенол умеренно растворим в воде, другие одноатомные фенолы малорастворимы в воде.**
- **Фенолы и нафтолы высокотоксичны.**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Нуклеофильный и п-основный центры



β-СН-кислотность

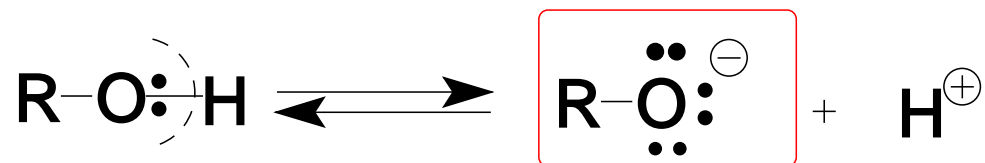
ОН-кислотный центр

Электрофильный центр

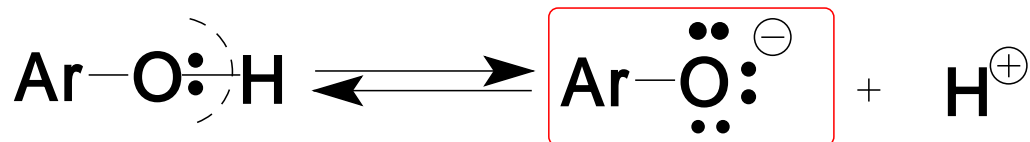
1. Кислотно-основные свойства.
2. Реакции с участием **нуклеофильного центра**.
3. Реакции с участием электрофильного центра – (**нуклеофильное замещение НО-группы**).
4. Реакции с участием С-Н-кислотного центра (**реакции элиминирования**).
5. Реакции **окисления**.
6. Реакции фенолов по **бензольному** кольцу.

1. Кислотно-основные свойства

1.1. Кислотность спиртов и фенолов.



алкоголят-ион
(алкоксид-ион,
алкокси-анион)



фенолят-ион
(фенокси-анион)

**Кислотность оценивается значением K_a – константы
кислотности
(стр. 375-376, Учебник).**

**В жидкой фазе кислотность спиртов
изменяется в ряду:**

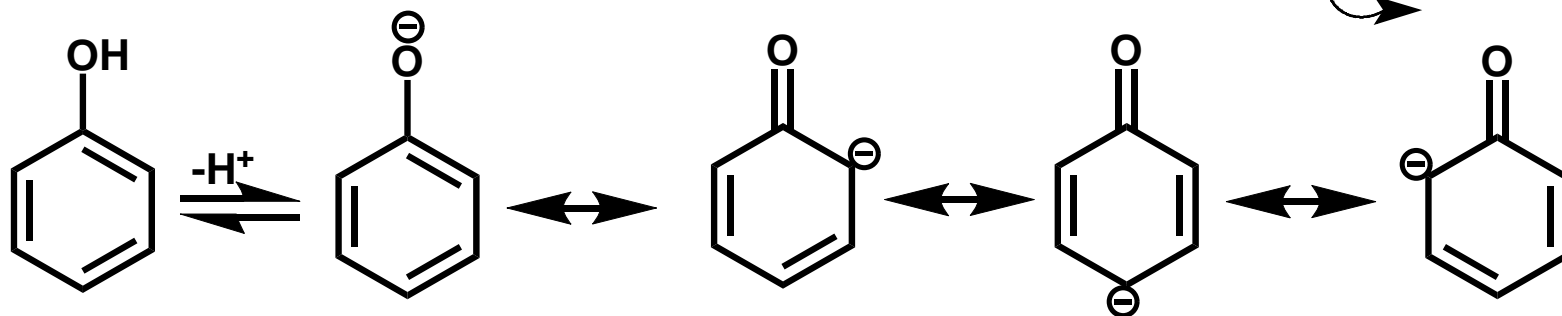
**Метанол > первичные > вторичные >
третичные**

**Спирты более слабые кислоты, чем вода и
фенолы:**

спирты < вода < фенолы < H_2CO_3

Свойства фенолов

Повышенная кислотность (фенол - «карболовая кислота»)

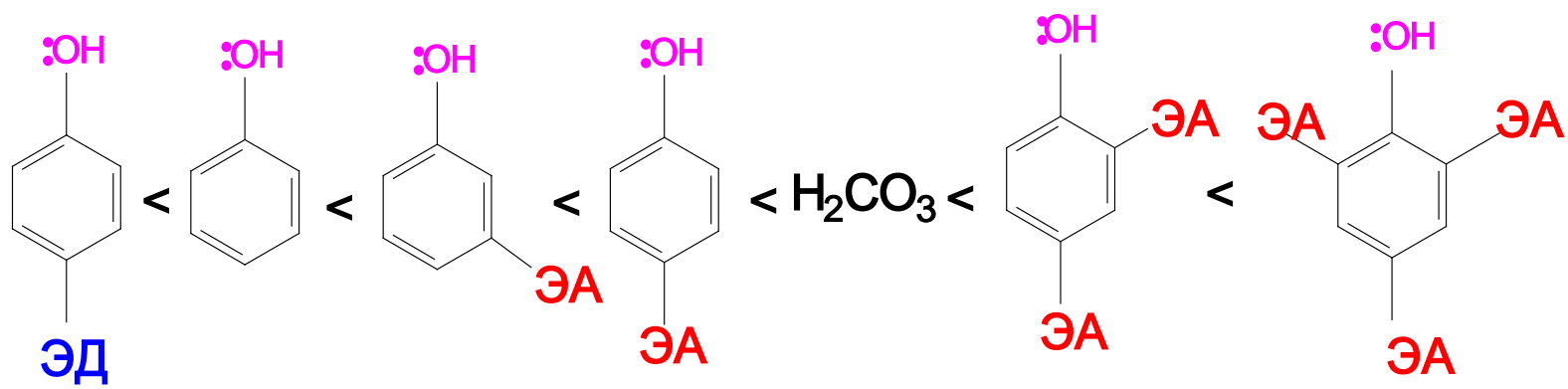


делокализация заряда

Электроакцепторные заместители стабилизируют анионы и повышают кислотность;

Электродонорные заместители дестабилизируют анионы и понижают кислотность;

Учебник, стр.377.



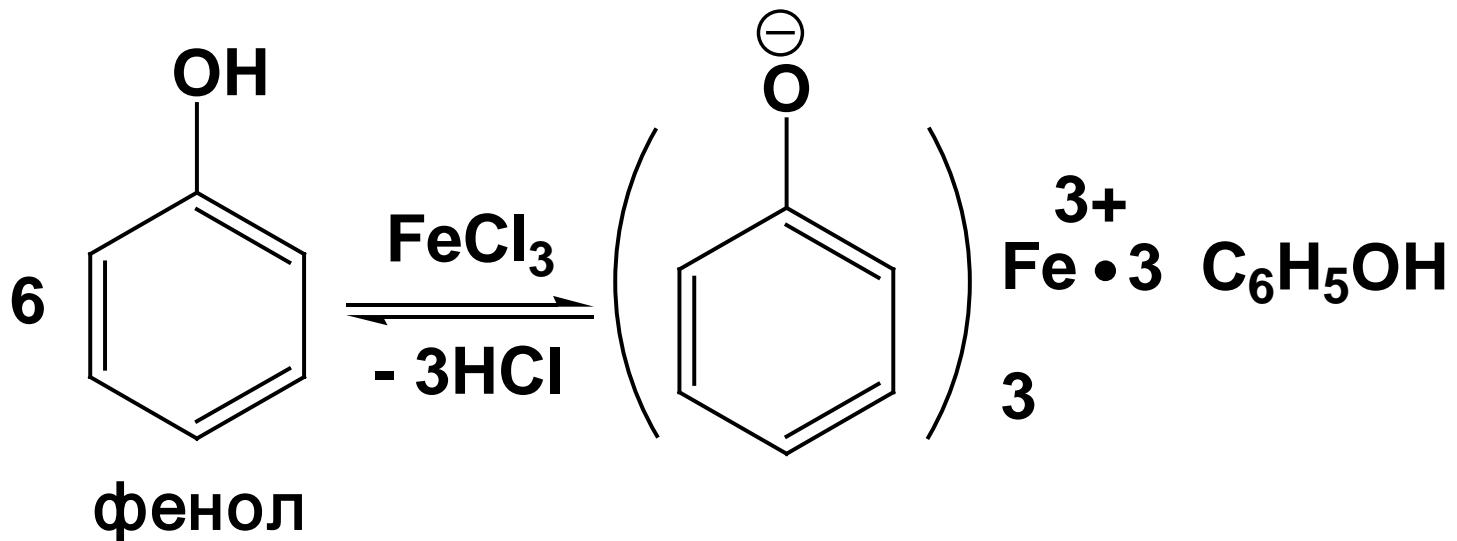
Увеличение полярности связи О-Н и увеличение кислотности

Т.к. фенолы довольно сильные
к-ты, они образуют с солями Fe^{+3}
окрашенные комплексные
соединения, хорошо
диссоциирующие в растворах:



Качественная реакция на фенолы

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)



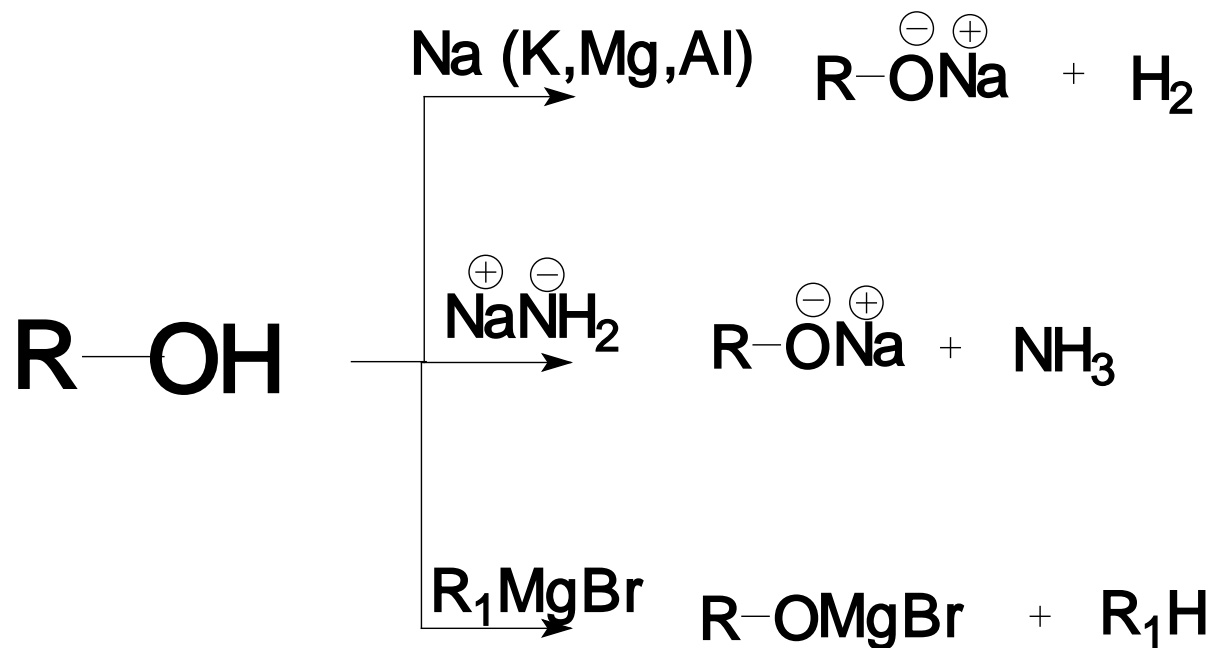
Это химич. тесты на фенолы и нафтолы!!!!!!.

фенол, } красное
м-крезол } окрашивание

резорцин - фиолетовое

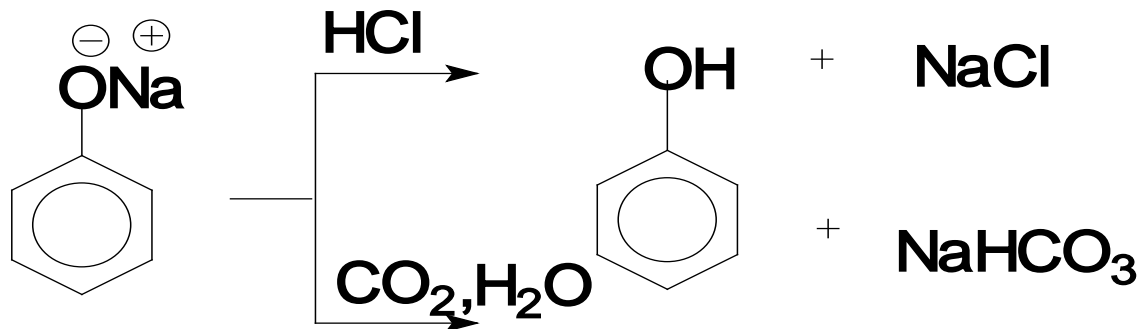
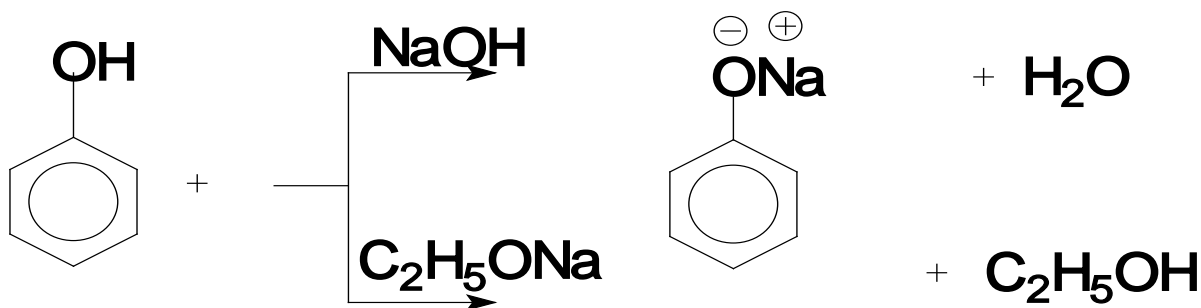
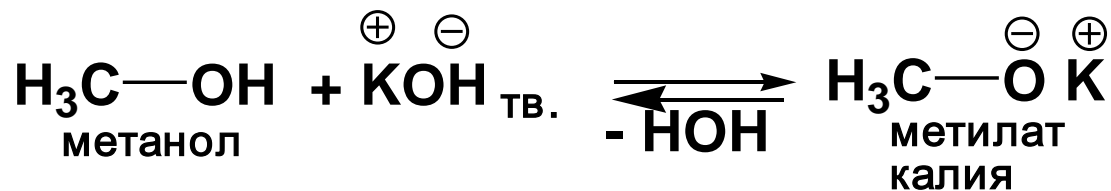
пирокатехин, }
β-нафтол } зеленое

Образование алколюлятов и фенолятов.



Спирты являются слабыми кислотами. Они практически не реагируют с водными растворами щелочей.

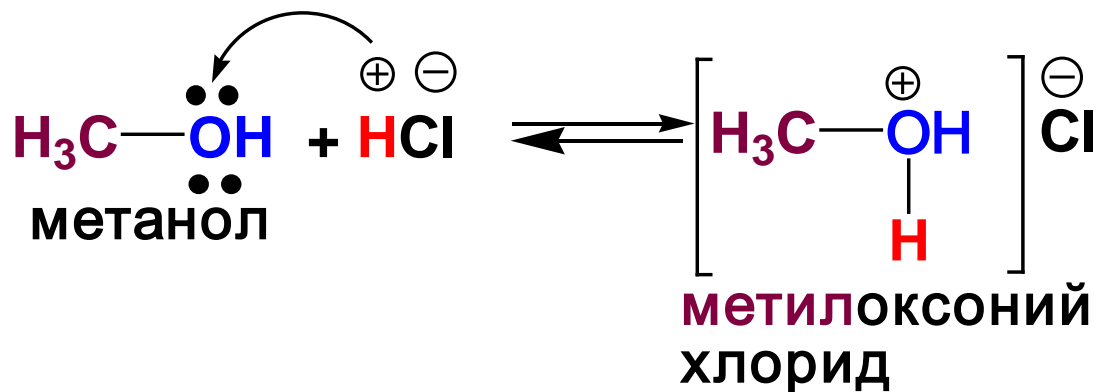
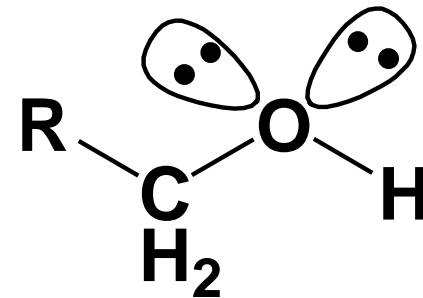
Только низшие спирты (метанол, этанол) способны давать алкоголяты при взаимодействии с твердыми щелочами (KOH, NaOH).



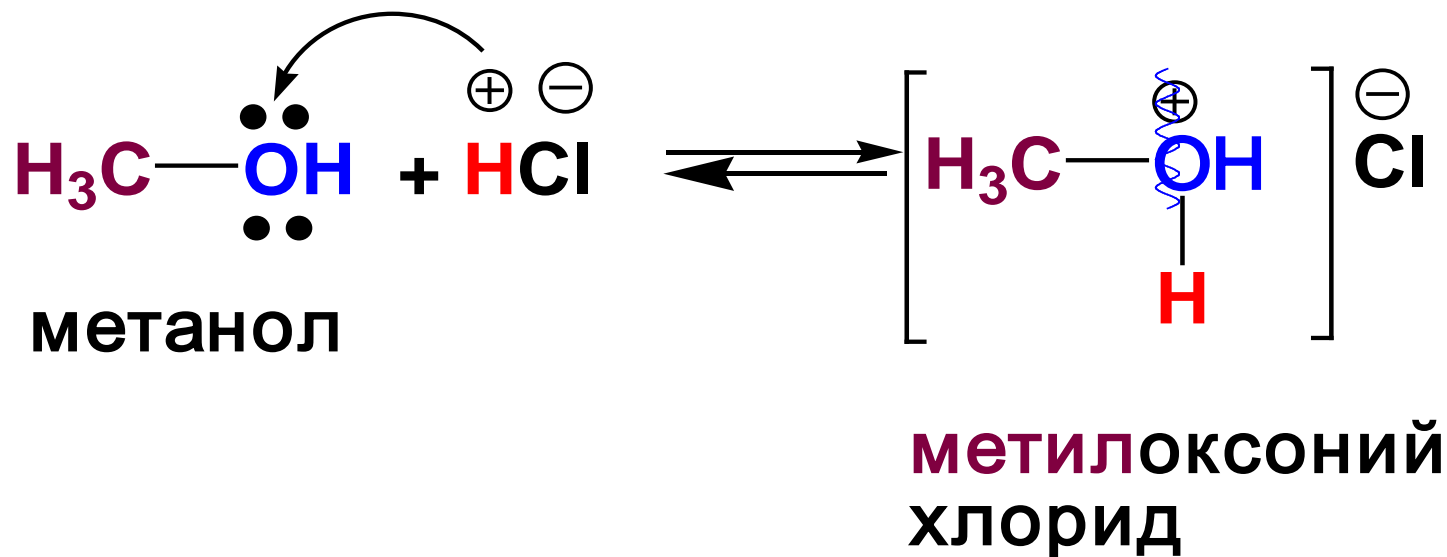
Спирты как основания

Благодаря наличию в молекулах спиртов **атома кислорода, содержащего неподеленные электронные пары**, они способны взаимодействовать с протонными кислотами (присоединять протон) и кислотами Льюиса. Следовательно, спирты представляют собой не только кислоты, но и основания (**амфотерные соединения**).

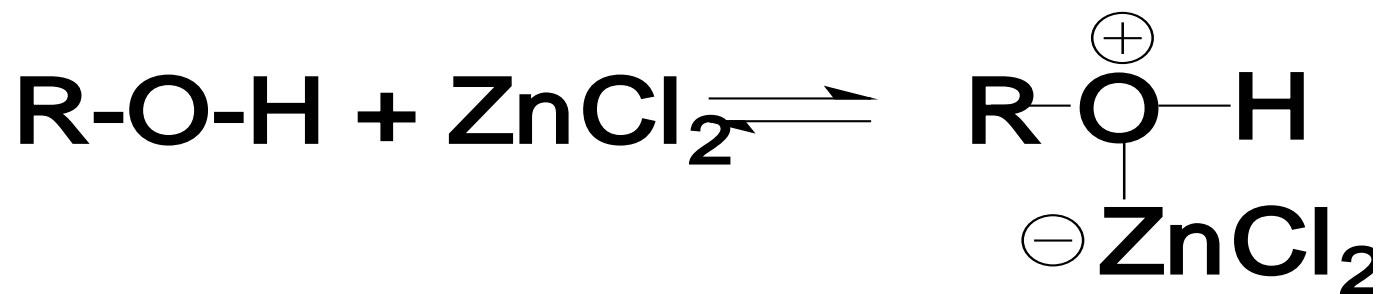
При взаимодействии с кислотами спирты образуют алкилоксониевые соли



**Спирты - основания средней силы,
поэтому реагируют только с сильными
Н - кислотами и образуют соли
алкилоксония, обладающие высокой
реакционной способностью:**



Полярность связи О-Н спиртов можно также увеличить с помощью кислот Льюиса, которые выполняют роль катализаторов:



ZnCl₂ используется как катализатор в реакциях S_N первичных и вторичных спиртов с HCl.

Фенолы не обладают основными свойствами вследствие + М эффекта ОН, т.е. не протонируются по гр.ОН в реакциях даже с сильными кислотами.

Как кислоты, фенолы реагируют с водными растворами NaOH и образуют соли – феноксиды!!!!.

Соли спиртов и фенолов

Алкоксиды и феноксиды

используются в органическом синтезе:

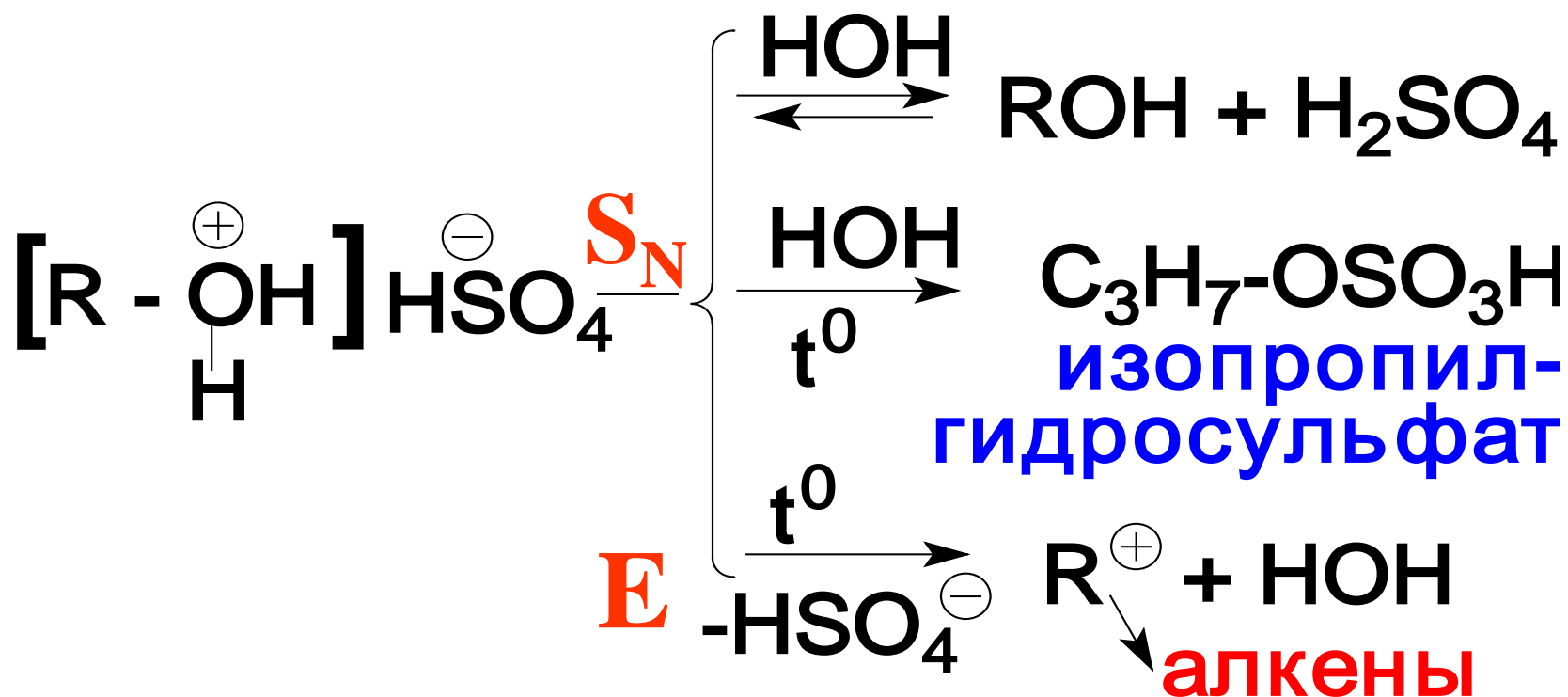
А) в S_N - реакциях, как сильные нуклеофильные реагенты;

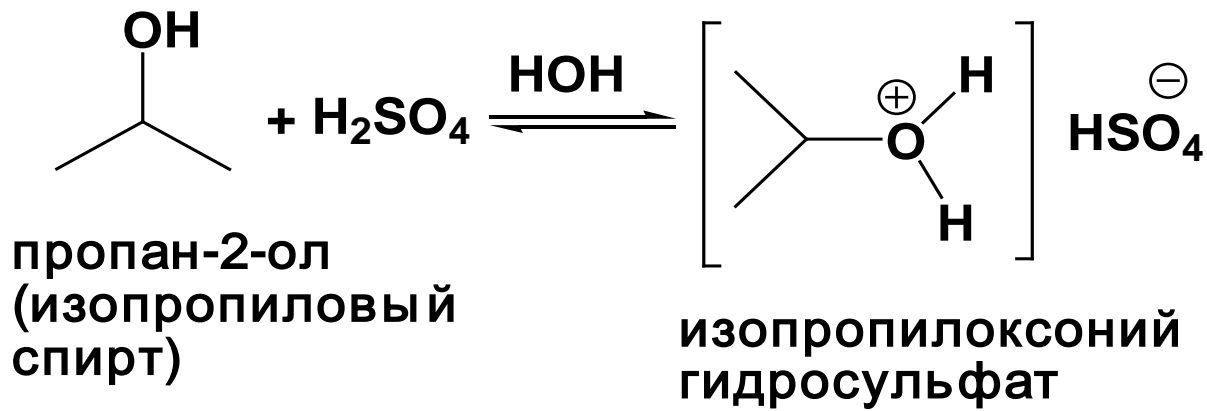
Б) в E - реакциях, как сильные основания, растворимые в органических растворителях.

Свойства оксониевых солей:

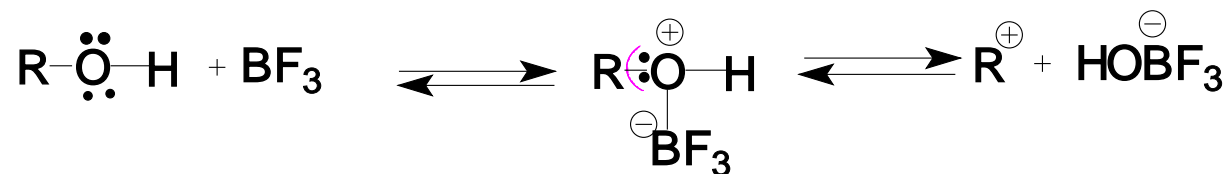
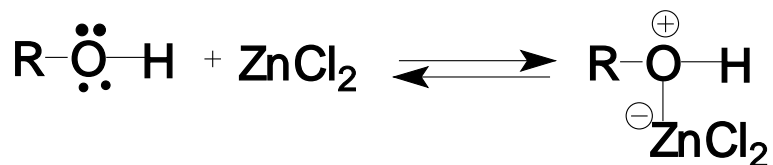
- а) сильные О-Н-к-ты,**
- б) легко гидролизуются водой,**
- в) при нагревании образуют сложные эфиры (орг. и неорг. к-т)**
- г) отщепляют выгодную уходящую группу, образуя катионы.**

Примеры реакций:





С кислотами Льюиса:



Алкильный катион выступает как электрофильный реагент.

Резюме

Спирты - слабые к-ты и основания средней силы.

Причина: высокая ЭО и низкая поляризуемость n -электронов атома O.

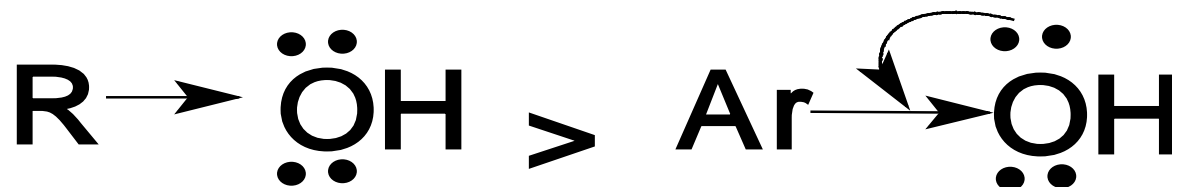
Фенолы - более сильные к-ты, но не обладают основными свойствами, не протонируются.

Причина одна и та же:
+ Мэфф гр. OH

Спирты и фенолы как нуклеоф. реагенты

Спирты – **слабые** нуклеофилы
вследствие высокой ЭО и низкой
поляризуемости атома кислорода

Фенолы, по сравнению со спиртами,
еще **более слабые** Nu **вследствие** $+M_{эфф}$
ОН-группы

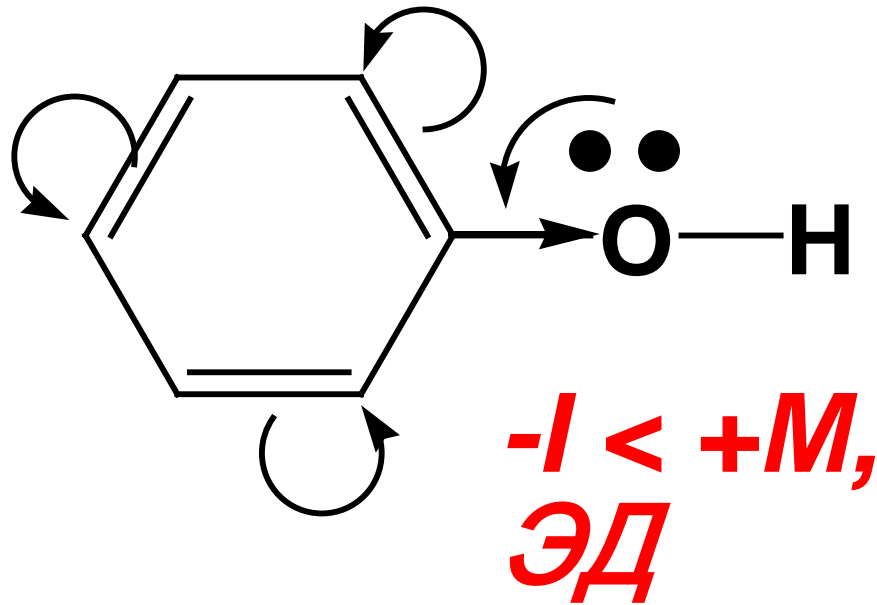


Основность спиртов растет в ряду:

Метанол < первичные < вторичные < третичные

- Фенолы из-за +M-эффекта основными свойствами не обладают и не образуют оксониевых солей.

Гидроксильная группа фенолов находится в сопряжении с ароматическим циклом



• Анионы > сильные Nu, чем

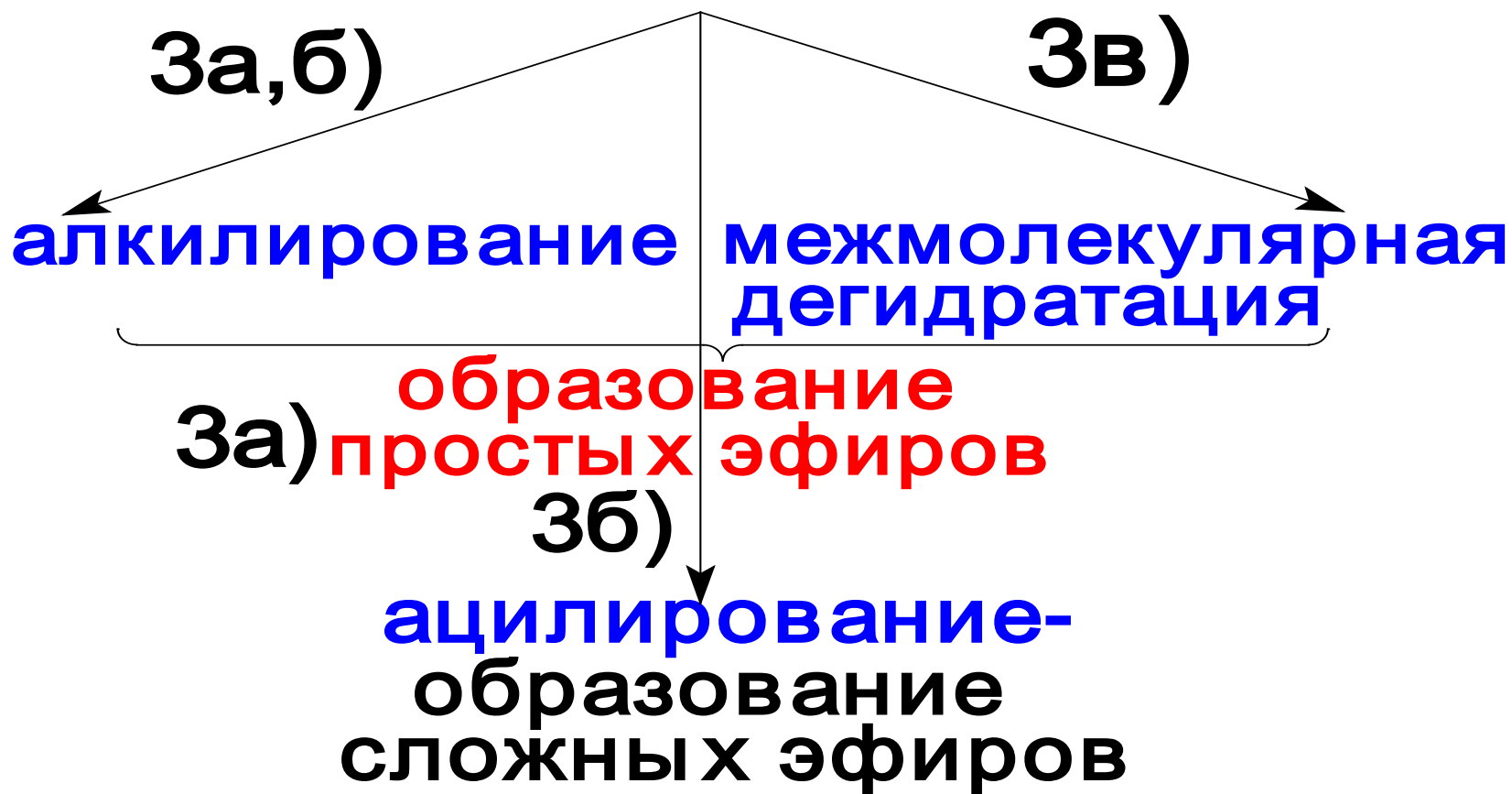
молекулы:



Нуклеофильность спиртов выше в среде полярных апротонных растворителей, например, **DMSO**.

Причина: из-за отсутствия водородных связей меньше степень сольватации, поэтому выше нуклеофильность!!!.

Реакции спиртов и фенолов как нуклеофильных реагентов



За) Реакции О-алкилирования - методы синтеза простых эфиров.

**В роли алкилирующих агентов
используются галогенопроизводные,
диалкилсульфаты, алкилсульфонаты.**

Особенности алкилирования спиртов

Как слабые нуклеофилы, спирты не реагируют с первичными и вторичными RHal по механизму S_N2!!!!.

Только метанол и этанол реагируют с более активными третичными, аллильными и бензильными RHal по механизму S_N1 (см.раздел «RHal»)

Поэтому необходимо активировать спирты по атому O, т.е. перевести молекулы в ионную форму с образованием алкоксид-ионов

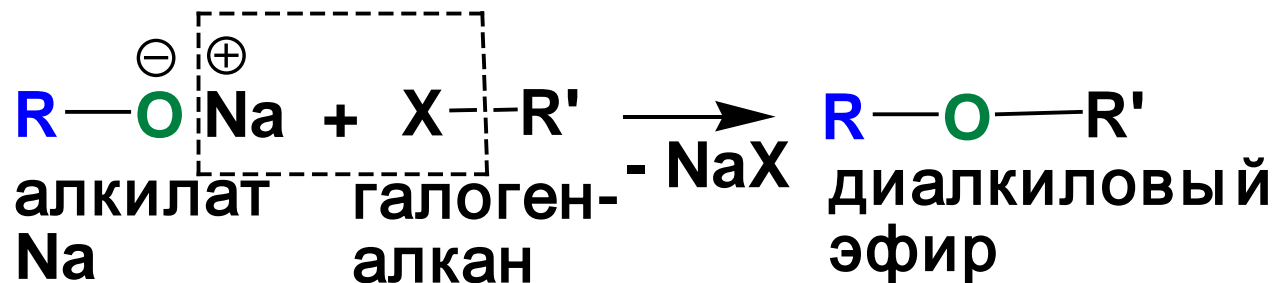
Алкоксид- ионы, - как > сильные Nu и основания, реагируют и по S_N2, и по E-механизмам.

Эти свойства проявляются в синтезах Вильямсона, в ходе которых образуются простые эфиры и алкены

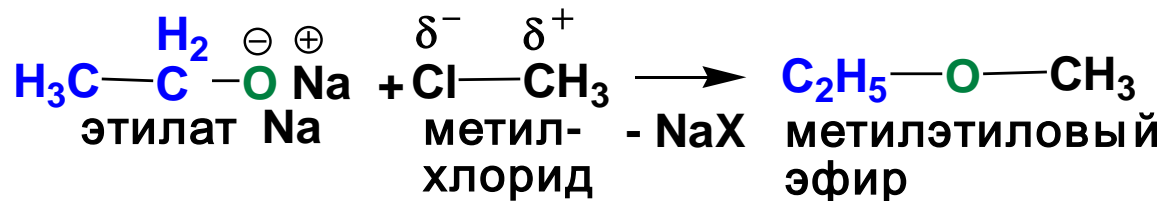
2. Реакции с участием нуклеофильного центра.

2.1. O-алкилирование.

(Реакция Вильямсона):



Например, метилэтиловый эфир:



Очевидно, что данная реакция является типичной реакцией нуклеофильного замещения

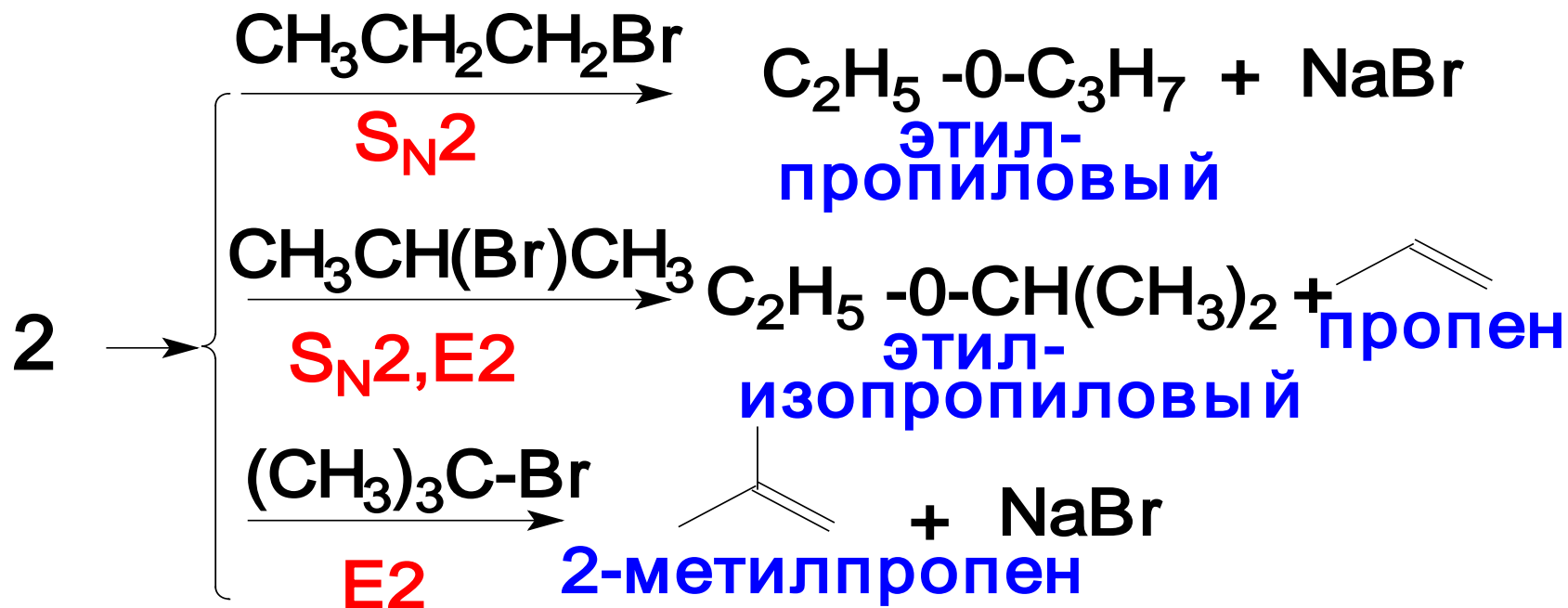
S_N (S_N2 или S_N1).

Необходимо учитывать, что такие реакции всегда сопровождаются реакциями элиминирования (отщепления HX) - образованием алкенов.

Чтобы минимизировать образование алкена следует, по возможности, использовать в реакции первичный галогеналкан, который, как известно, менее склонен к реакциям элиминирования.

Примеры алкилирования спиртов

1 стадия-активация Nu, 2 ст.- S_N2 или E2



В случае *трет*-Rhal вероятность протекания реакции элиминирования особенно высока, т.к.:

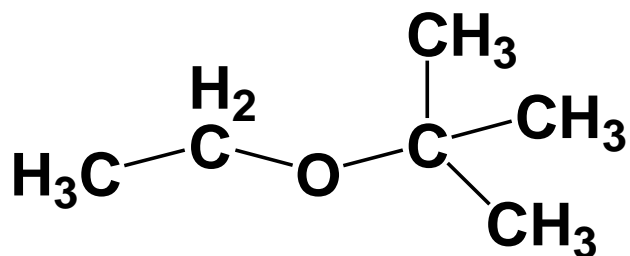
- а) интермедиа[⊖]т – *трет*-карбокатион;
- б) образующиеся алкоксид-анионы R-O⁻ – очень сильные основания.

Планирование синтеза Вильямсона

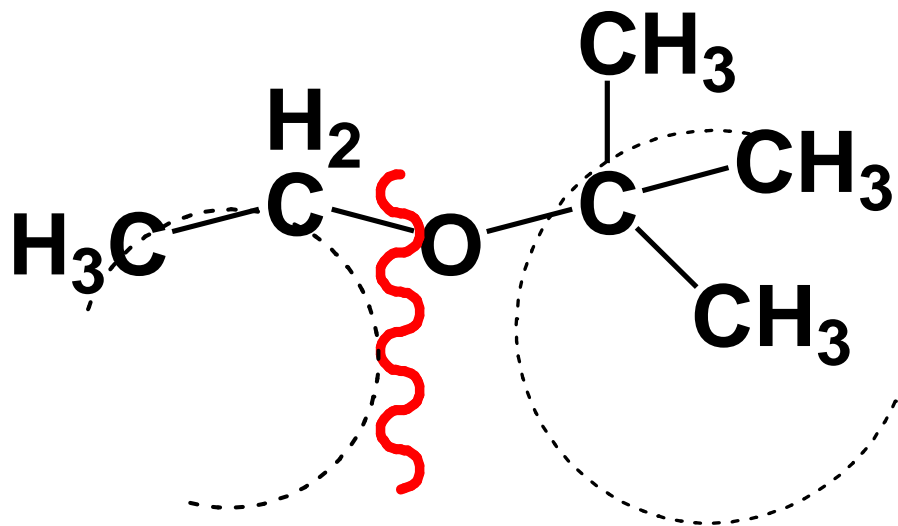
Высокий выход простого эфира – это результат правильного выбора исходных реагента и субстрата!!!

В ходе синтеза необходимо уменьшить роль реакции элиминирования и, соответственно, выход побочных продуктов – алкенов.

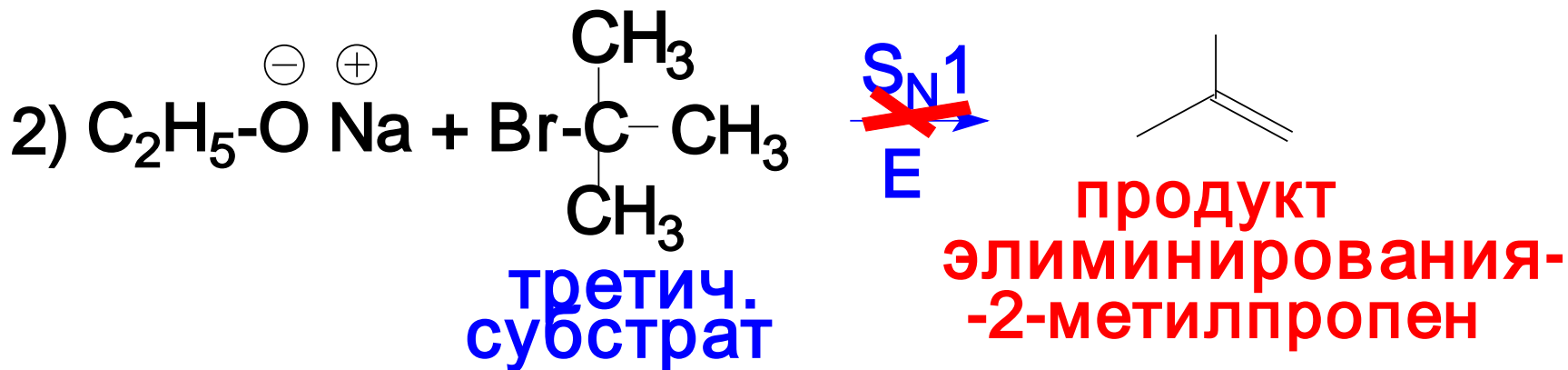
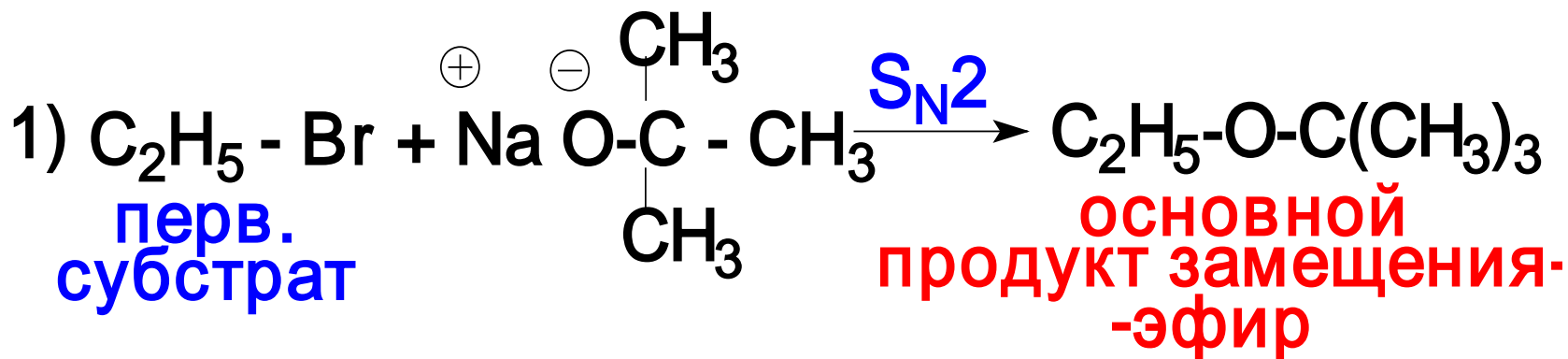
Например:



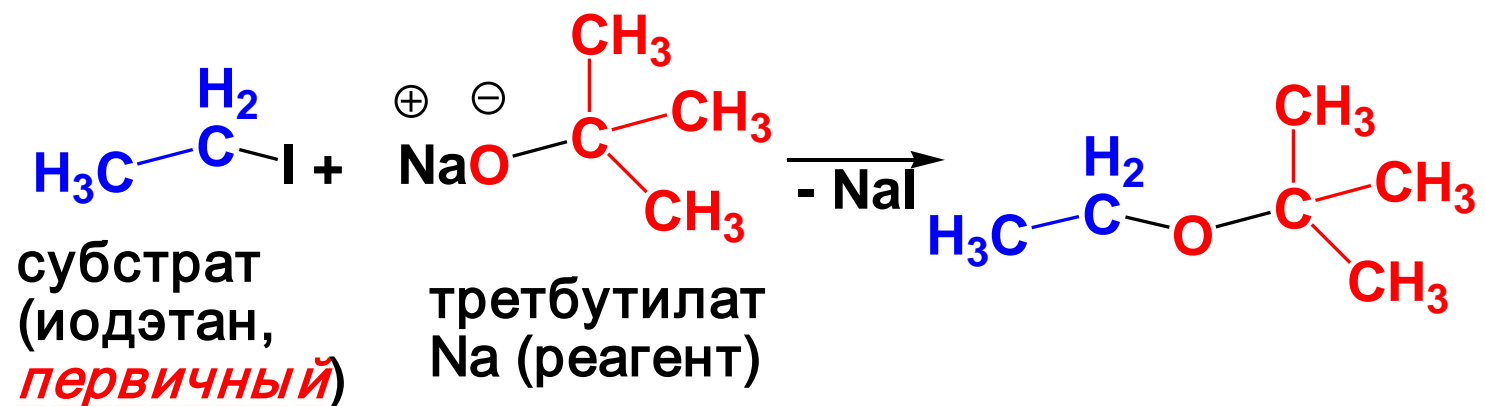
Необходимо синтезировать этил-*трет*-бутиловый эфир по реакции Вильямсона.



Варианты 1 и 2



Тогда уравнение реакции получения данного эфира



Следует отметить, что простые эфиры образуются также в реакции межмолекулярной дегидратации, которая будет рассмотрена ниже.

Для получения метиловых и этиловых эфиров чаще используют диалкилсульфаты или сульфонаты.



Фенолы и фенокси́ды, как > слабые Nu
реагенты, в реакциях алкилирования

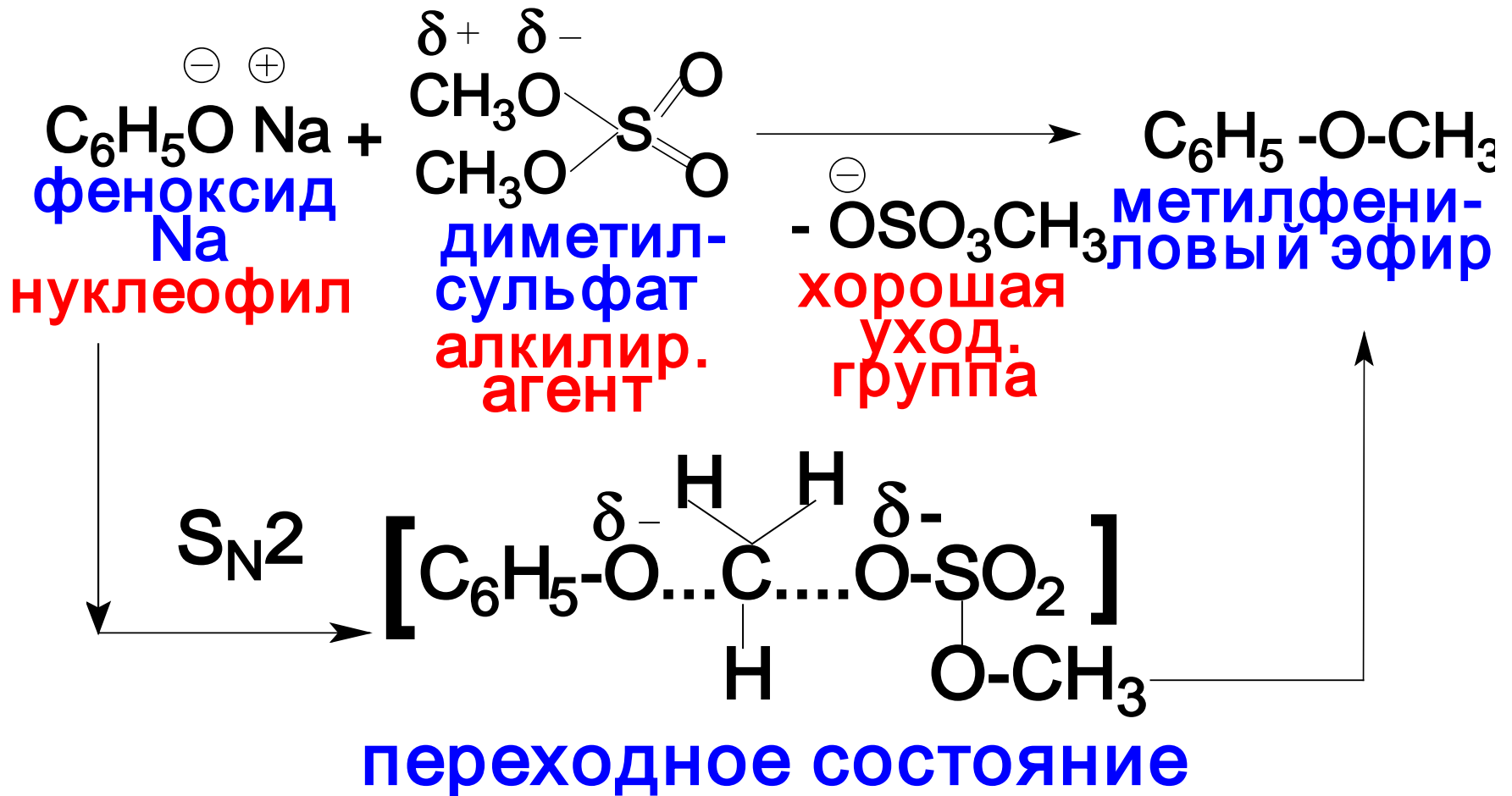
не реагируют с Cl- и Br-алканами.

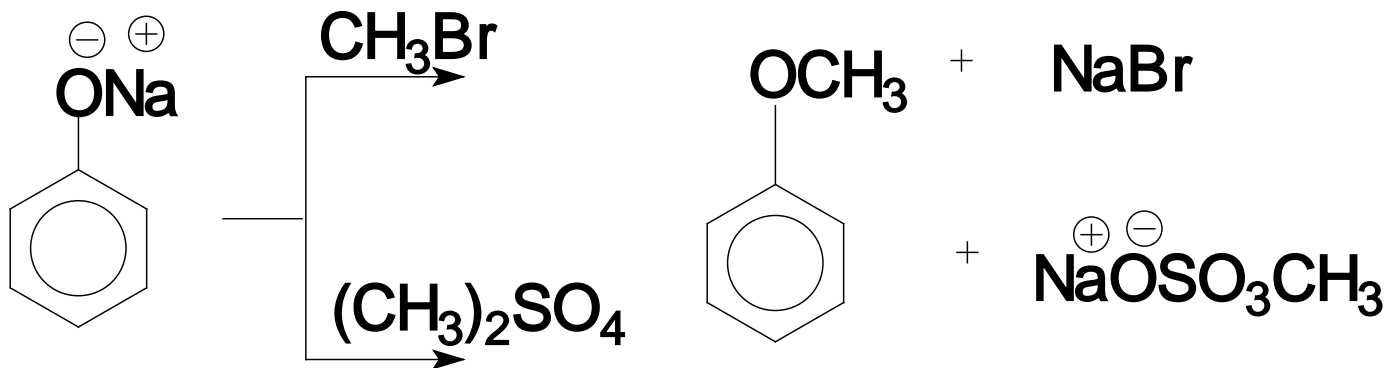
Требуются более активные
алкилирующие агенты!!!.

Так, для синтеза метилфенилового
эфира (анизола) используют:

мети́одид, диметилсульфат (ДМС) или
диазометан (ДАМ) (см. Соли диазония)

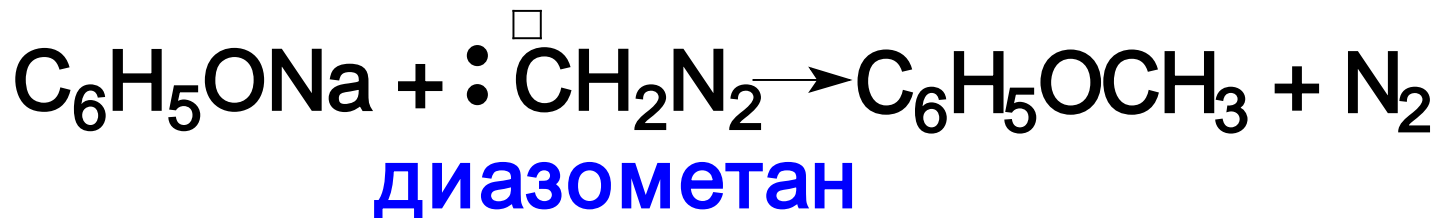
Синтез анизола (S_N2) в щелочной среде





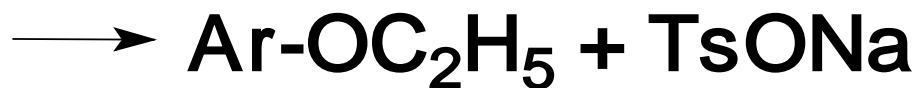
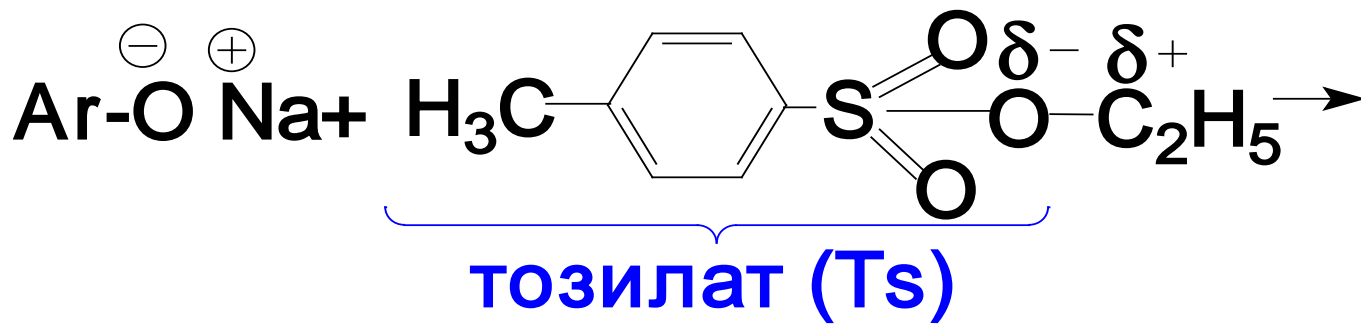
Другие методы синтеза **анизола**(а) и **фенетола** (б)

а) Алкилирующий агент- диазометан

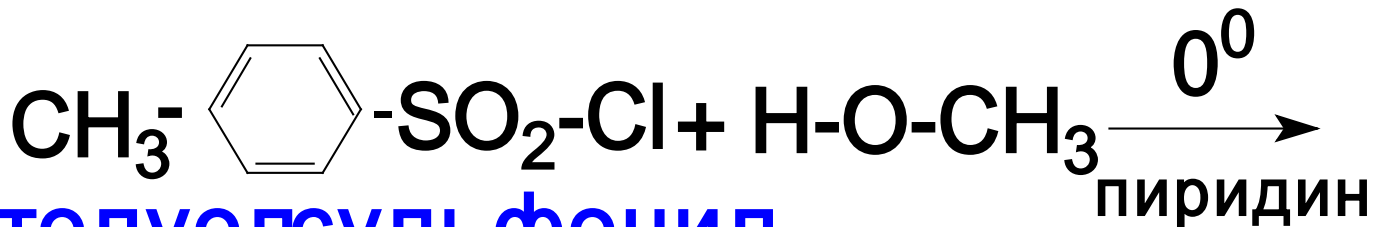


б) Алкилирующий агент-

этил-п-толуолсульфонат (этилтозилат)

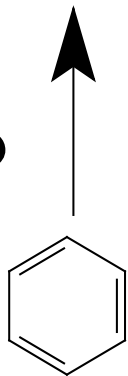


в) Синтез тозилатов



**п-толуолсульфонил
хлорид
(тозилхлорид Ts-Cl)**

п-стадий?

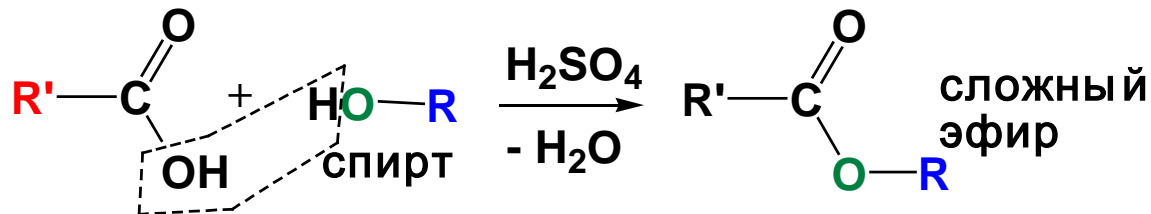


2.2. O-ацилирование.

Ацилирование – введение ацильной группы **RCO** вместо H или катиона металла



Спирты при взаимодействии с карбоновыми кислотами в присутствии каталитических количеств серной кислоты вступают в реакцию **ЭТЕРИФИКАЦИИ** с образованием сложных эфиров



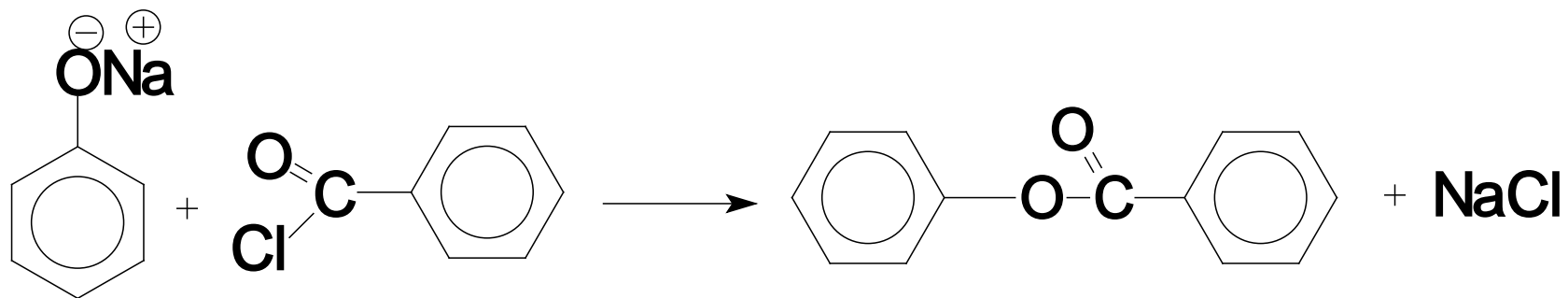
O-ацилирование фенолов

Ацилирующие агенты- ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот.

Нуклеофилы – фенолы в щелочной среде (образуются феноксиды щелочных металлов)

Продукты реакций - сложные эфиры фенолов и карбоновых кислот.

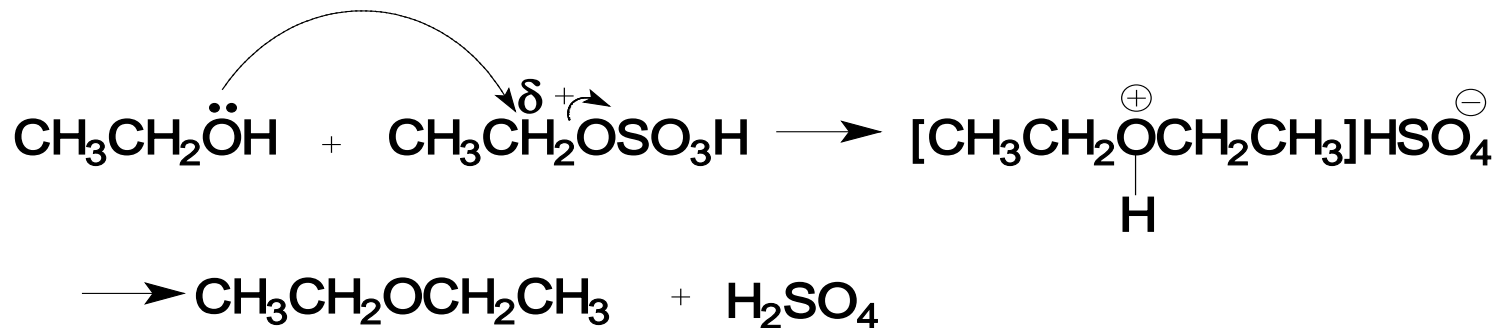
Ацилирование фенолов:



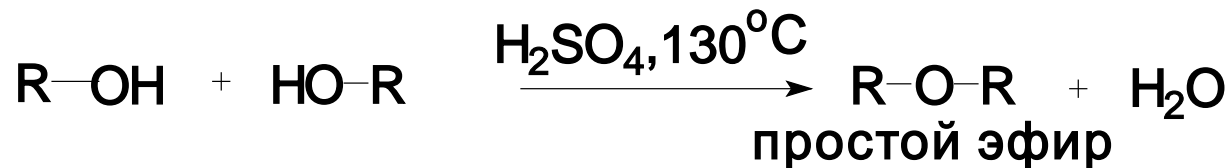
2.3. Получение эфиров минеральных кислот.



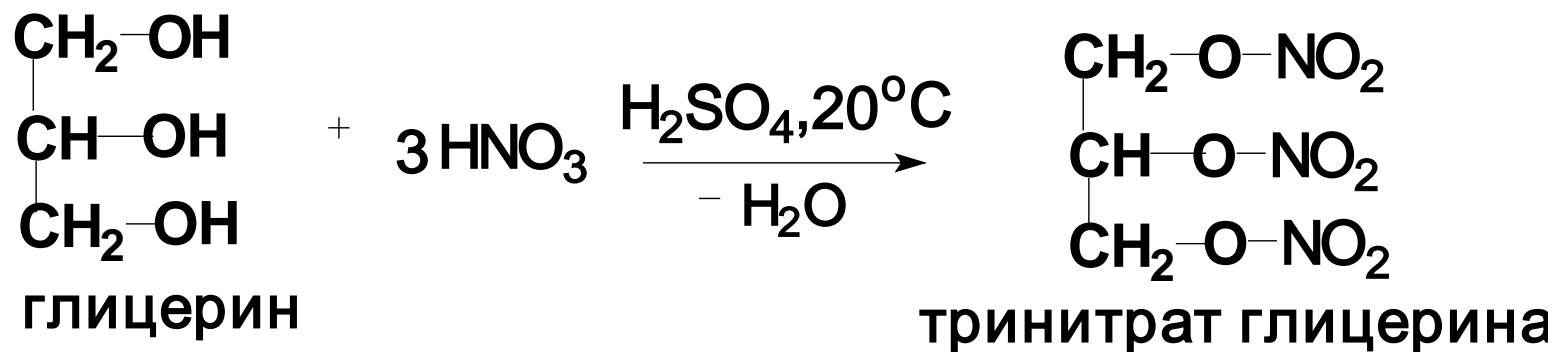
Устойчивость сульфат ионов делает возможным их замещение даже такими слабыми нуклеофилами как спирты:



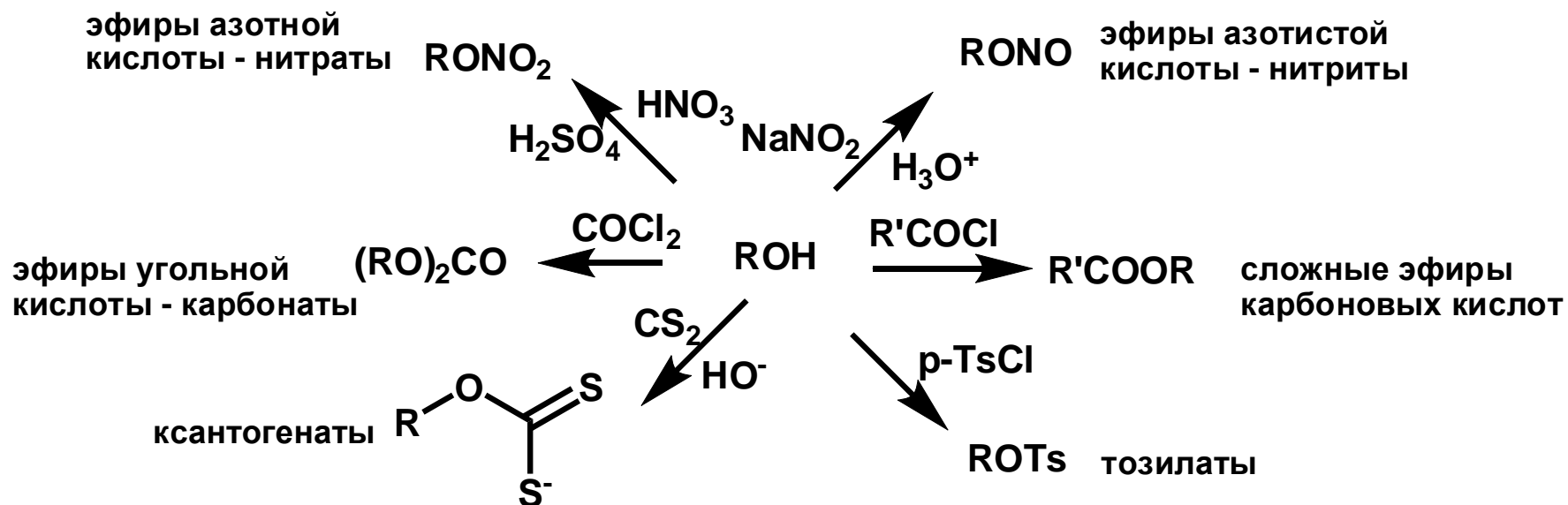
На практике реакцию ведут без выделения промежуточного алкилгидросульфата.



Происходит межмолекулярная дегидратация спиртов.

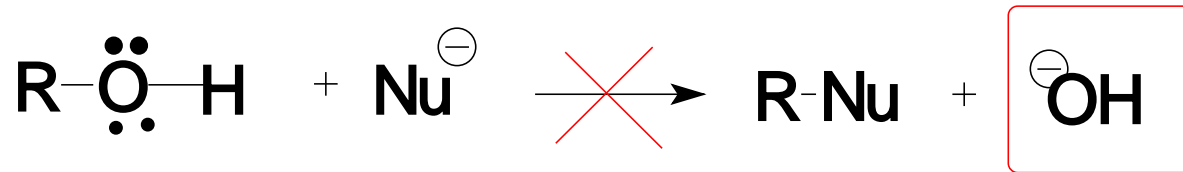


Получение эфиров

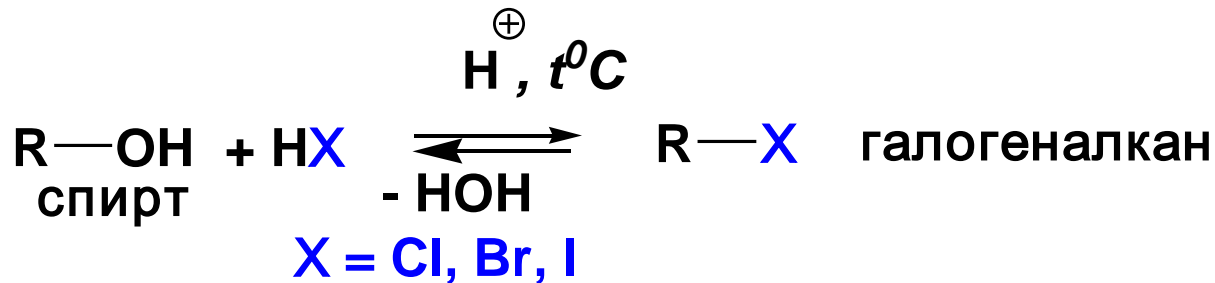


3. Нуклеофильное замещение **НО-** группы.

Анион **НО-** является невыгодной уходящей группой.



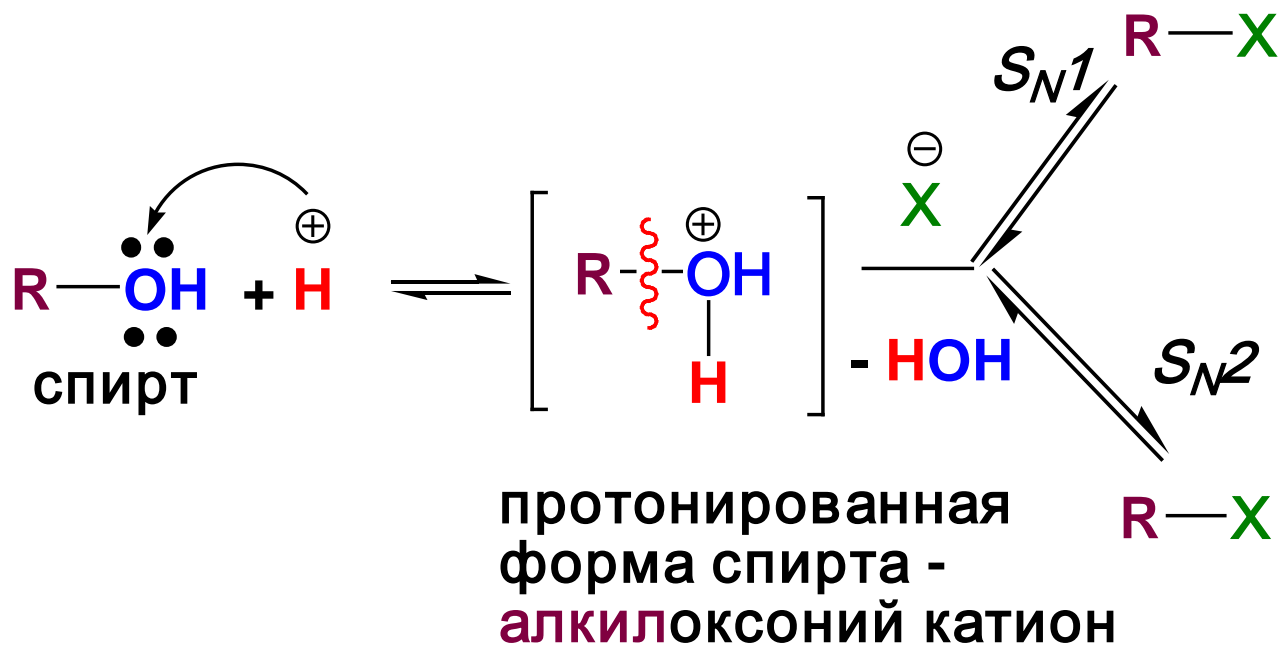
Поэтому замещение **ОН-** группы в спиртах идет в кислой среде. Роль кислоты (донора H^+) заключается в том, что происходит протонирование **ОН-** группы и образование новой уходящей группы – молекулы воды.



Для **HF** реакция не идет.

У фенолов подвижность **НО- группы снижена. (Причины, см Учебник, стр.382).**

Превращение является нуклеофильным замещением протонированной гидроксильной группы (молекулы воды), протекающее по S_N1 либо по S_N2 механизму.



Для первичных спиртов характерен S_N2 -механизм, а вторичные, третичные, аллиловые и бензиловые спирты реагируют по S_N1 -механизму. (см Учебник, стр.383).

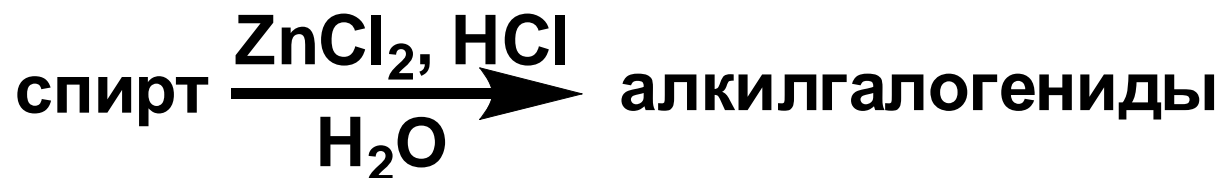
- Реакционная способность HNaI падает в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.
- HI – восстановитель, возможны побочные реакциями.

Реакция HCl/ZnCl_2 - проба Лукаса.

Позволяет различить первичные (исключение- аллиловый и бензиловый спирты), вторичные и третичные спирты.

Качественные реакции на спирты:

проба Лукаса



Реактив Лукаса - HCl_{конц} + ZnCl₂, t_{комн.}

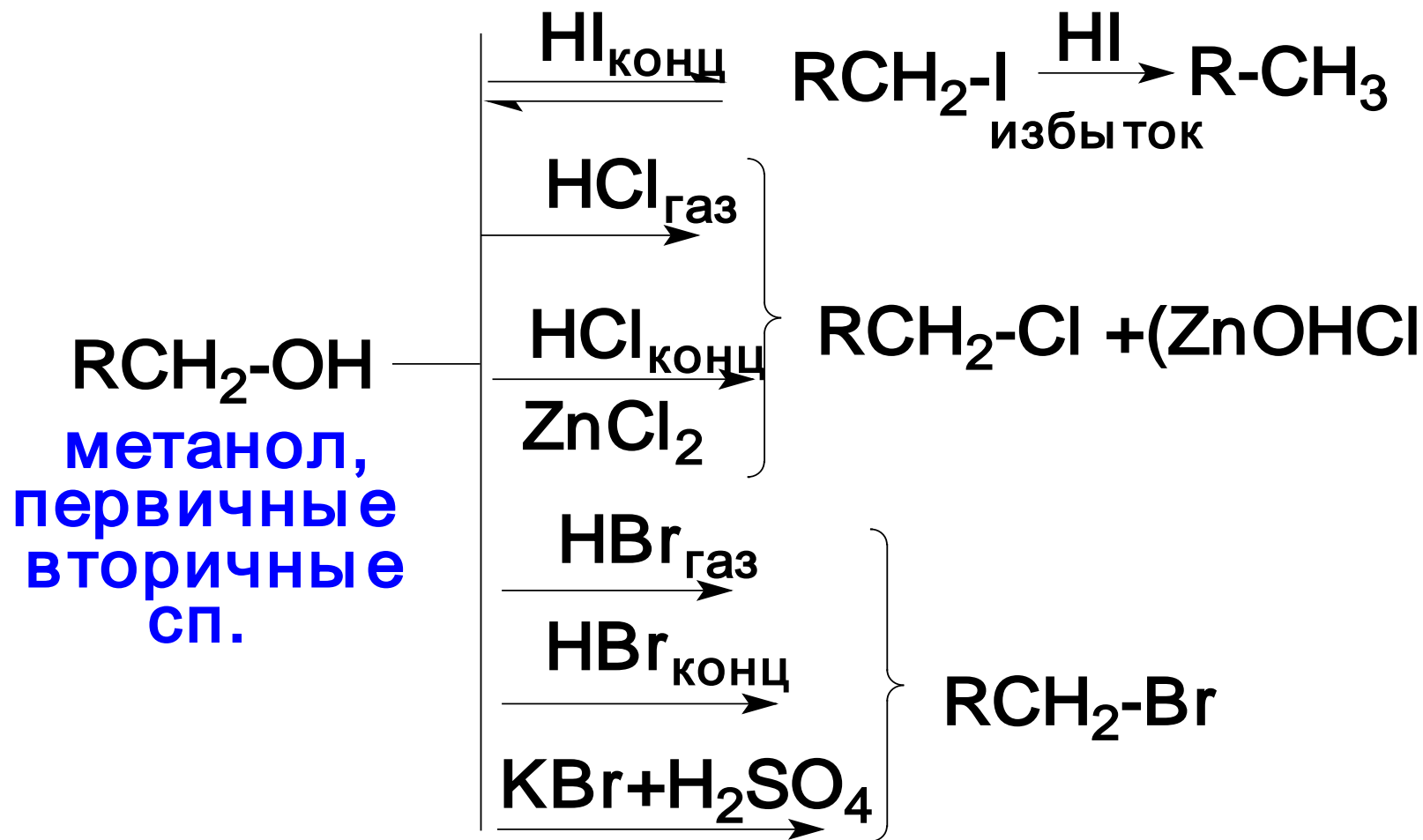
Трет. спирты реагируют быстро, образуя два слоя – вода и RHal;

Вторичные -~ через 5мин, мутный р-р;

Р-ры первич. спиртов (кроме аллилового и бензилового) в реактиве Лукаса

прозрачны, т.е. не реагируют.

Реакции перв. и втор. спиртов с
HI, HCl, HBr (при нагревании)

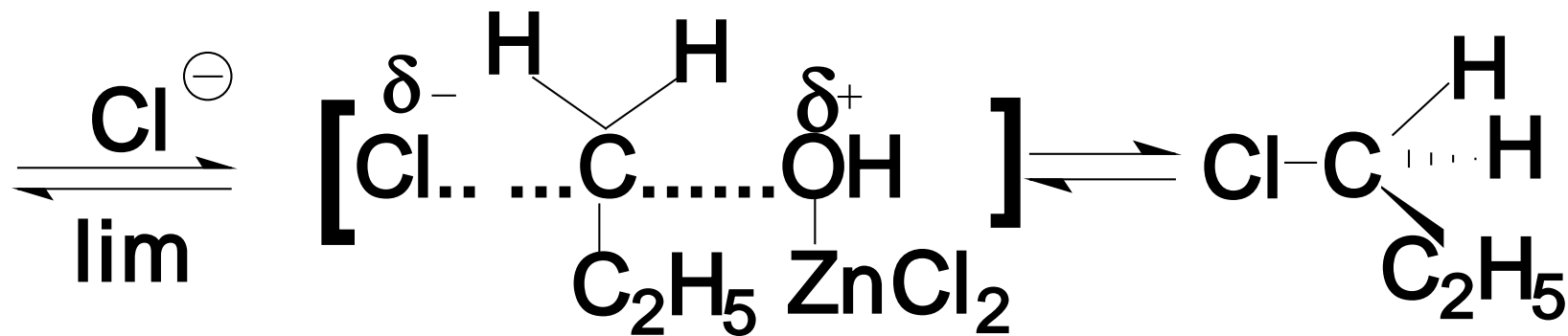


Метанол и пространственно
незатрудненные первичные спирты
активно реагируют по механизму S_N2
при нагревании

Вторич. спирты реагируют по
смешанному механизму (см. RHal)

Третич. спирты замещаются на
галоген по S_N1 - механизму
при комнатной температуре

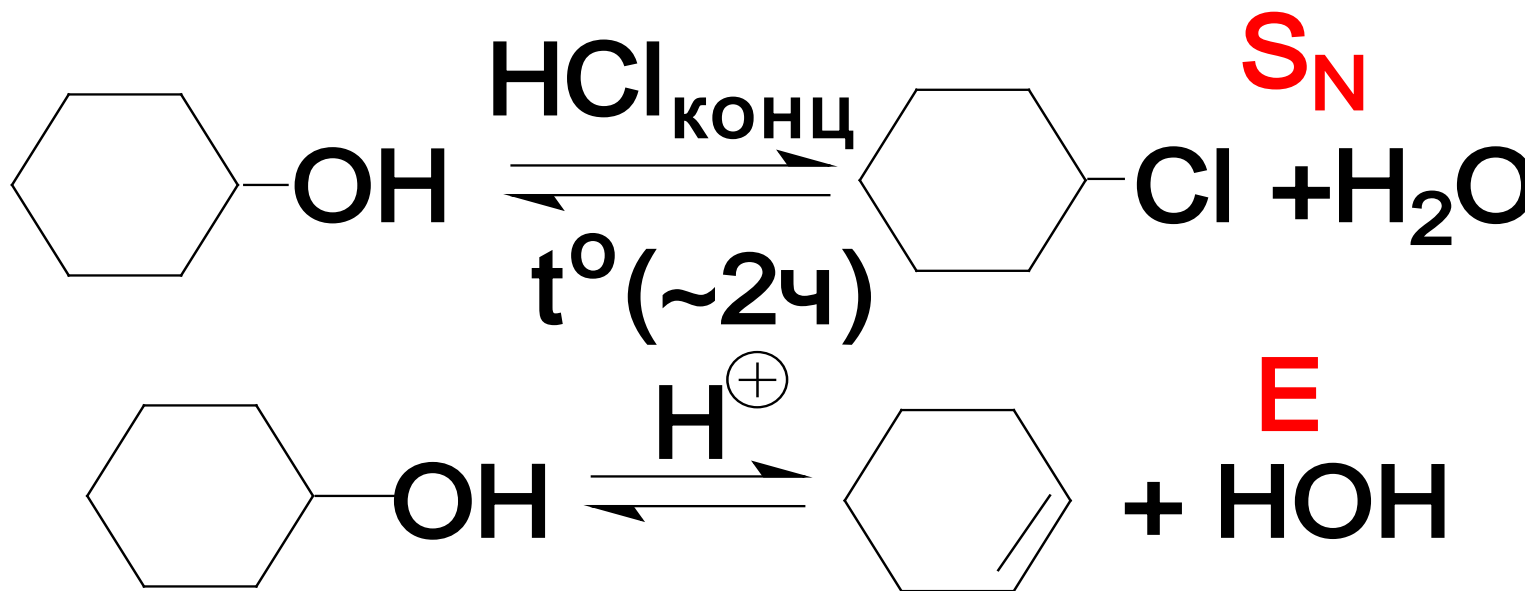
Механизм



переходное состояние

Конкуренция S_N и E-р-ций

Вторич. спирты + HCl (в отсутствие катализатора $ZnCl_2$ – требуется длительное нагревание):



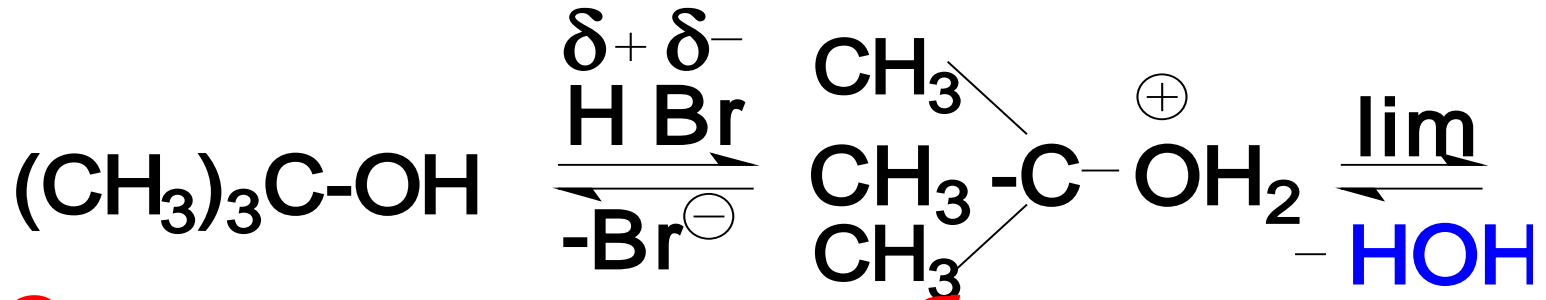
S_N1 -механизм

Реакции замещения ОН у *трет.*, аллильных и бензильных спиртов протекают **легко** с образованием на лим стадии делокализованного стабильного к-катиона.

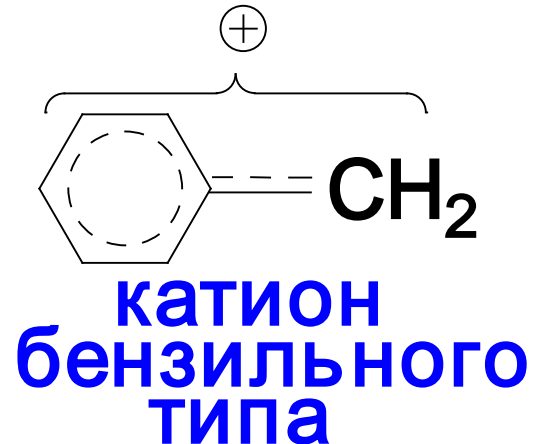
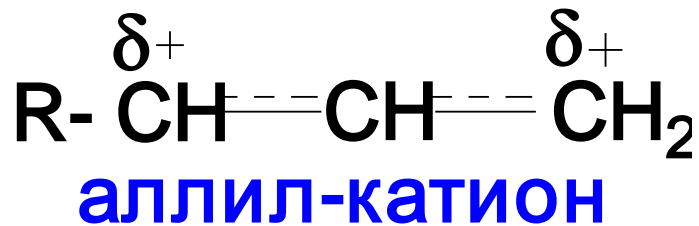
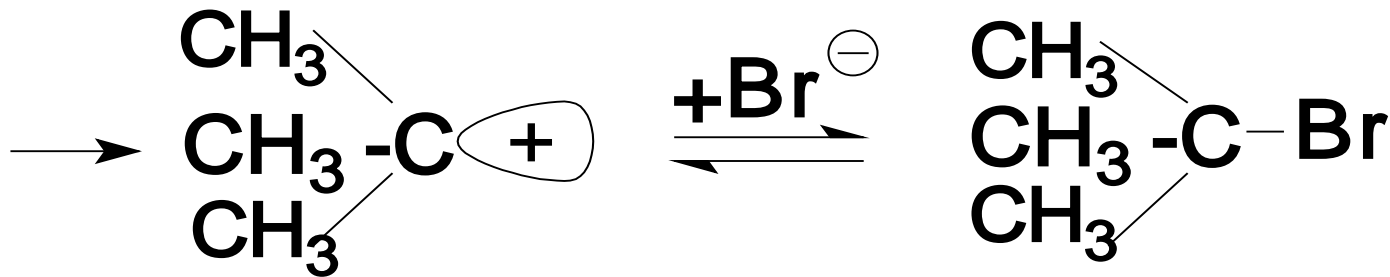
Реакц. способность спиртов уменьшается в ряду:

аллиловый ~ бензиловый >
третич. >> вторичный

Схема S_N1-механизма



Стадия активации субстрата



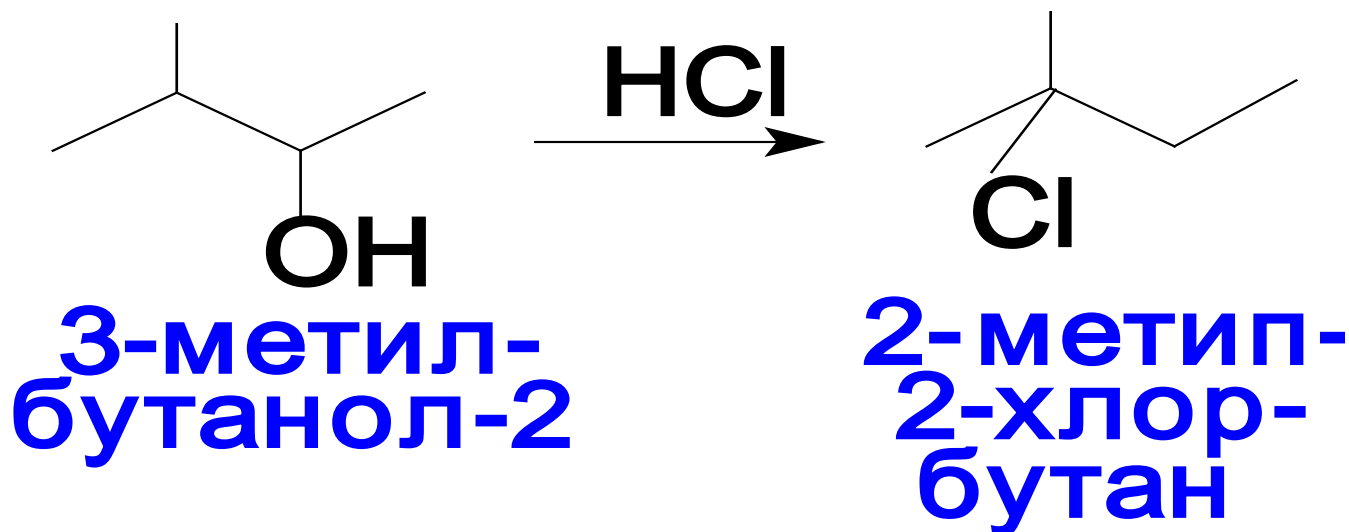
Стереохимический результат

Для оптически активных спиртов замещение по механизму S_N2 протекает с обращением конфигурации;

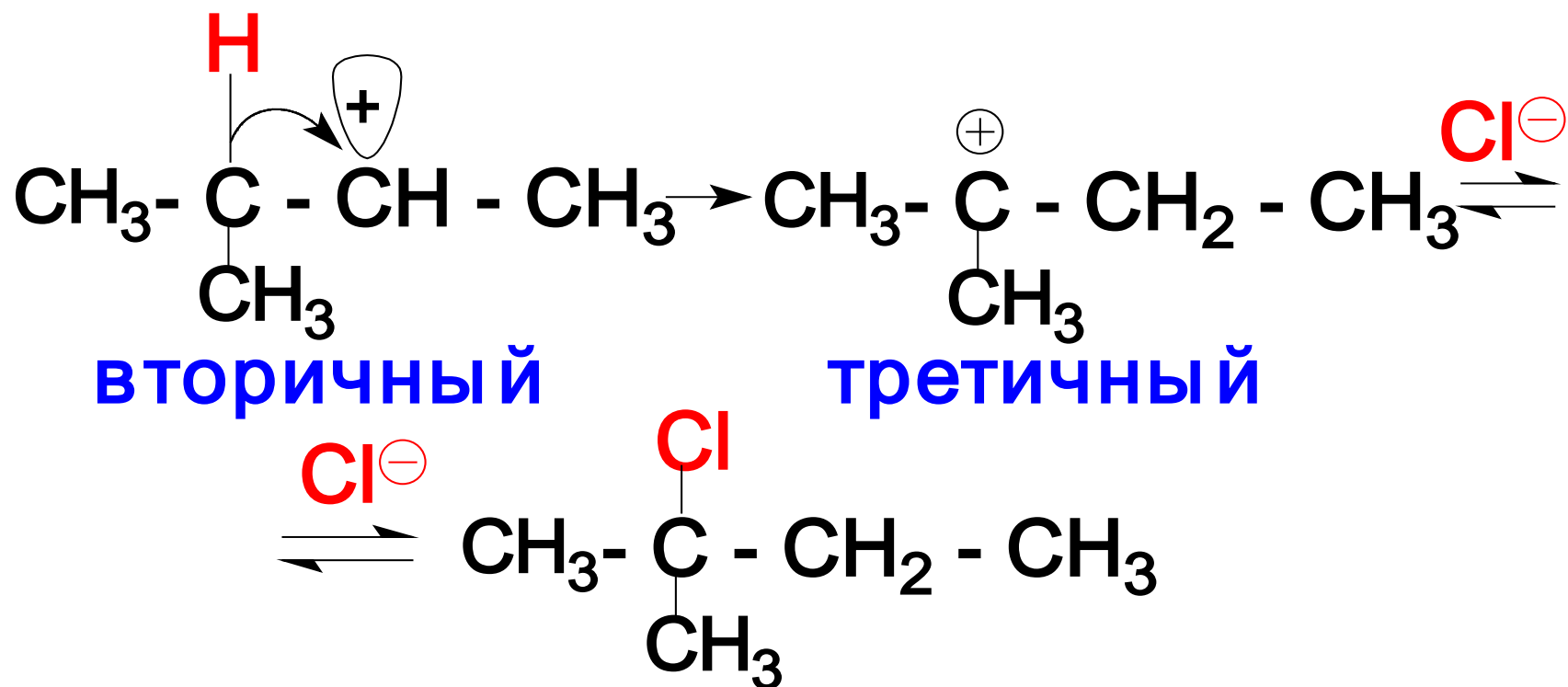
Оптически активные спирты, реагирующие по механизму S_N1 образуют оптически неактивную Рацемическую смесь.

Недостатки S_N1-механизма –
перегруппировки карбокатионов -
изменение углеродного скелета!!!

Например: 1,2-гидридный сдвиг

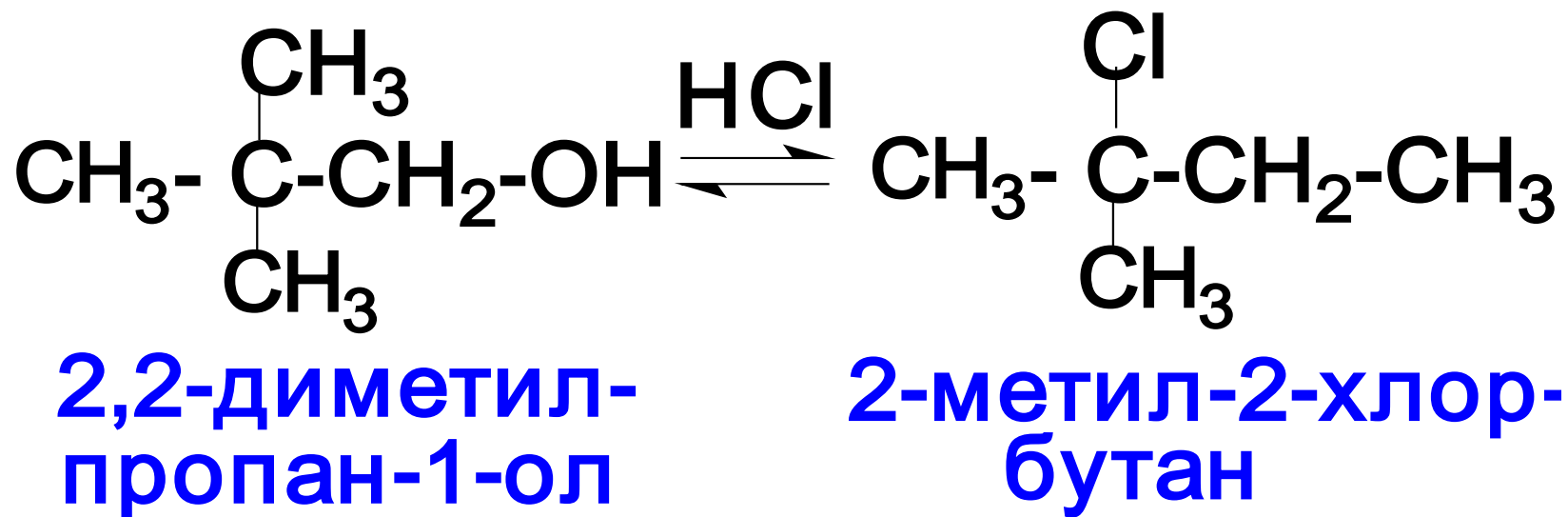


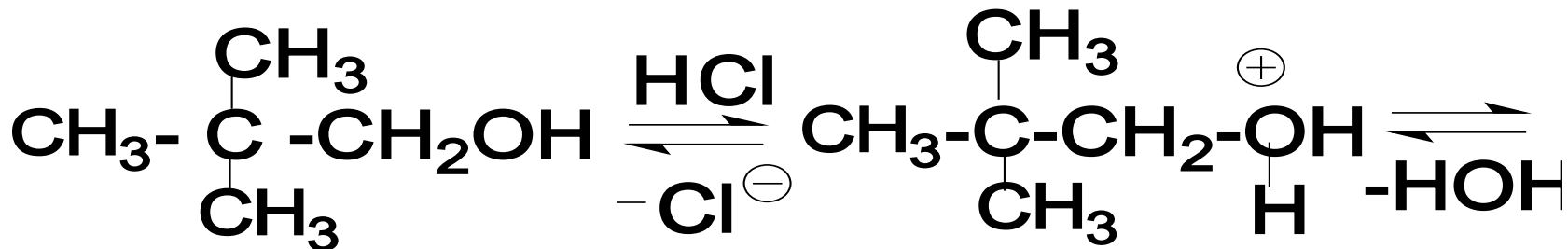
Механизм гидридного сдвига.



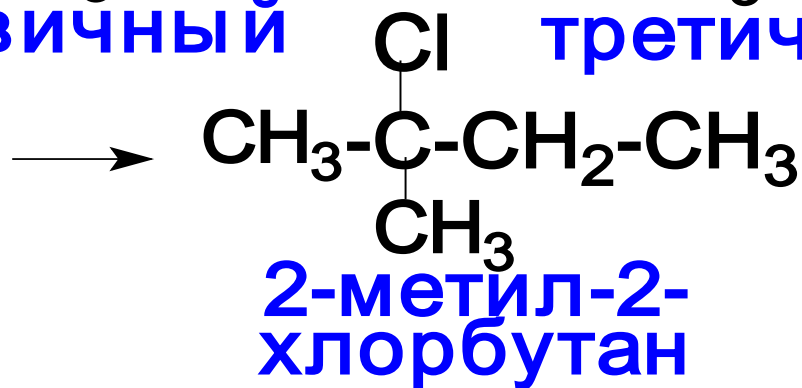
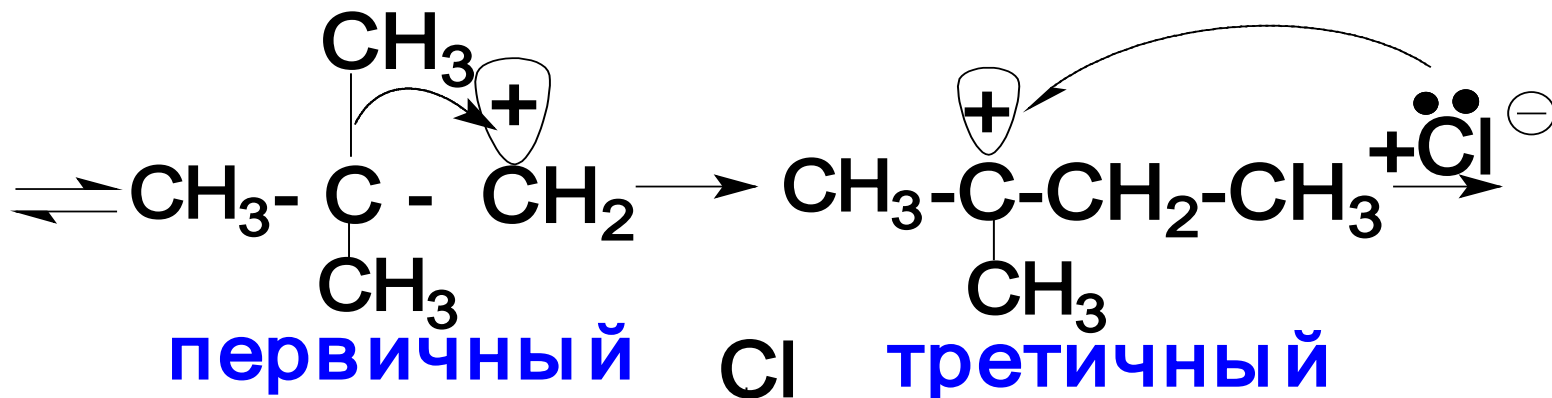
Алкильный сдвиг (перенос)

Превращение неопентилового (перв.) спирта в *трет.* RHal.

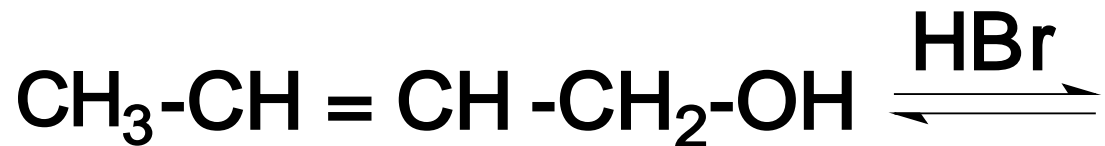




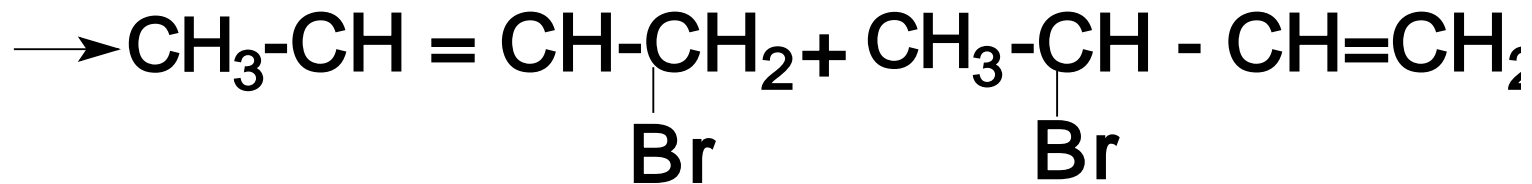
**неопенти-
ловый спирт**



Аллильная перегруппировка



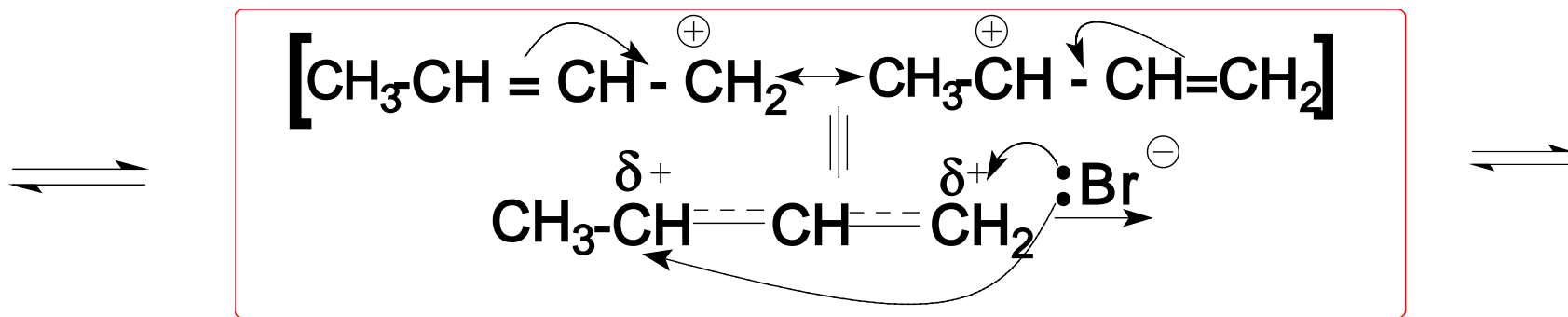
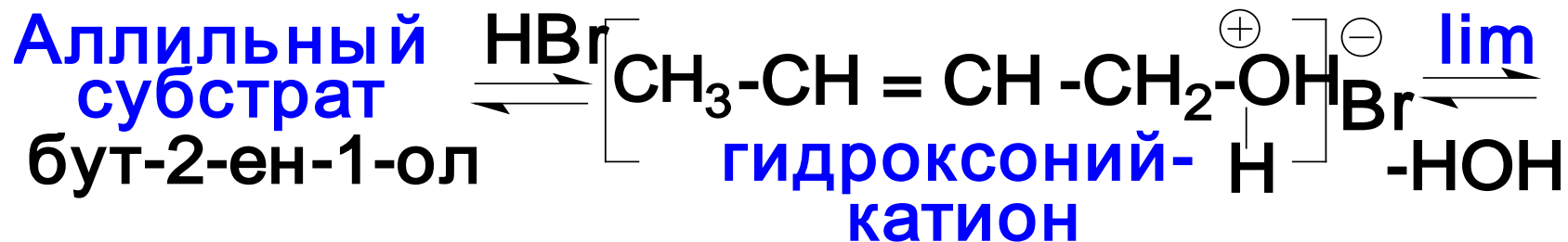
бут-2-ен-1-ол
критиловый спирт



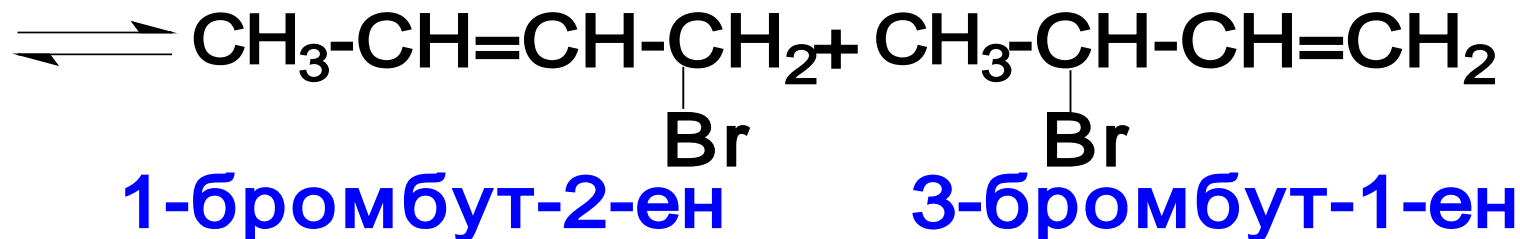
1-бромбут-2-ен

3-бромбут-1-ен

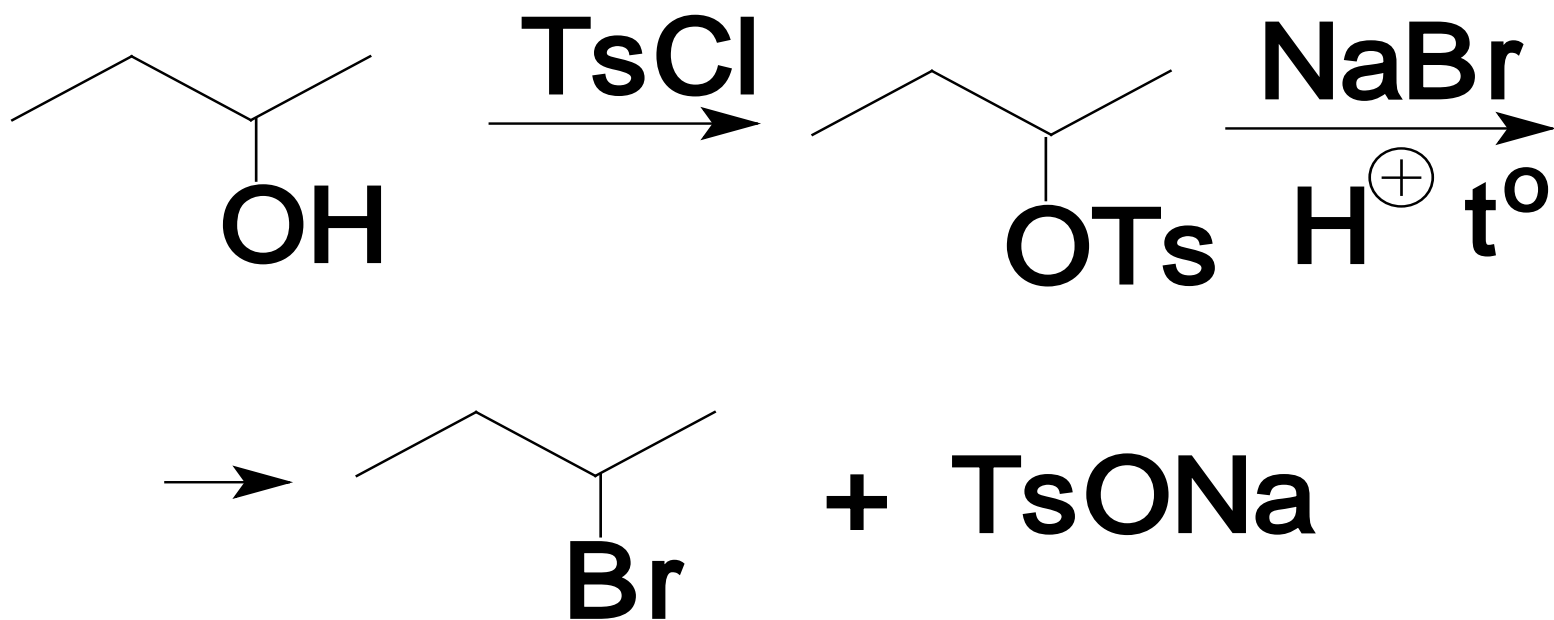
Схема аллильной перегруппировки



делокализация в аллил-катионе

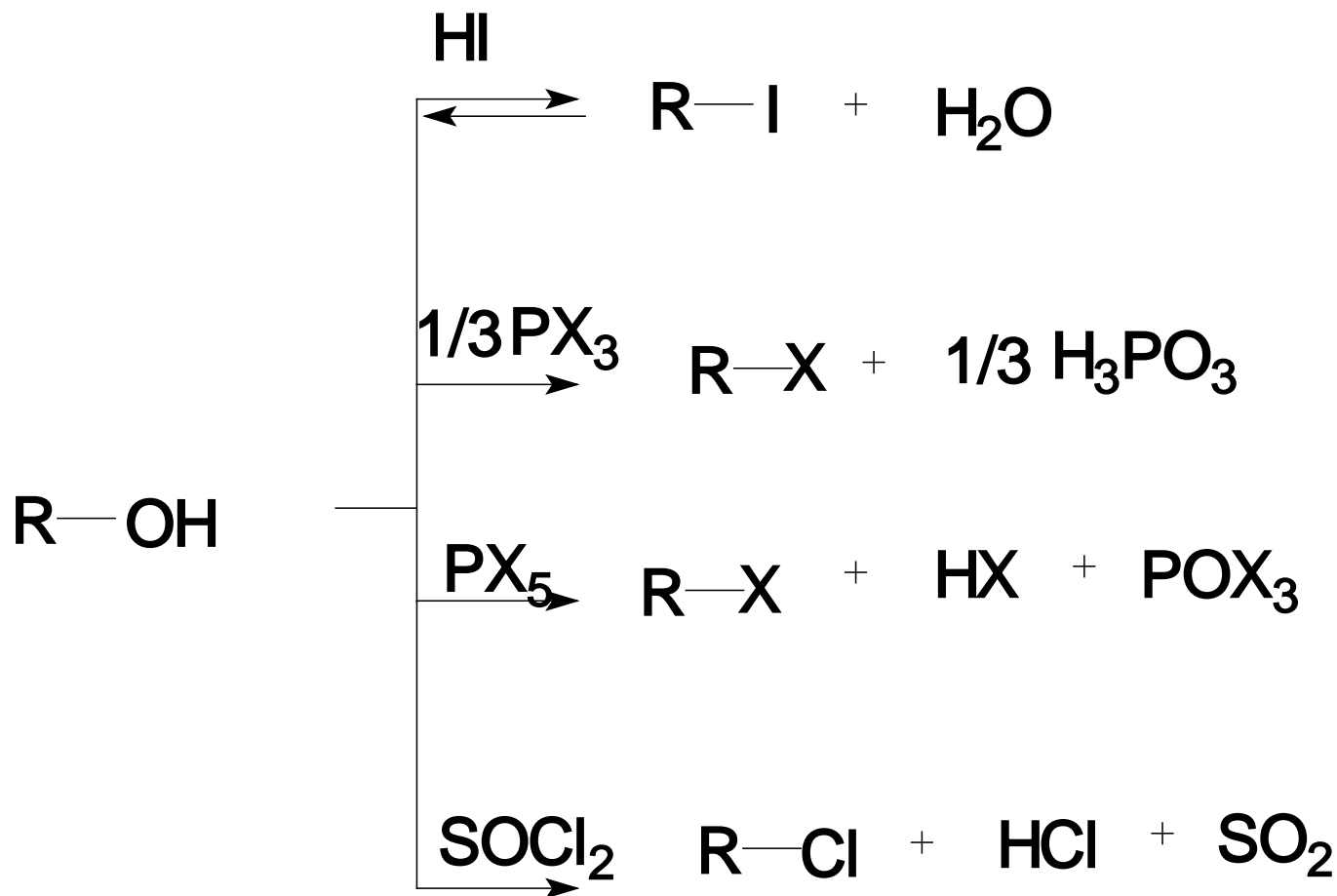


Тозилатный метод позволяет
проводить замещение гр.ОН без
побочных реакций

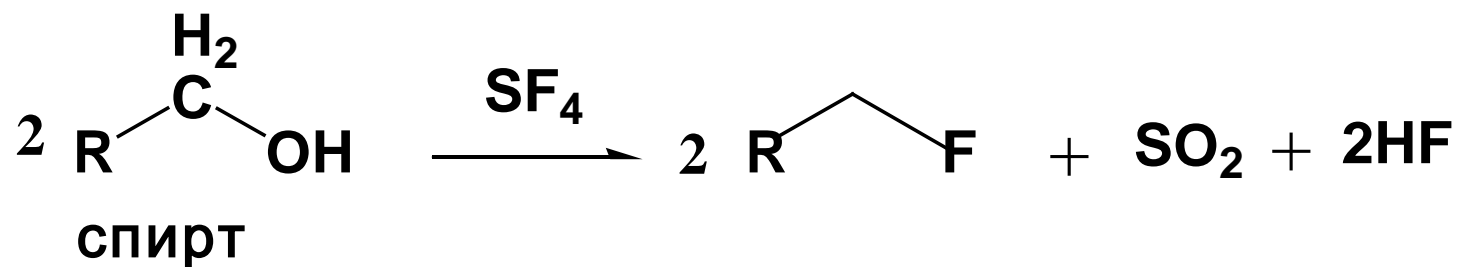


Для галогенирования спиртов могут быть использованы такие эквиваленты

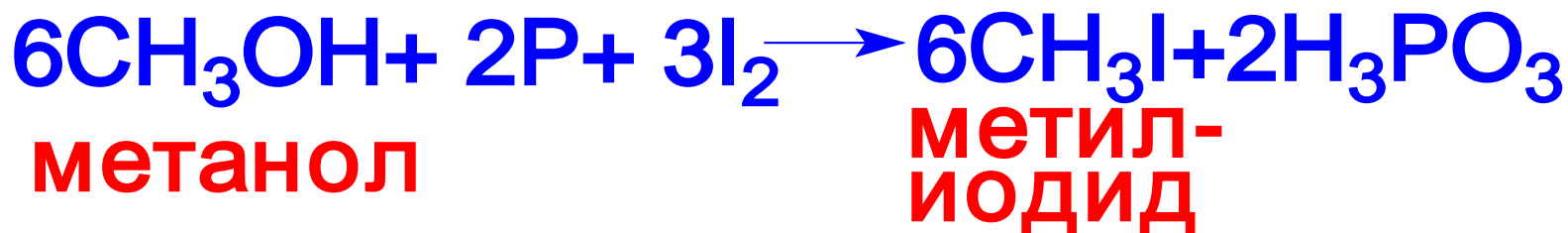
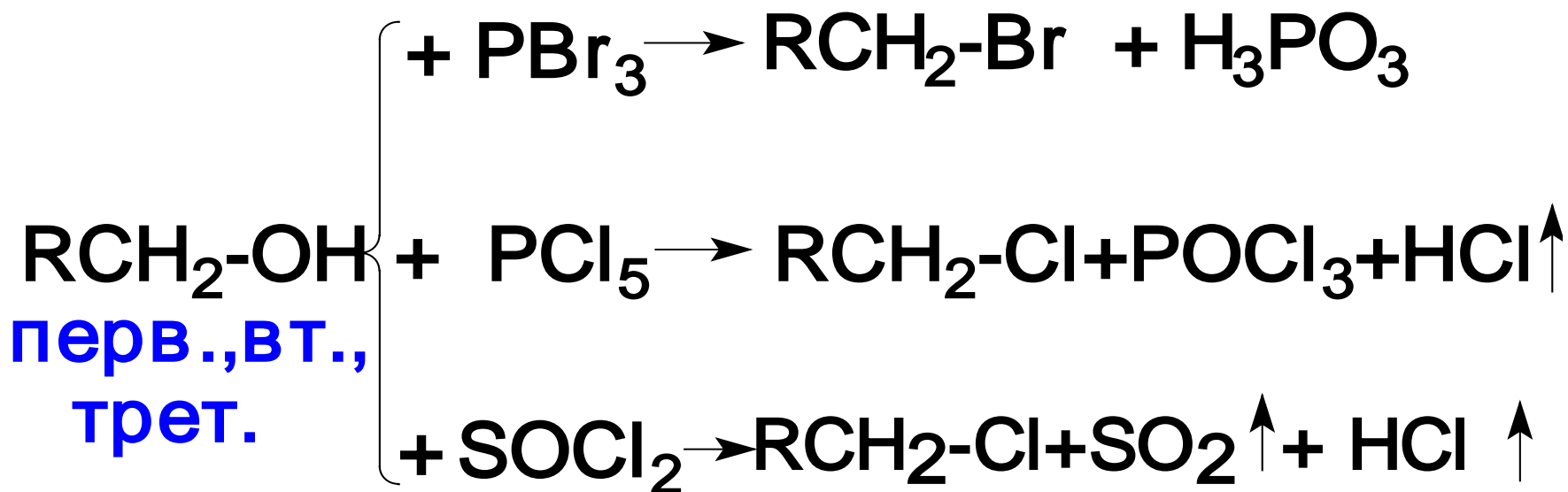
HX как



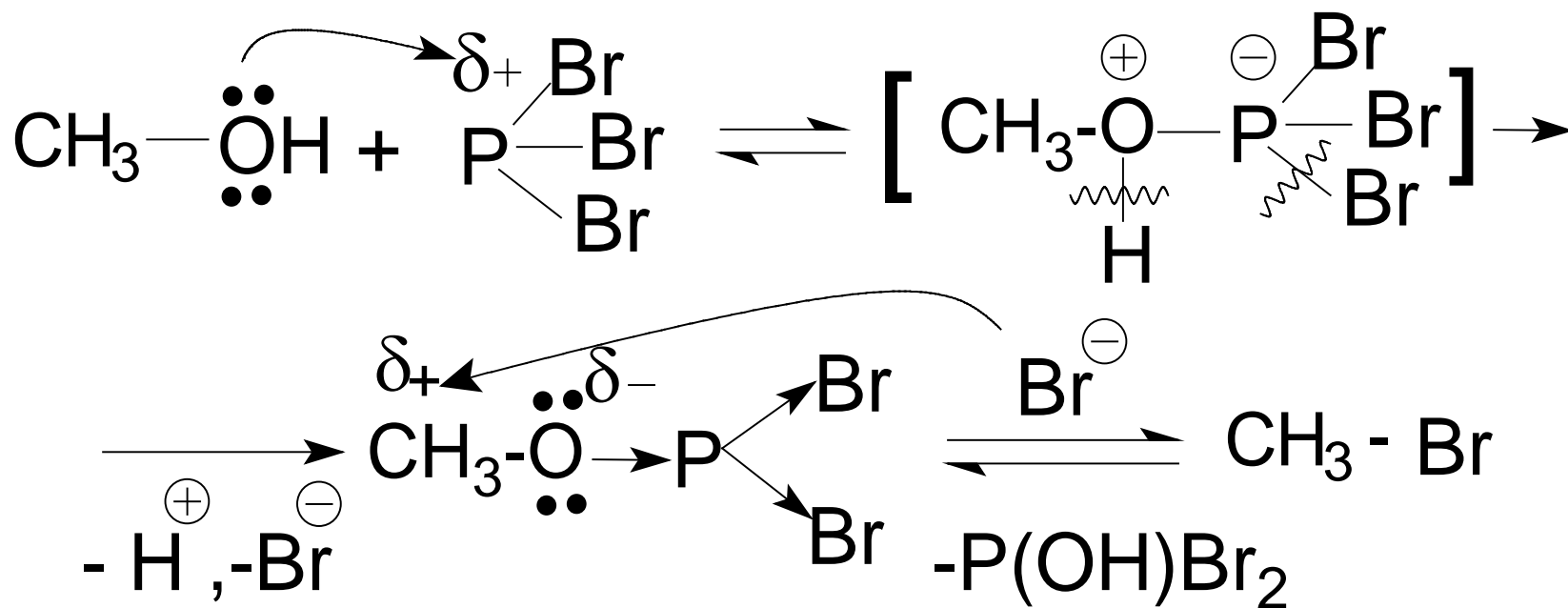
Реагентом фторирования является SF_4 , $SF_3 N(C_2H_5)_2$.



Примеры реакций



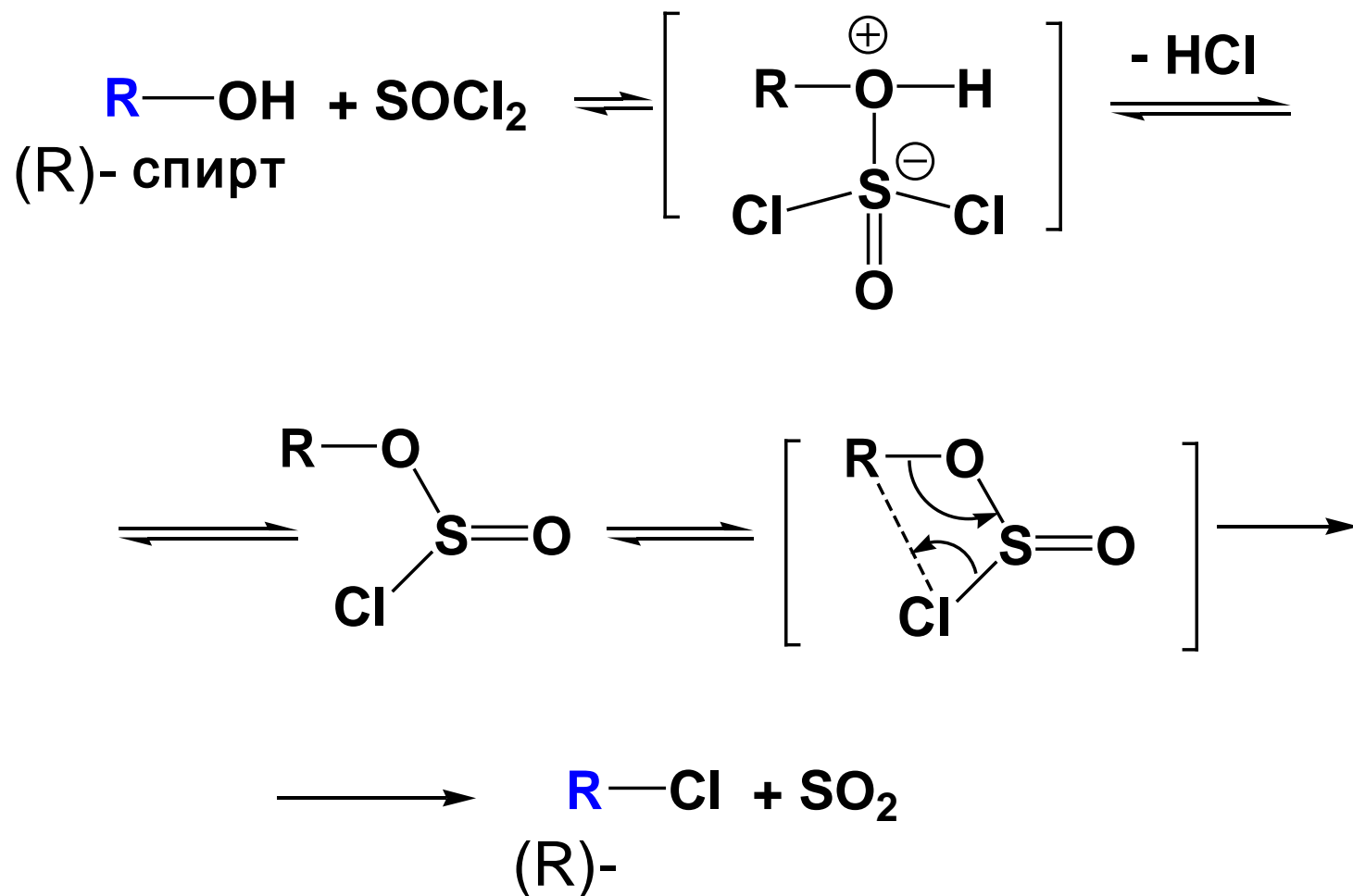
Механизм взаимодействия спирта с PBr_3



Особый интерес представляет
реакция спиртов с SOCl_2

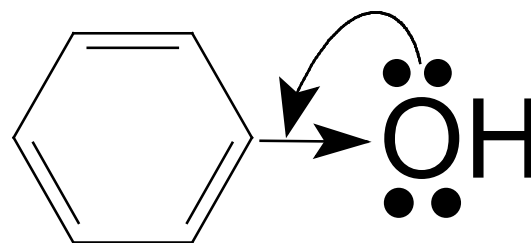
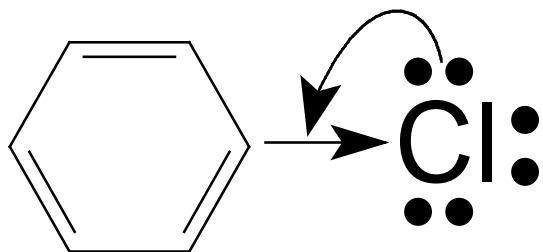
Механизм реакции зависит от типа растворителя: а) в эфире (или диоксане) это нуклеофильное замещение, протекающее с сохранением конфигурации С-атома; б) в пиридине – механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ – обращение конфигурации

(S_Ni) -внутримолекулярное нуклеофильное замещение



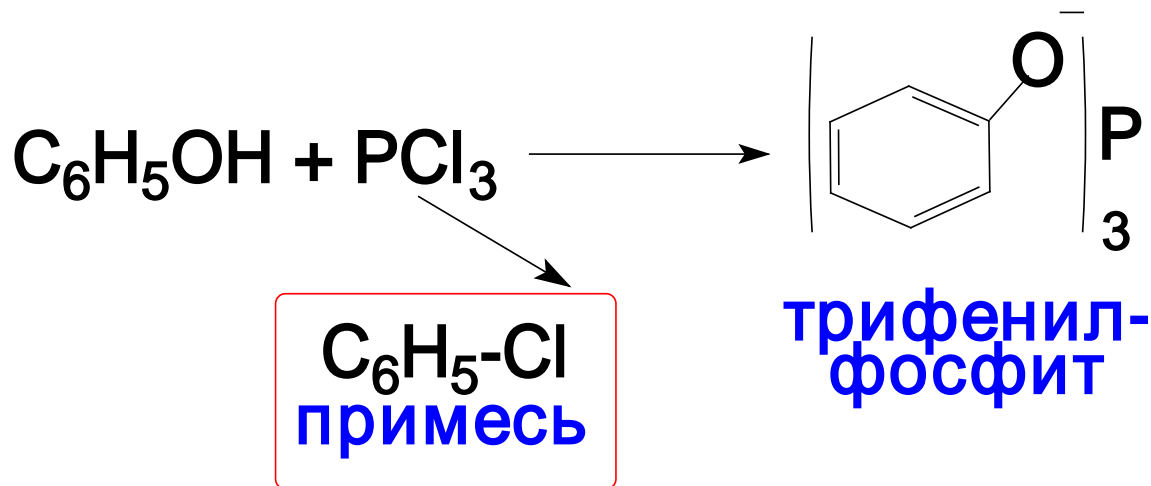
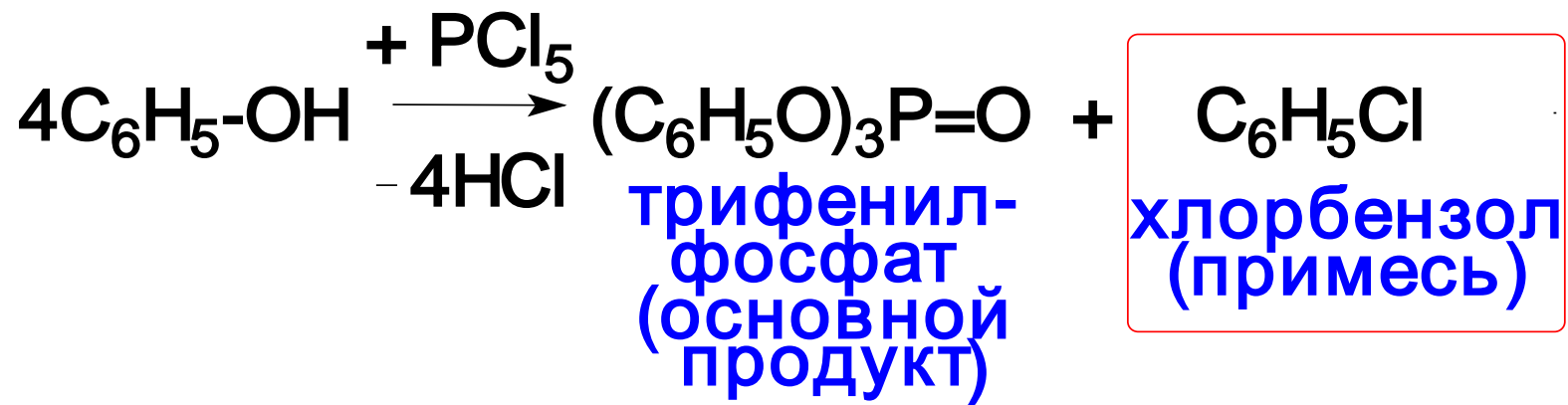
S_N -реакции фенольного гидроксила

Подобно $ArHal$, фенолы – это **неактивированные субстраты** (см. «Арилгалогениды»)

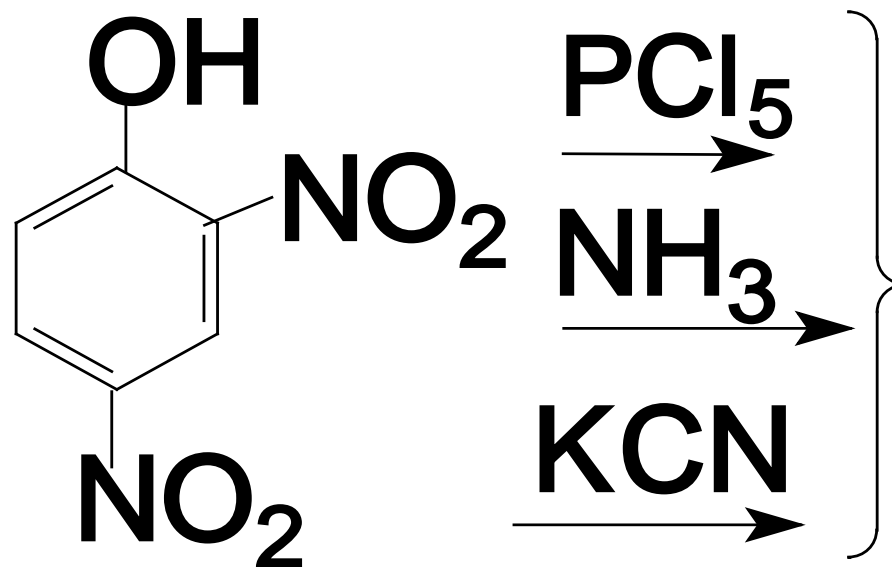


Поэтому фенолы не реагируют с $HNaI$
(кислотами) !!!

С трудом реагируют даже с галогенидами фосфора

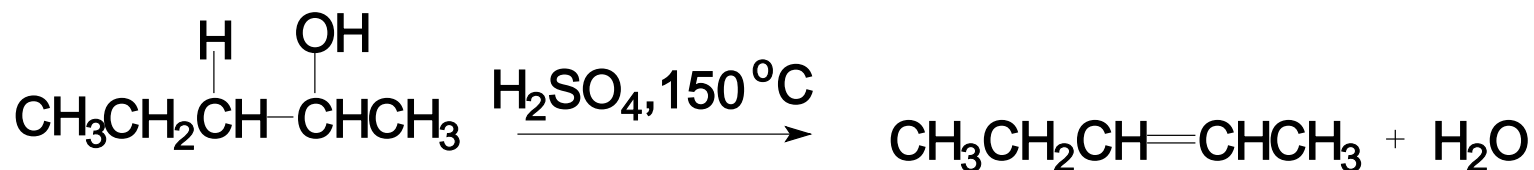


Однако!!! Введение ЭА-
заместителей активирует молекулу
фенола к S_N -реакциям

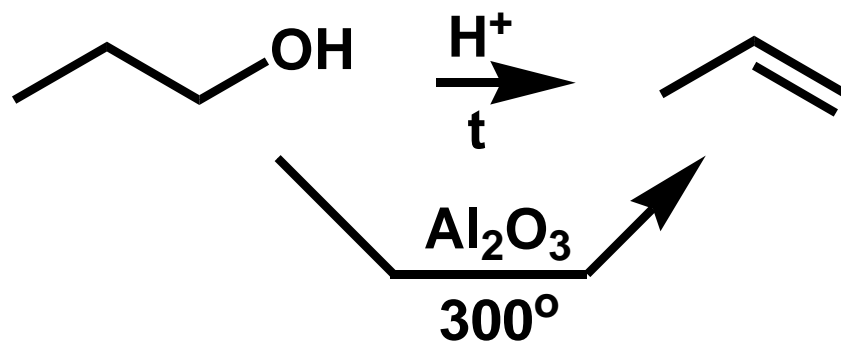


Реакции с участием С-Н кислотного центра (реакции элиминирования).

В результате внутримолекулярной дегидратации (β -элиминирования) образуются алкены:



Легкость дегидратации растет в ряду:
первичные < вторичные < третичные



Реакцион. способность спиртов и условия дегидратации (катализатор H_2SO_4):

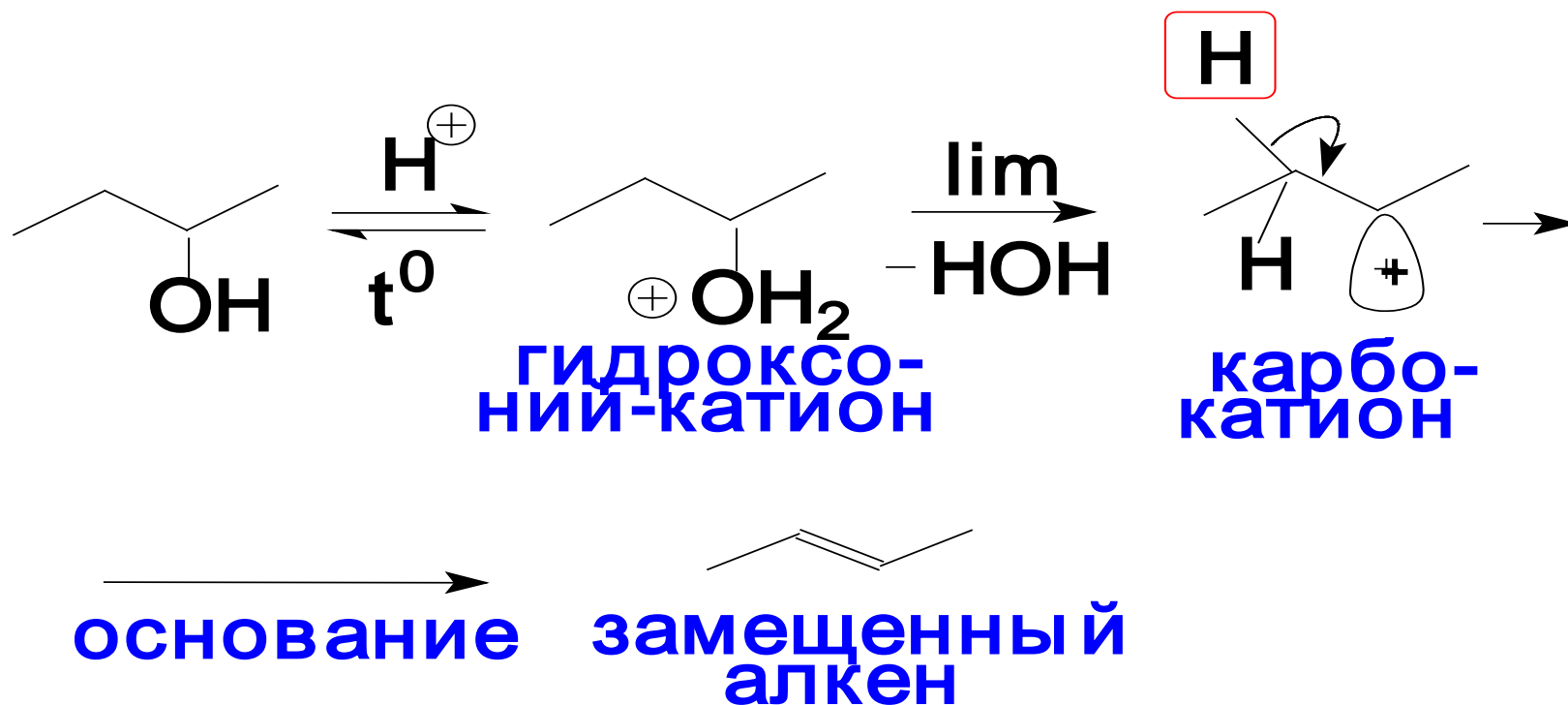
<u>Первичн.</u>	<u>Вторичн.</u>	<u>Третичн.</u>
% H_2SO_4 конц.	60%	20%
$t^\circ\text{C}$ 170-200	130-150	90-100

Активность спиртов возрастает:

первичн. < вторичн. < третичн.

Механизм

Вторич. и третич. спирты реагируют преимуществ. по E1.



Результат реакции зависит от:

а) температуры

**б) соотношения спирт:кислота
(1:1 или 2:1)**

1:1 – внутримолекулярная

дегидратация →

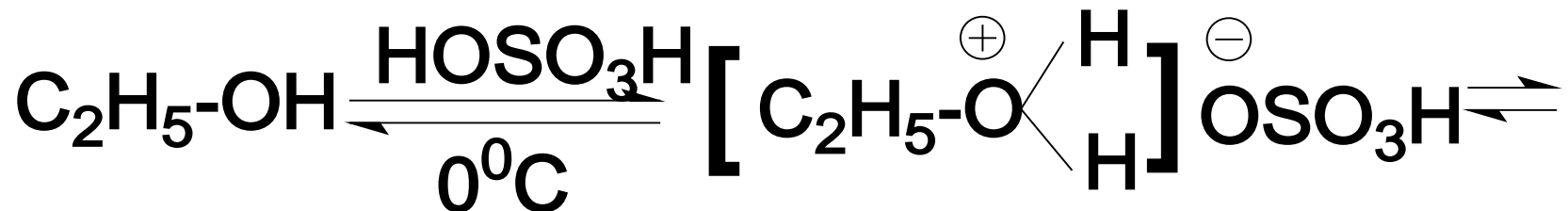
алкены;

2:1 – межмолекулярная

дегидратация →

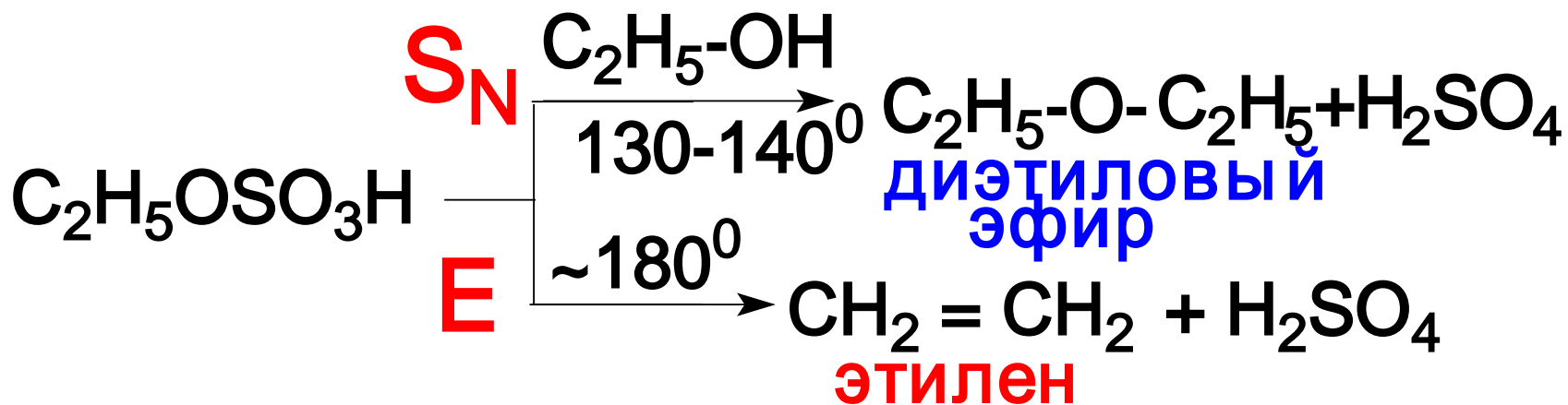
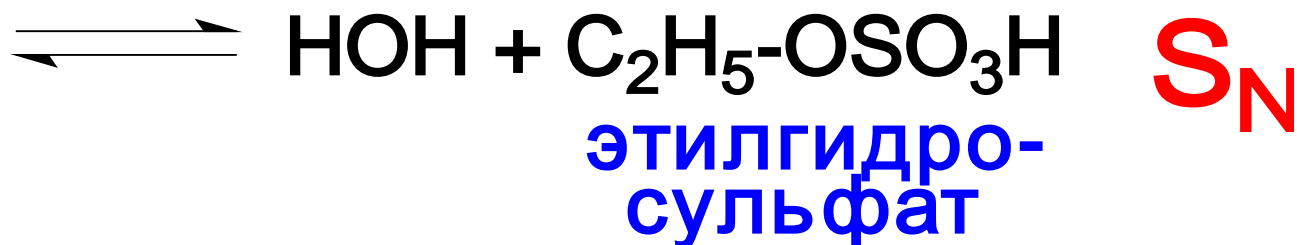
простые эфиры

Дегидратация этанола:



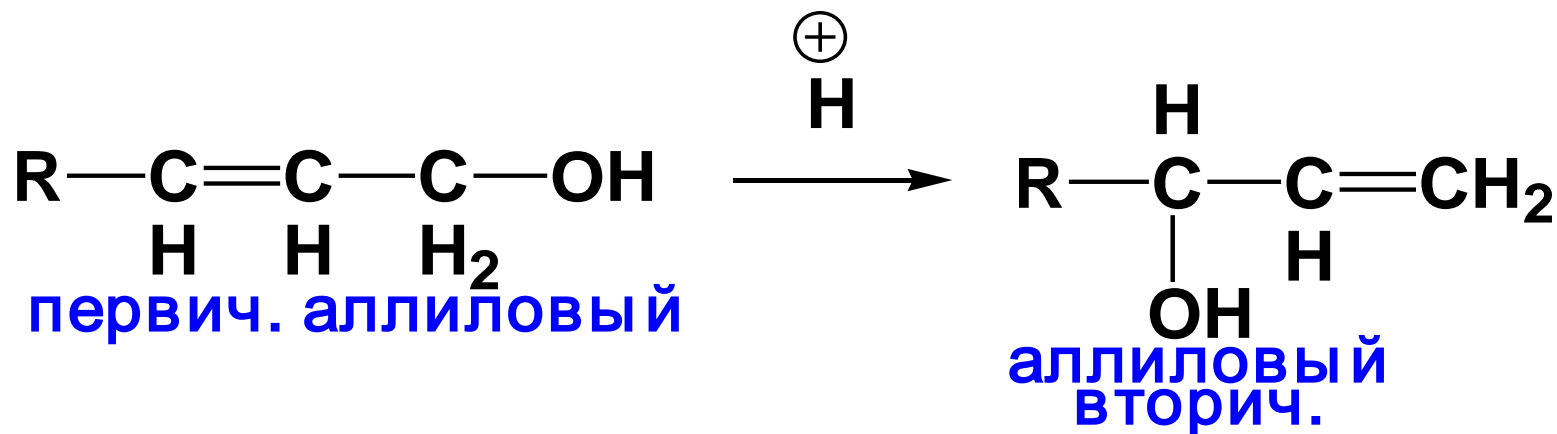
протонирование

оксоний-катион

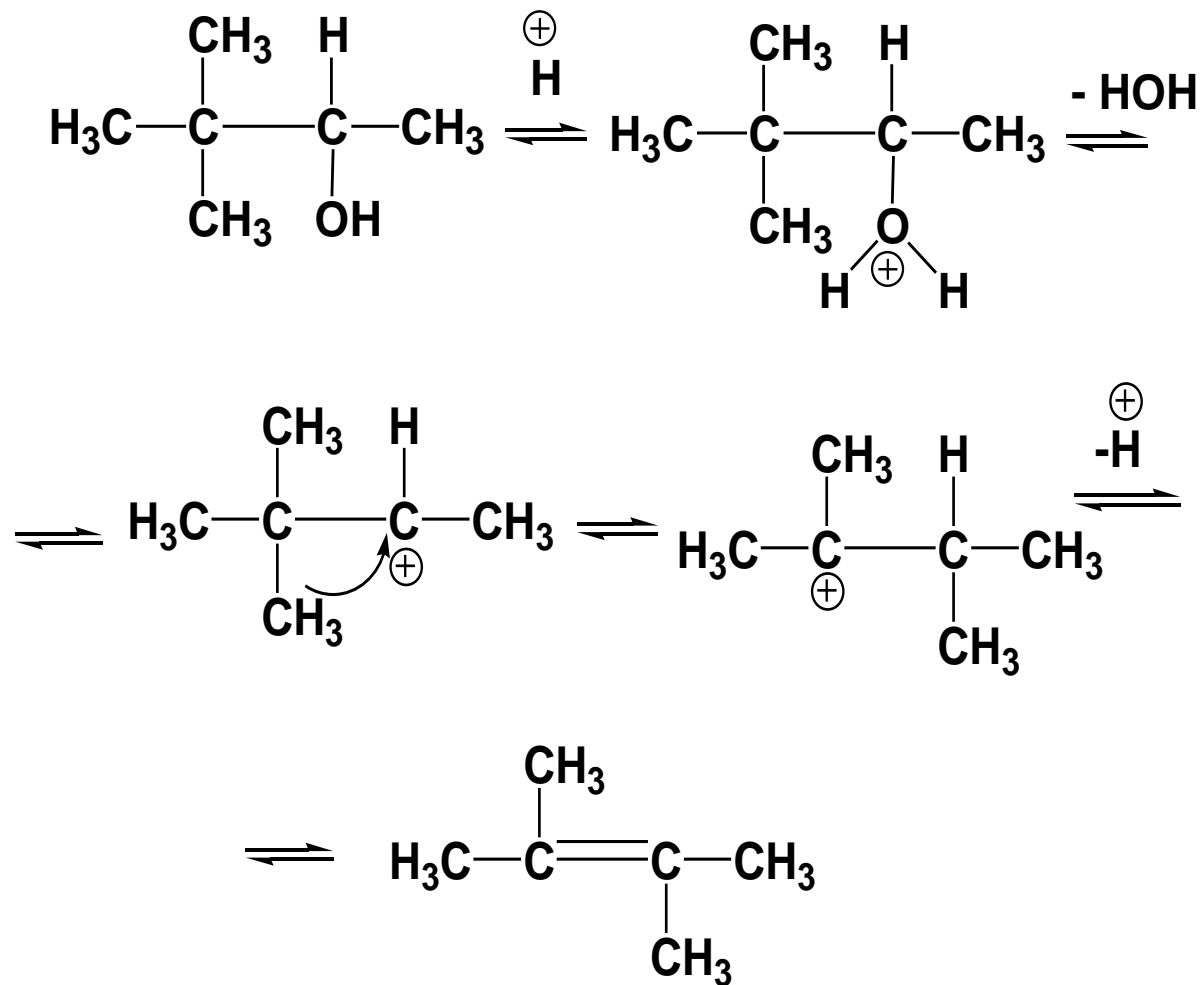


Перегруппировки спиртов в кислой среде

Происходят потому, что в кислой среде образующиеся карбокатионы изомеризуются в более стабильные и происходит перемещение двойных связей

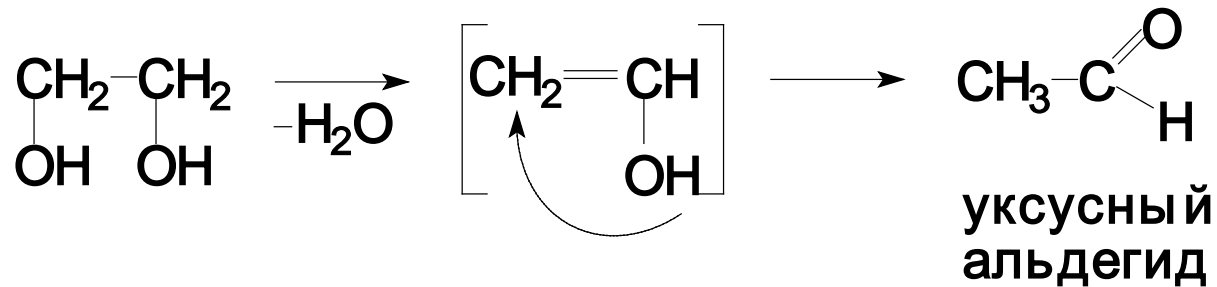


Скелетные перегруппировки

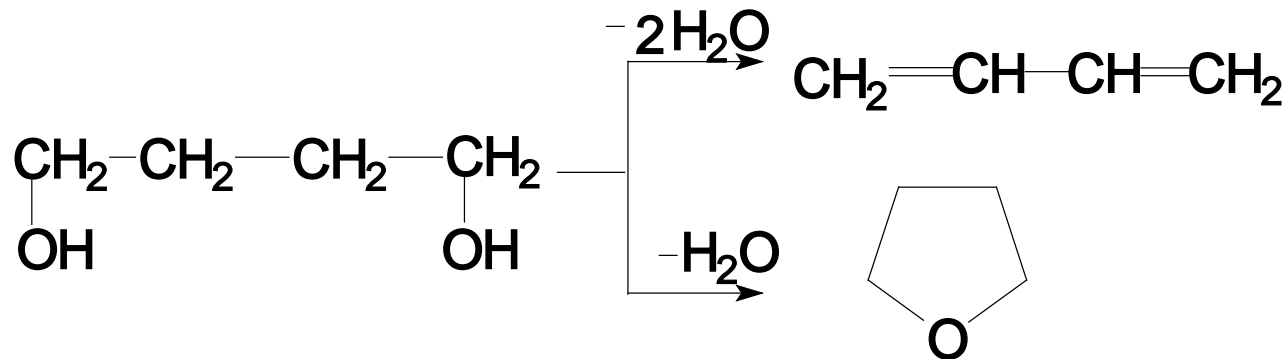


Более сложно идет дегидратация полиолов:

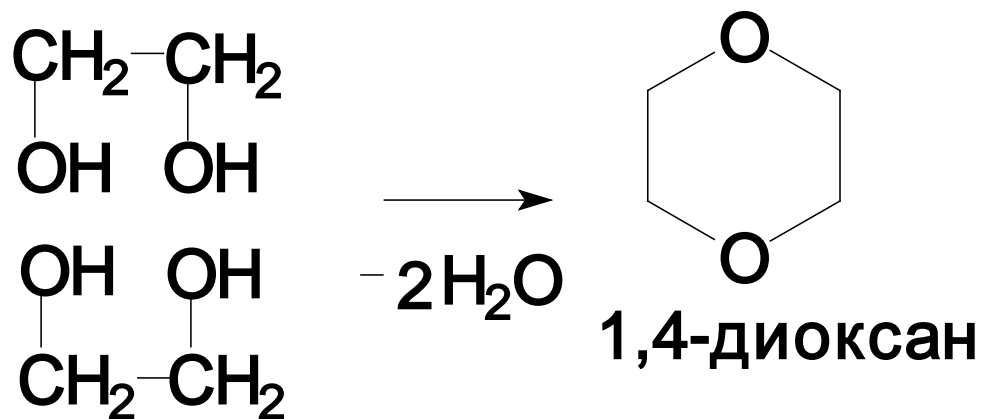
1,2-Диолы:



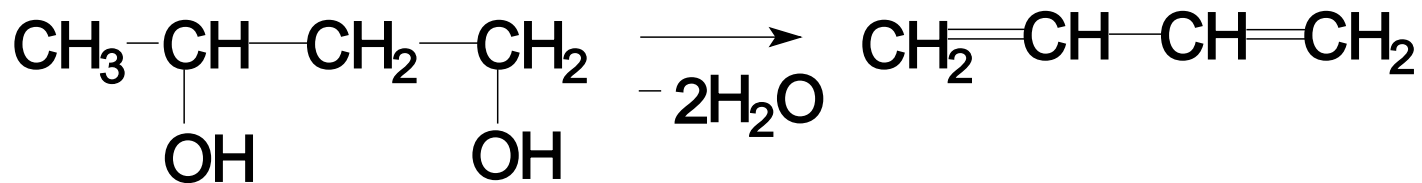
1,4-Диолы:



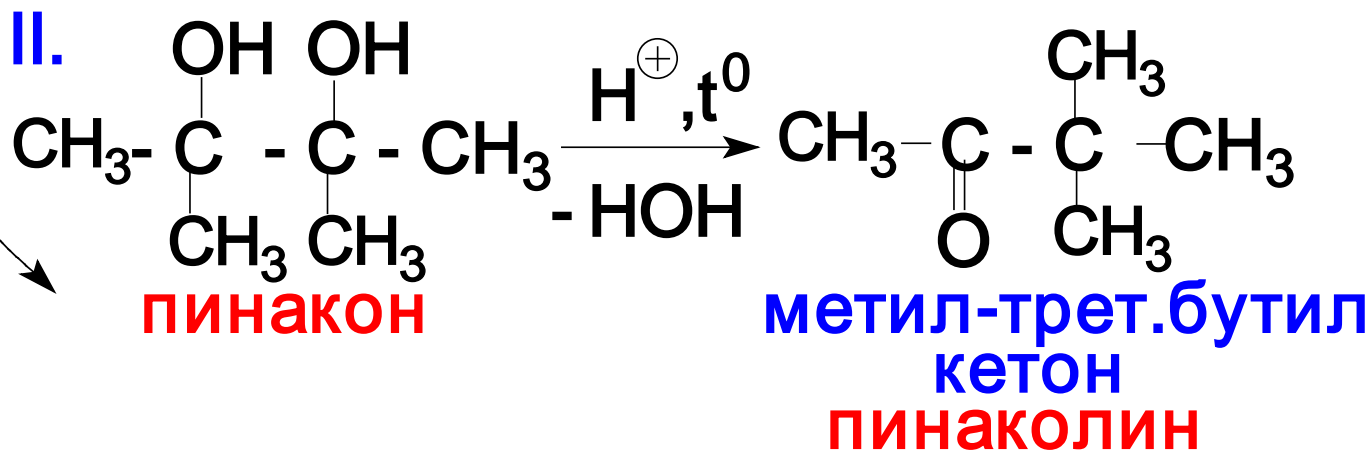
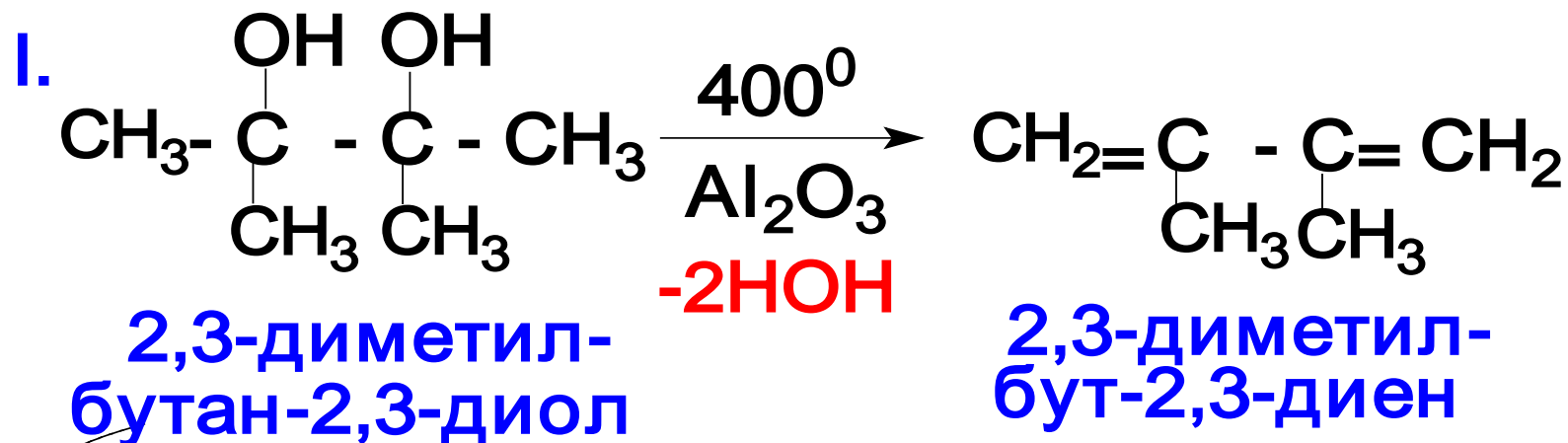
Межмолекулярная дегидратация 1,2-диолов:



1,3-Диолы:



Дегидратация дитретич. 1,2-диолов (пинаконов)



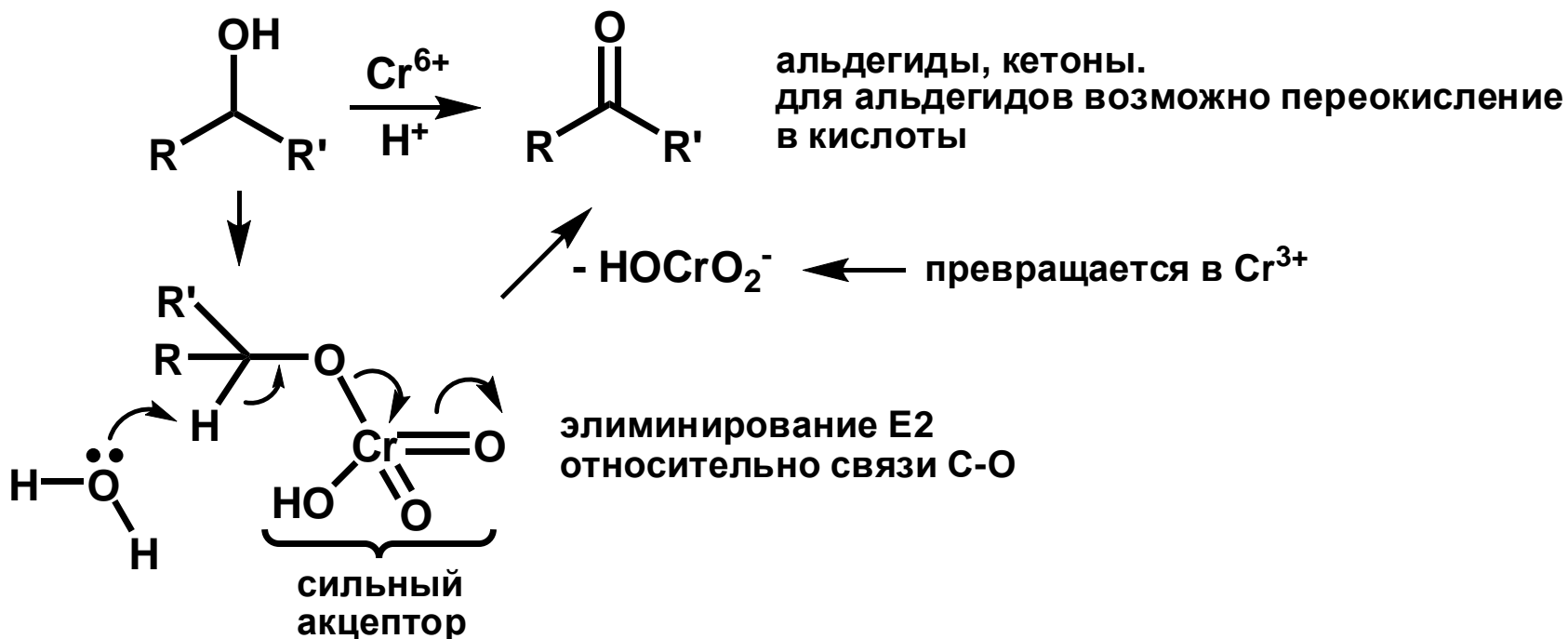
Реакции окисления

а. дегидрирование

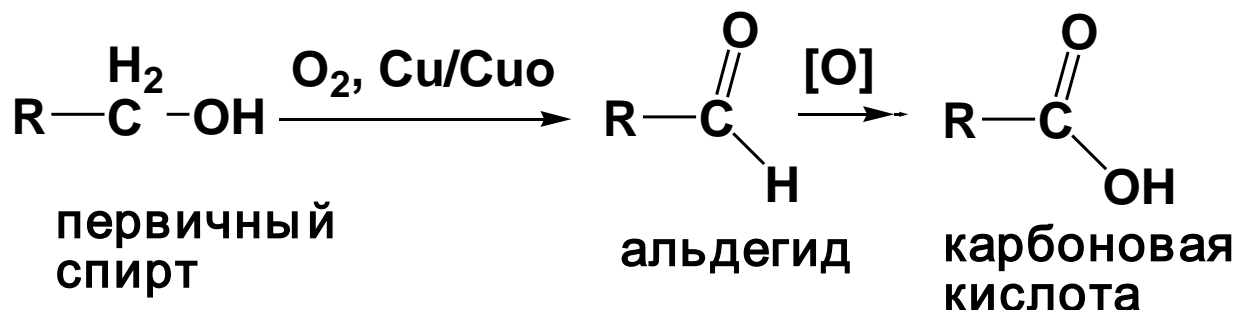


реакции пригодны только для простейших спиртов

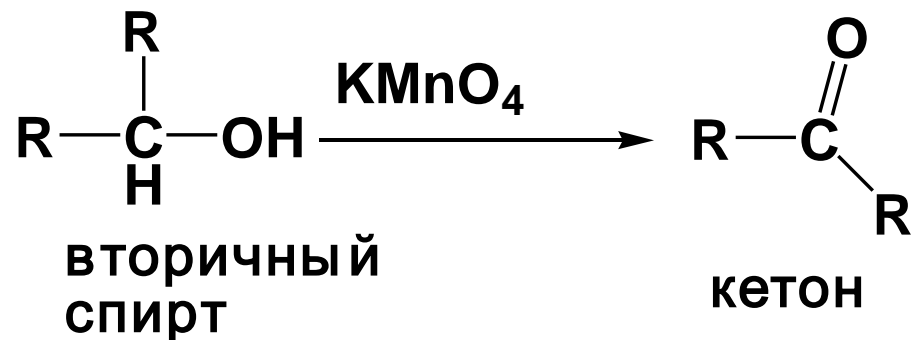
б. химическое окисление



Первичные окисляются в альдегиды



Вторичные – в кетоны.



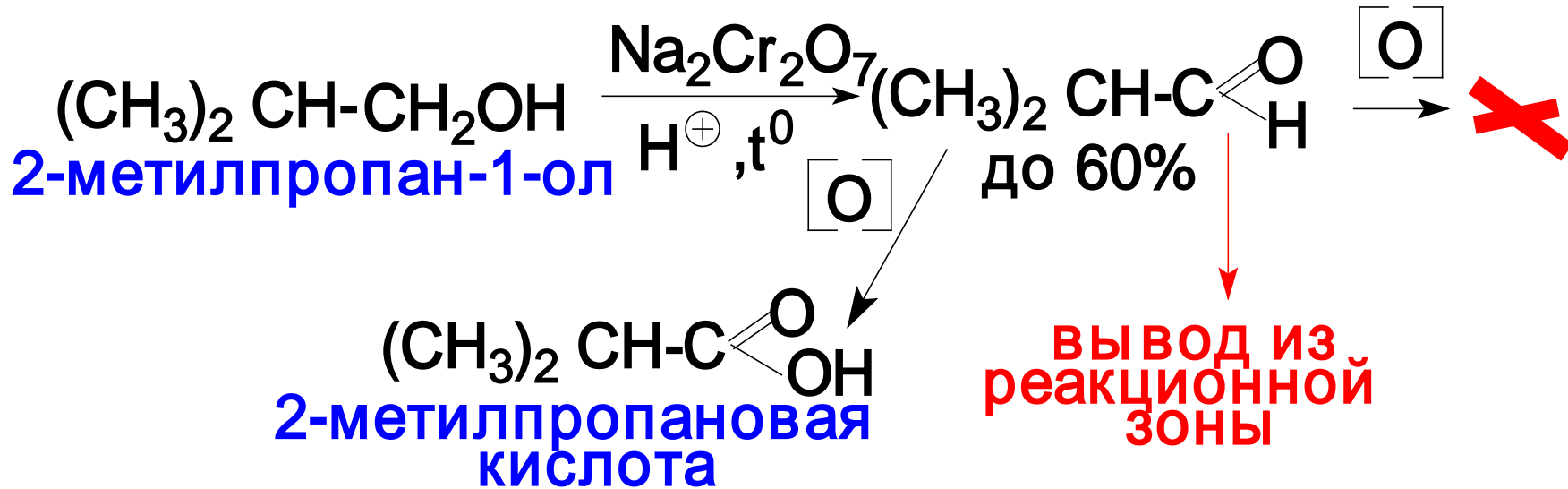
а. $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$

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

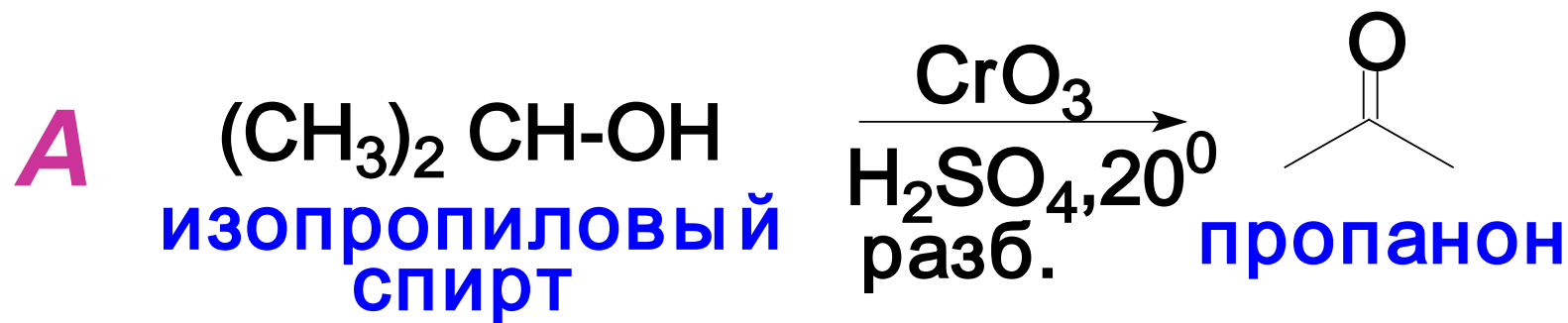
в. $\text{CrO}_3 / \text{пиридин} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (окисление по Саррету, для веществ, чувствительных к кислотам).

Другие окислители – $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2CrO_4 и др.

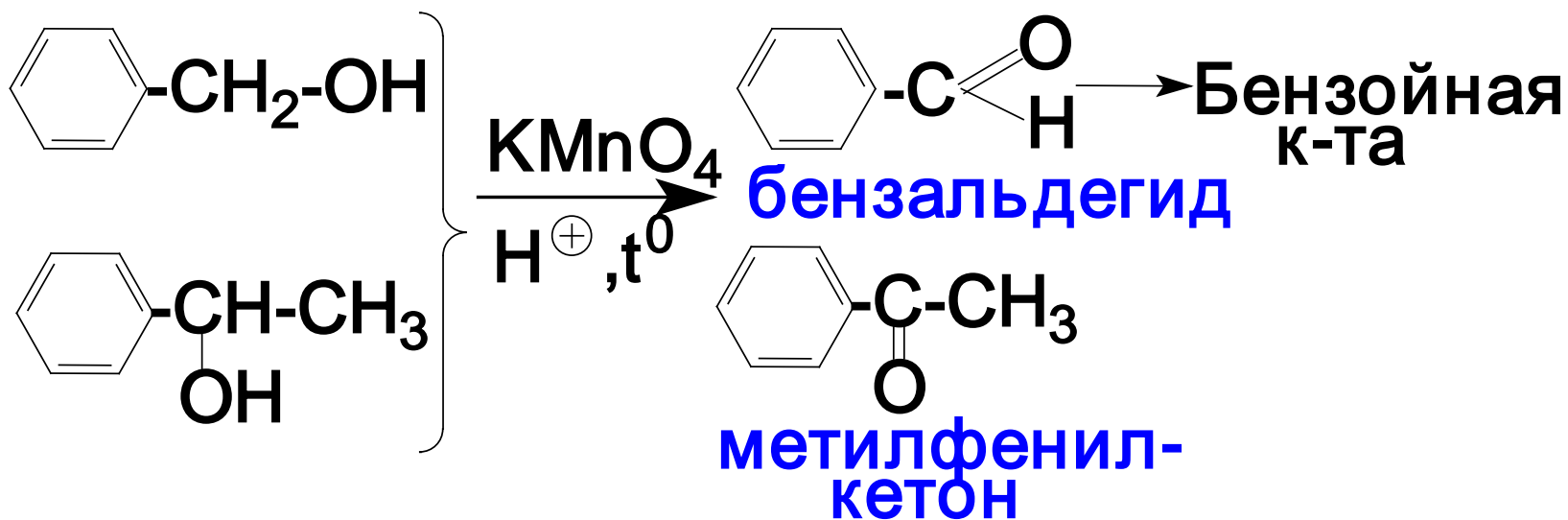
Реакции окисления перв. спиртов



**Окисление вторичных спиртов -легче,
хороший выход**

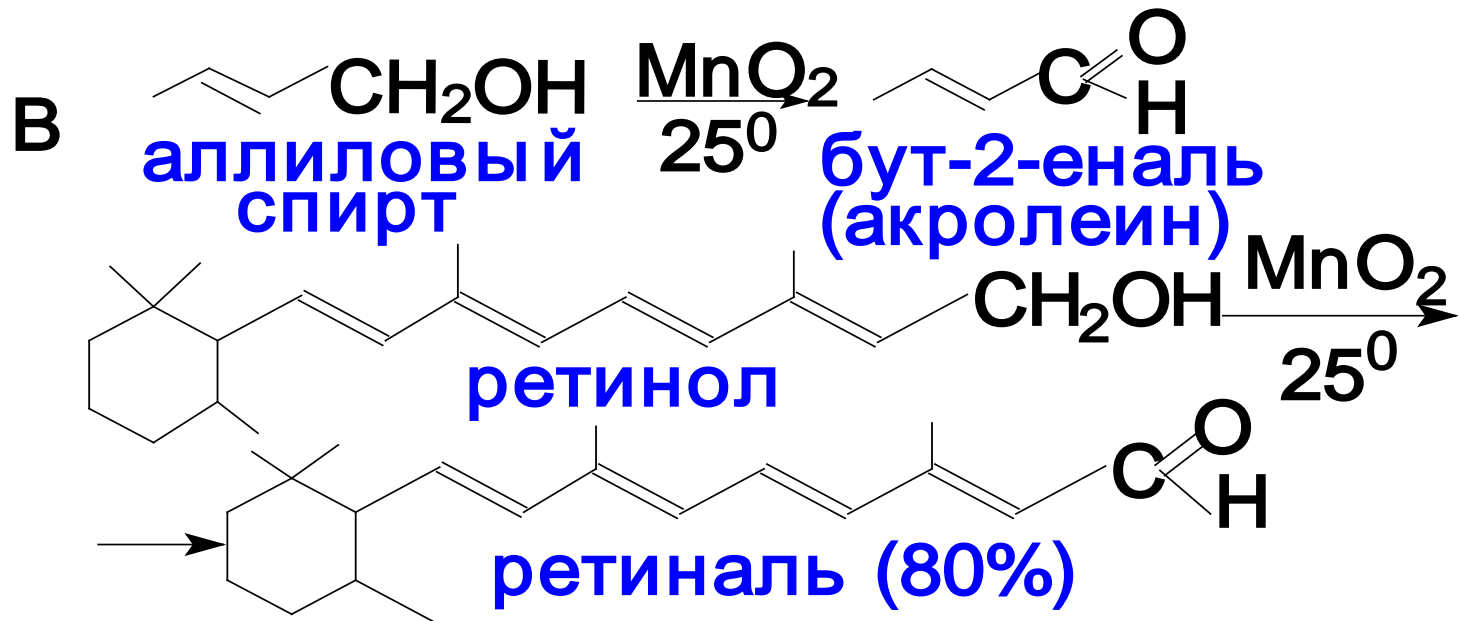
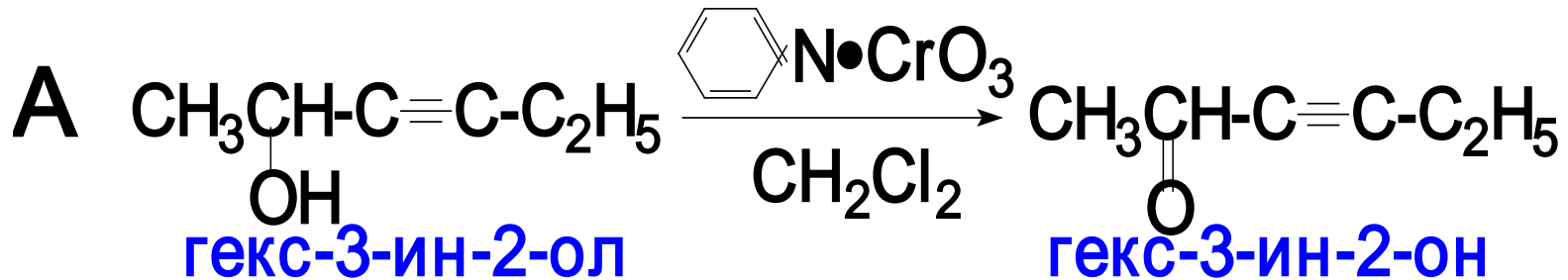


Окисление бензильных спиртов перманганатом K в кислой среде



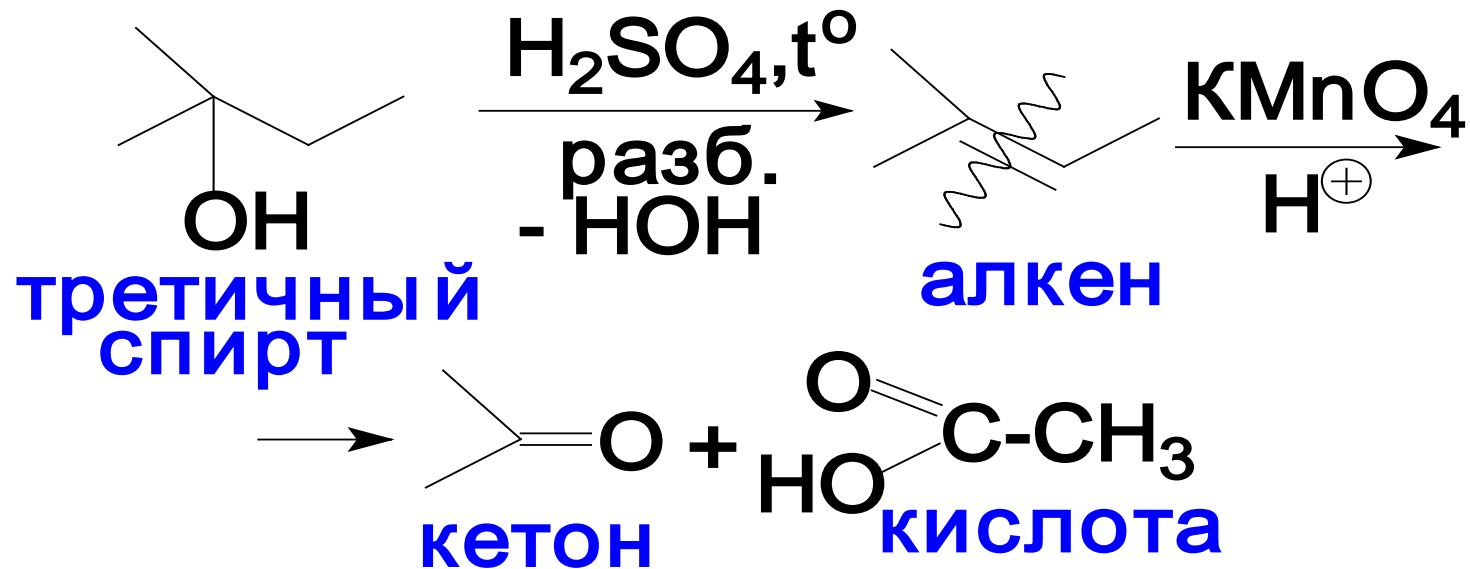
Селективные окислители

Реактив Саретта или $MnO_2/25^\circ$:



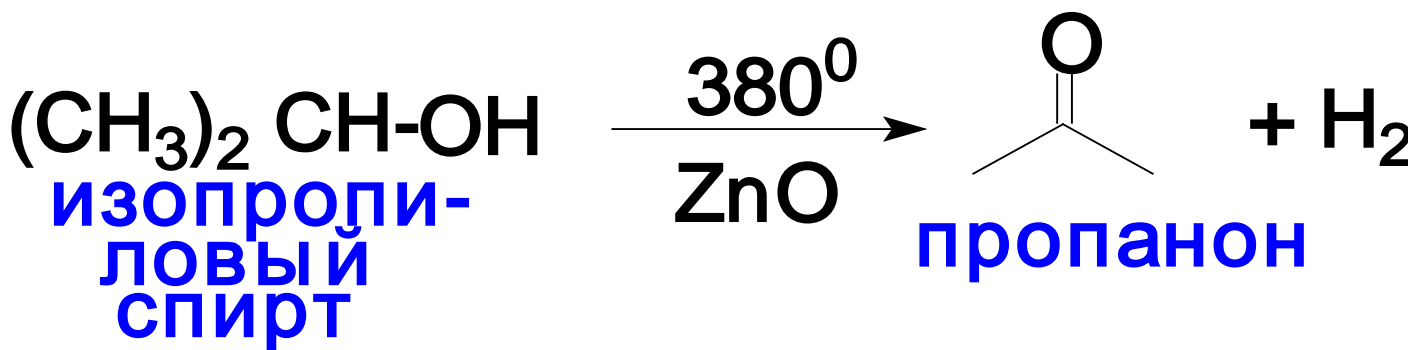
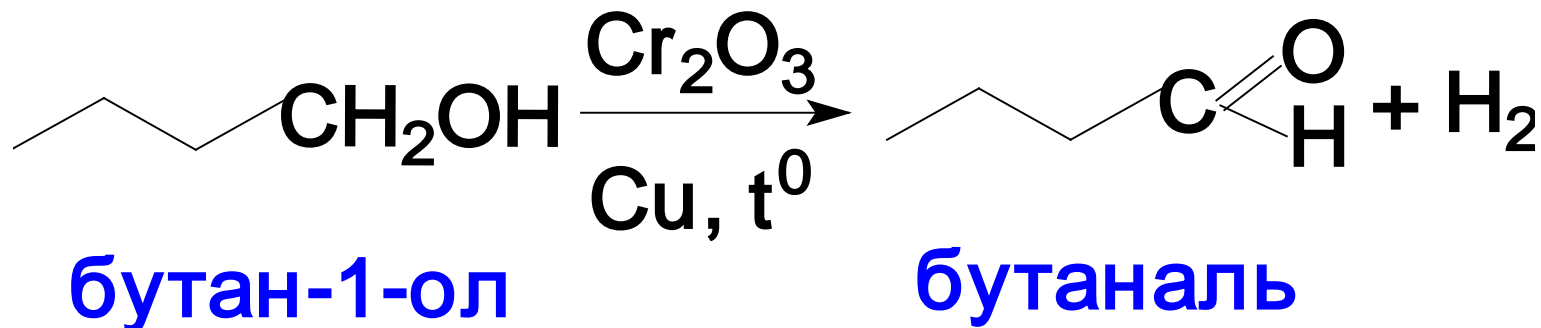
Окисление трет. спиртов в кислой среде происходит с расщеплением связи C=C

Дегидратация → алкен → окисление алкена → кетон + кислота или → смеси кислот:



Дегидрирование спиртов–пром. метод синтеза альдегидов и кетонов

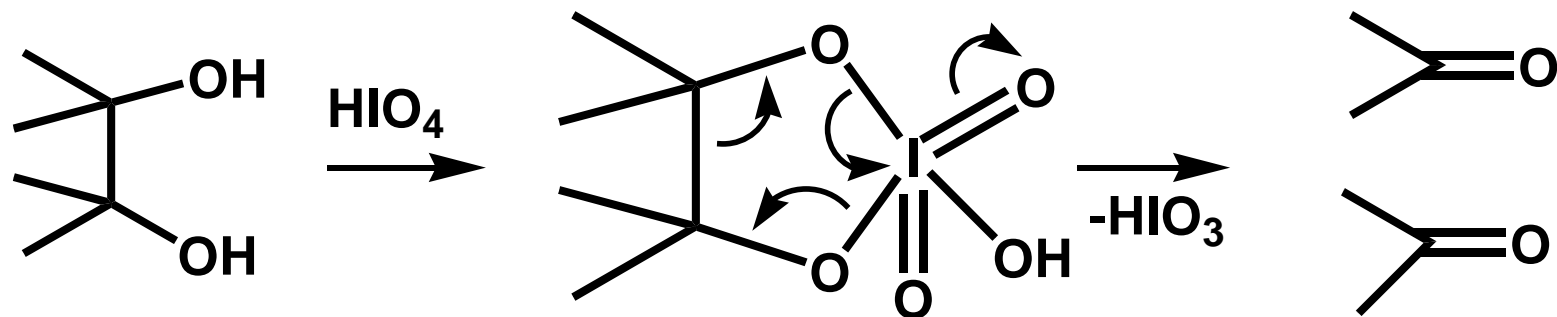
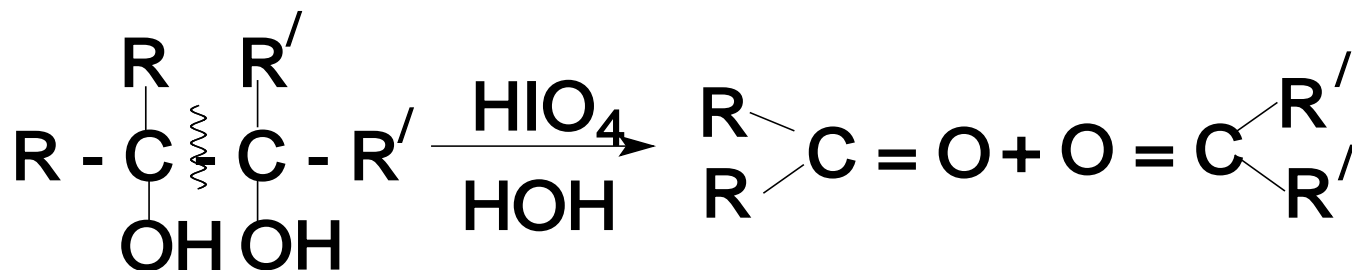
Пары спирта при 300-400°C пропускают над металл. или оксидными катализаторами



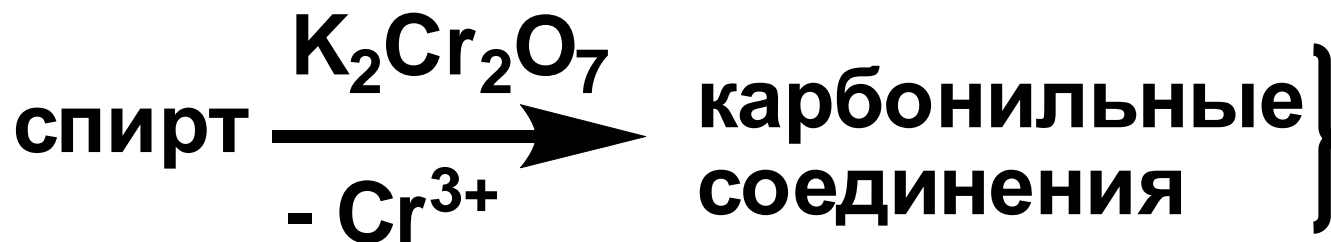
Окисление диолов - р-ция Малапраде



Окисление виц-диолов:



Качественные реакции на спирты:

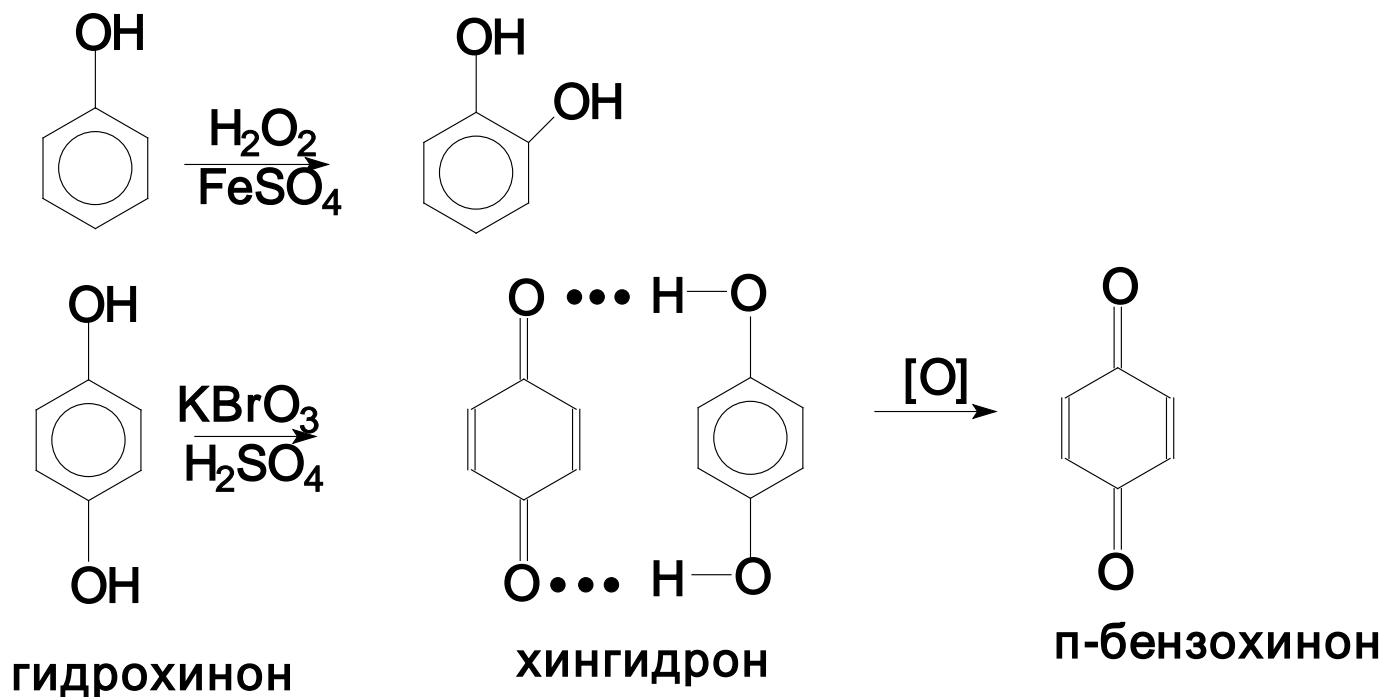


наблюдается изменение окраски с оранжевой на зеленую
(реакция неспецифична)

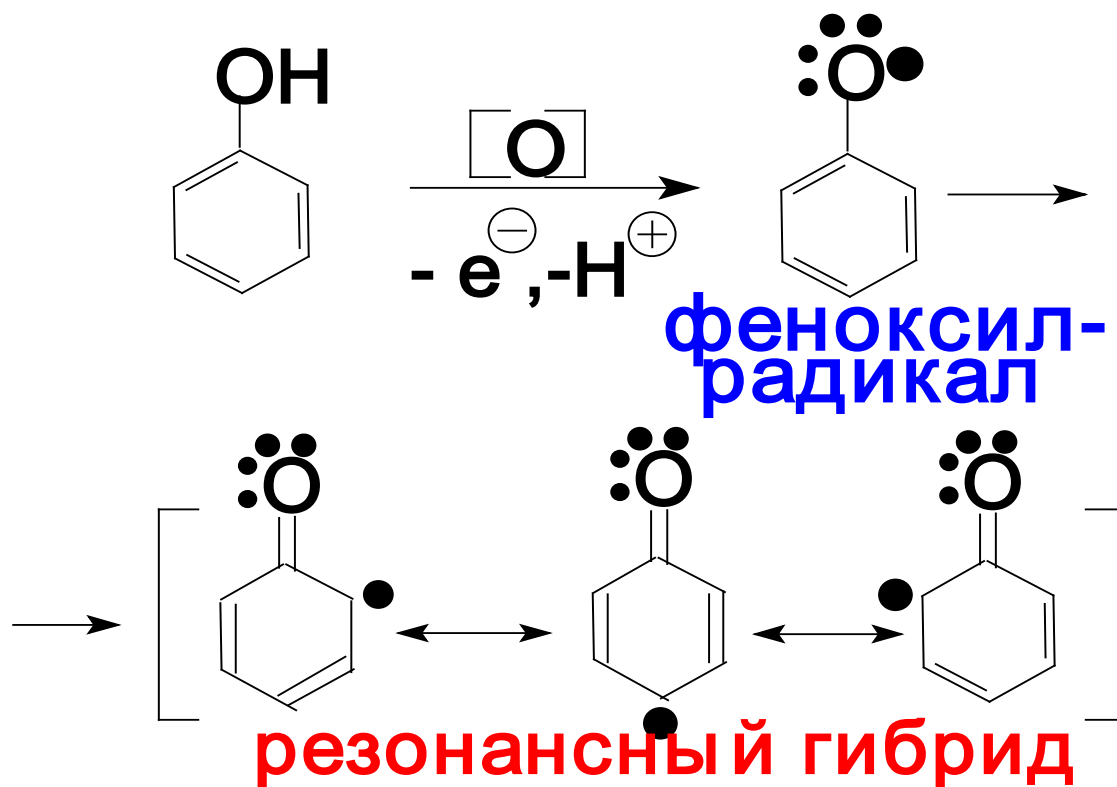
Окисление фенолов

Фенолы сильно подвержены окислению.

Продуктами окисления фенолов являются хиноны.

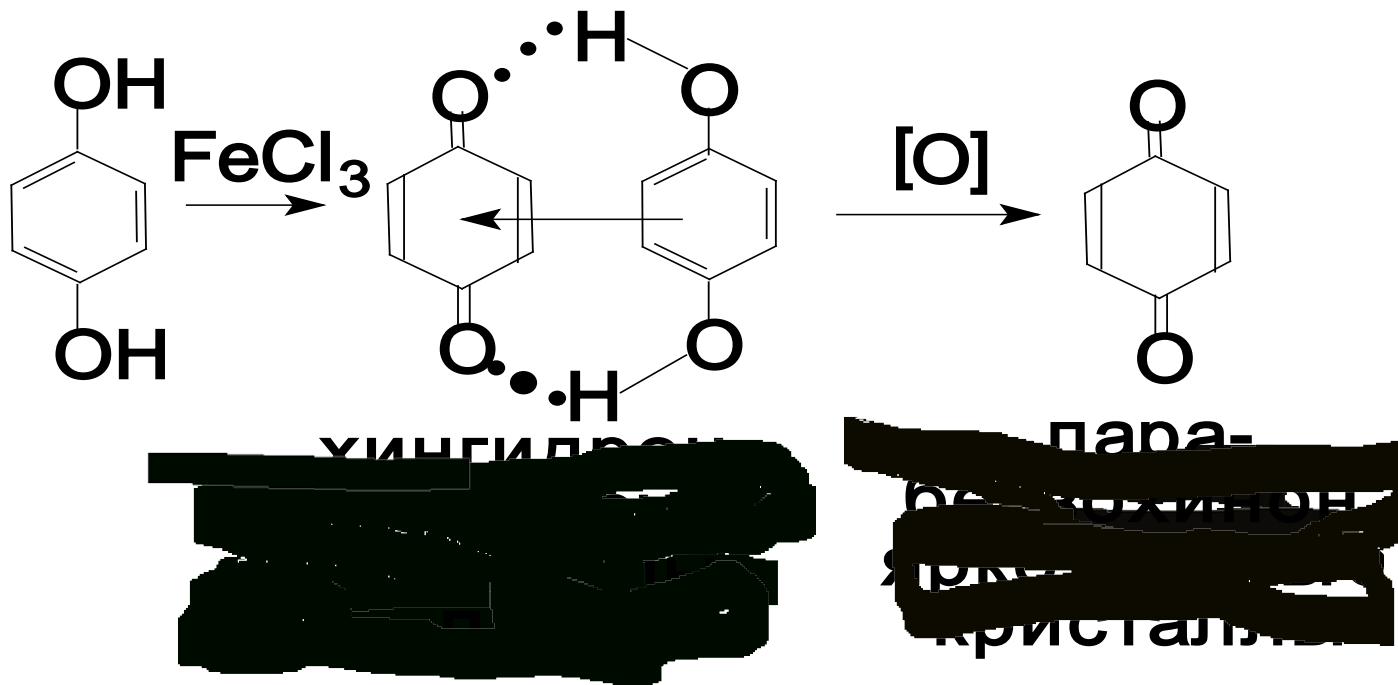


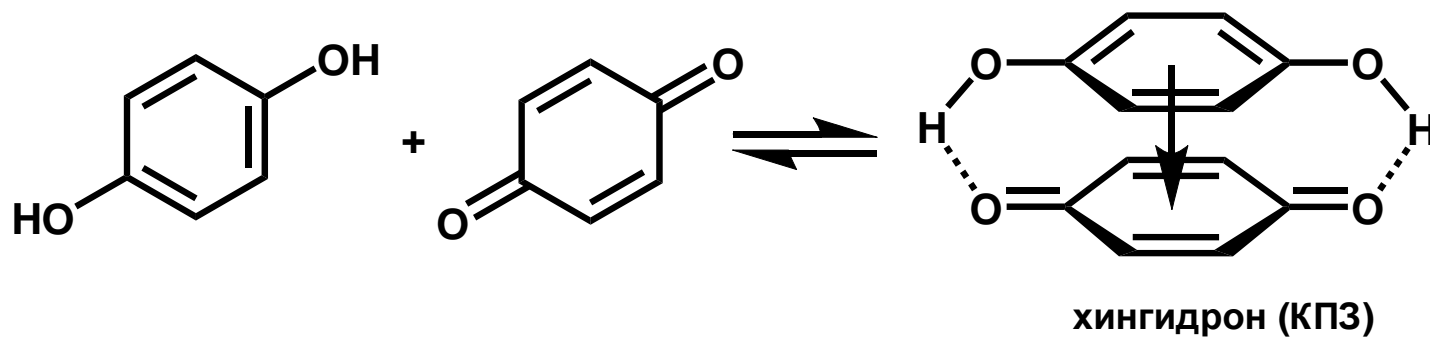
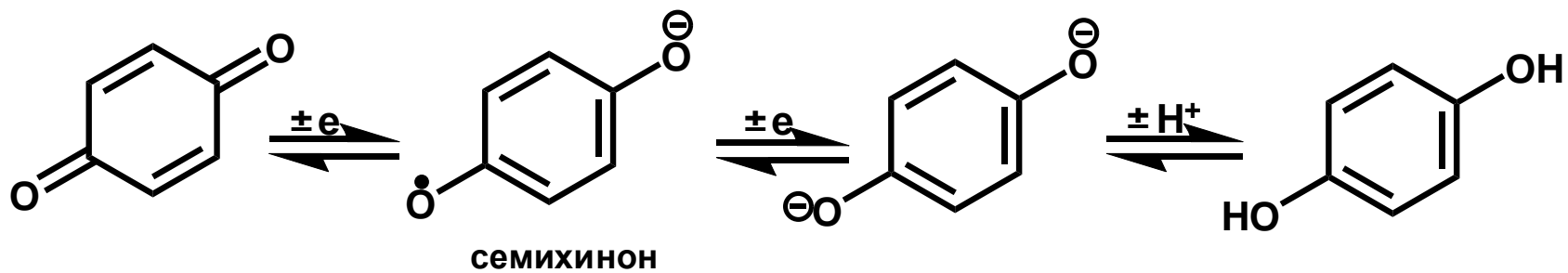
Окисление фенола – многостадийный процесс. Очевидно первоначально образуется стабилизированный феноксильный радикал:



Гидрохинон –очень легко окисляется, это сильный восстановитель

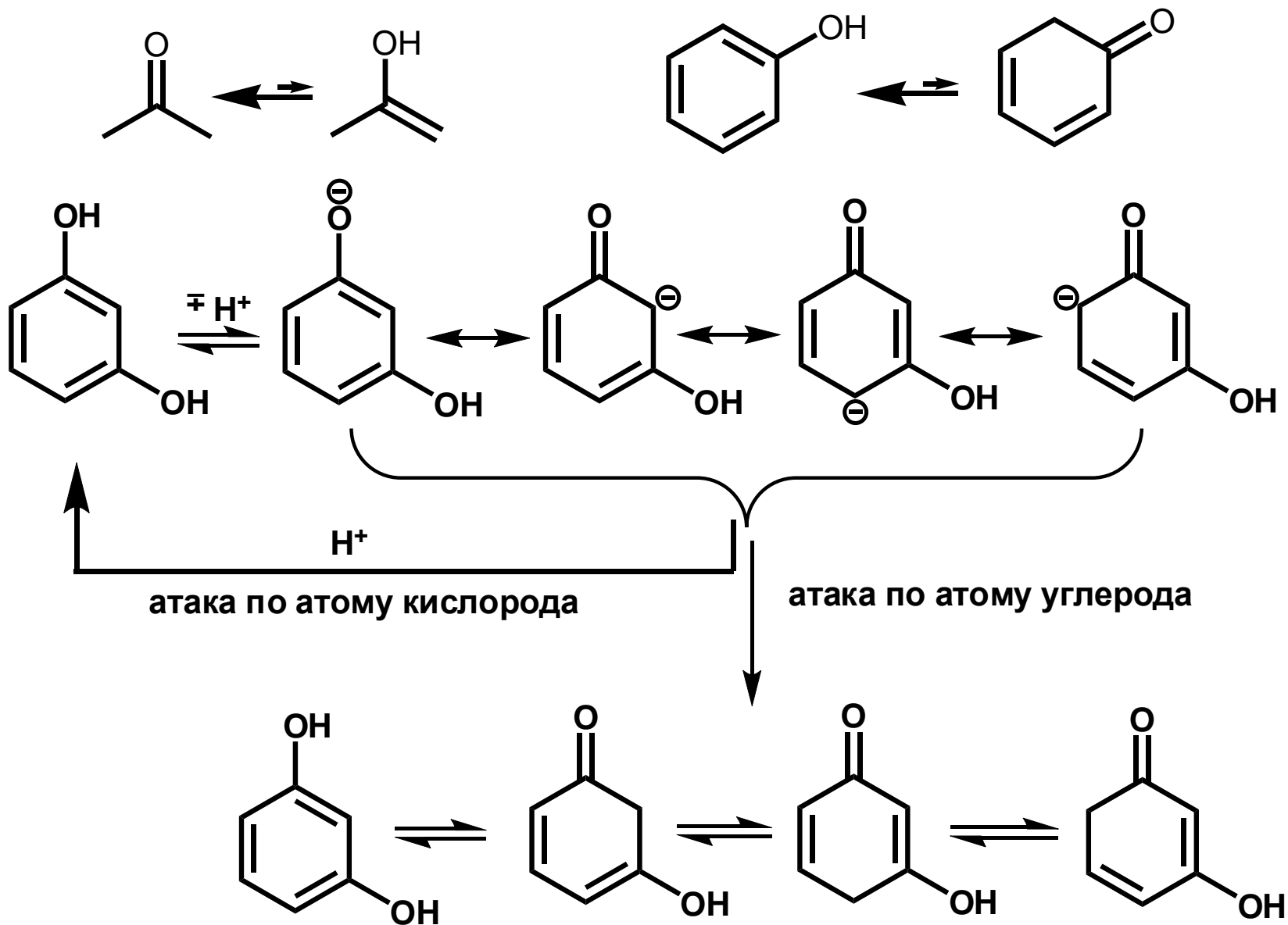
Области использования: антиоксидант и ингибитор
р-ций полимеризации и радикального окисления;
восстановитель в процессе фотографического
проявления



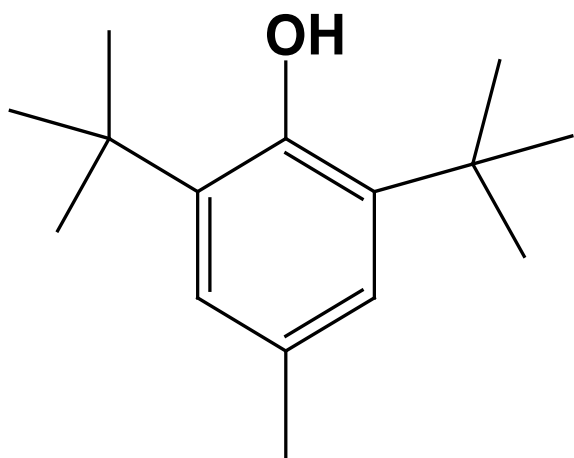


Свойства

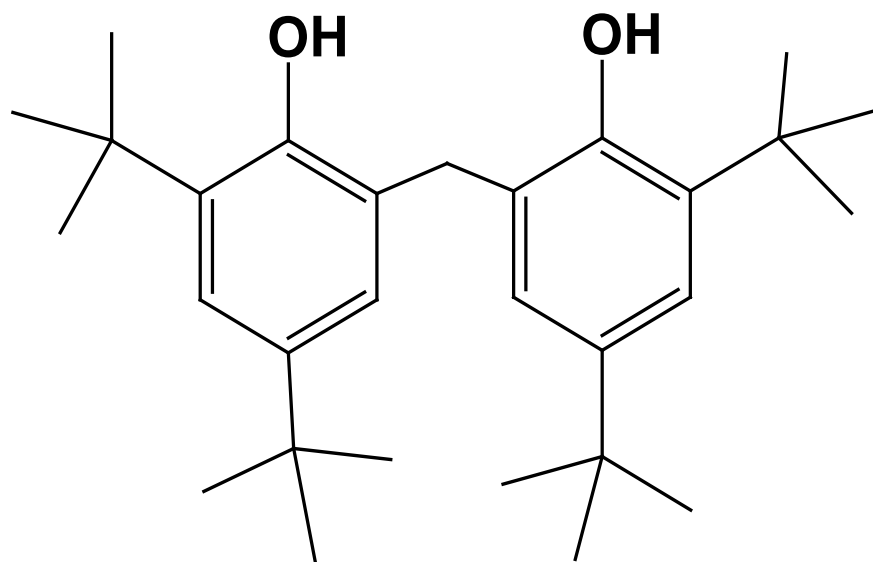
Таутомерные равновесия



**Стабильность радикала возрастает, если в кольце
содержатся разветвленные алкильные заместители:**



**ИОНОЛ
(агидол-1)**



**2,2',4,4' -
тетратертбутилметиллен-
бисфенол**

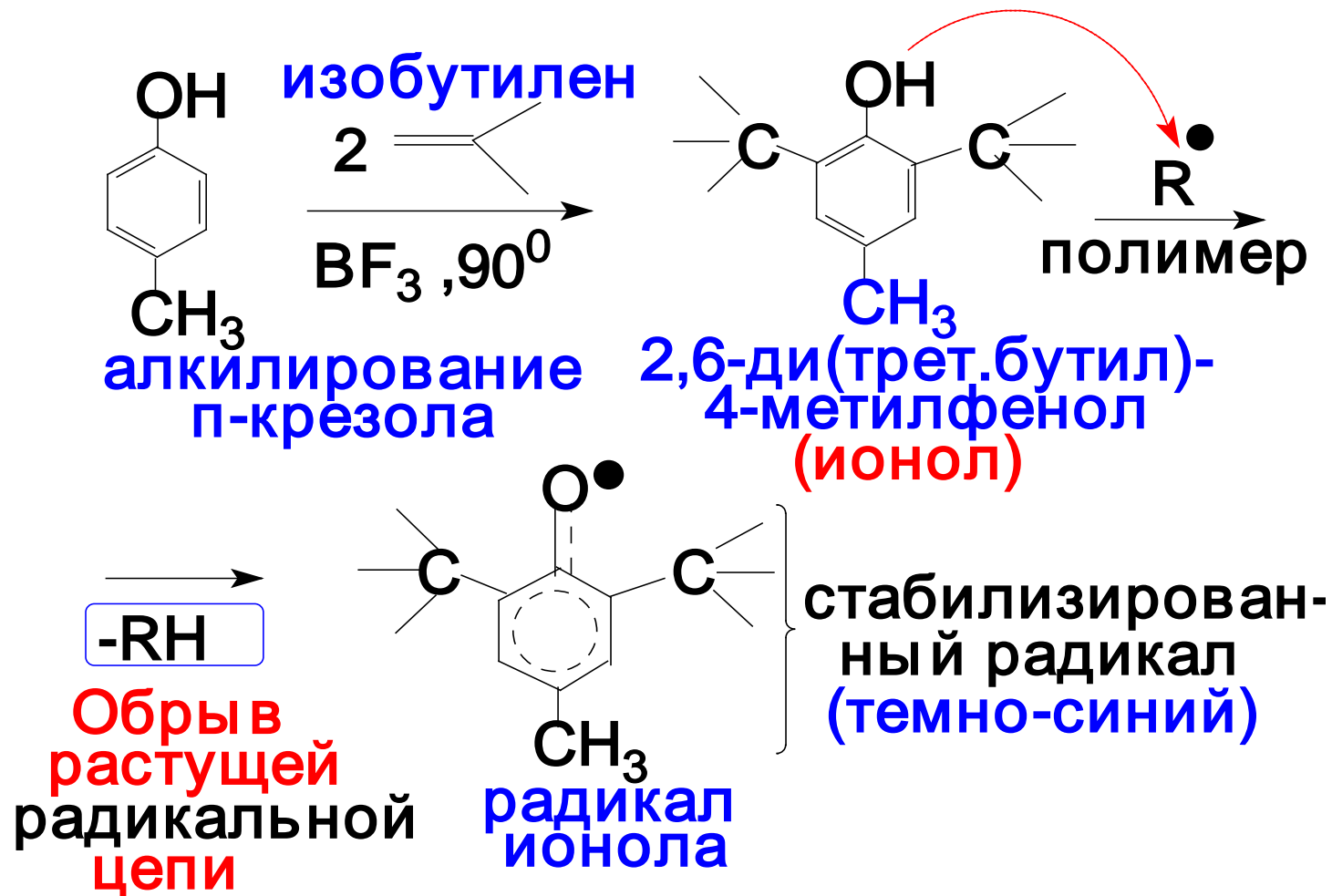
Пространственно-затрудненные феноксильные радикалы.

Они могут рекомбинироваться с другими свободными радикалами – обрывать растущие радикал. цепи.

Такие частицы ингибируют радикальные процессы термич. распада и окисления; их называют «Ловушка для радикалов».

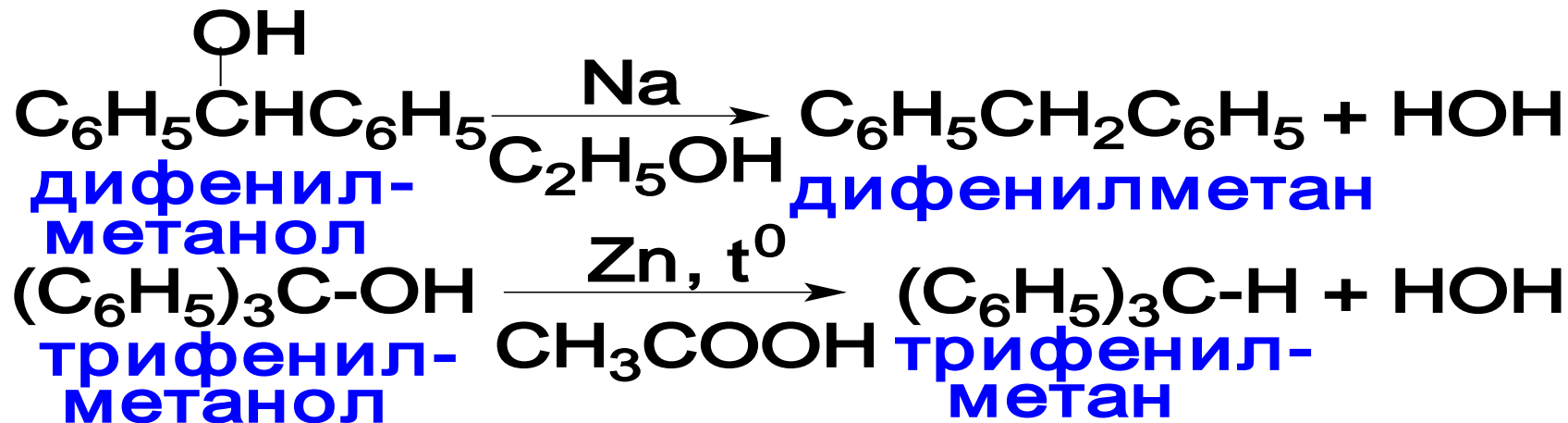
Используются в качестве стабилизаторов (антиоксидантов) полимерных материалов, каучуков, смазочных масел и др. материалов.

Синтез ионола и принцип действия антиоксиданта

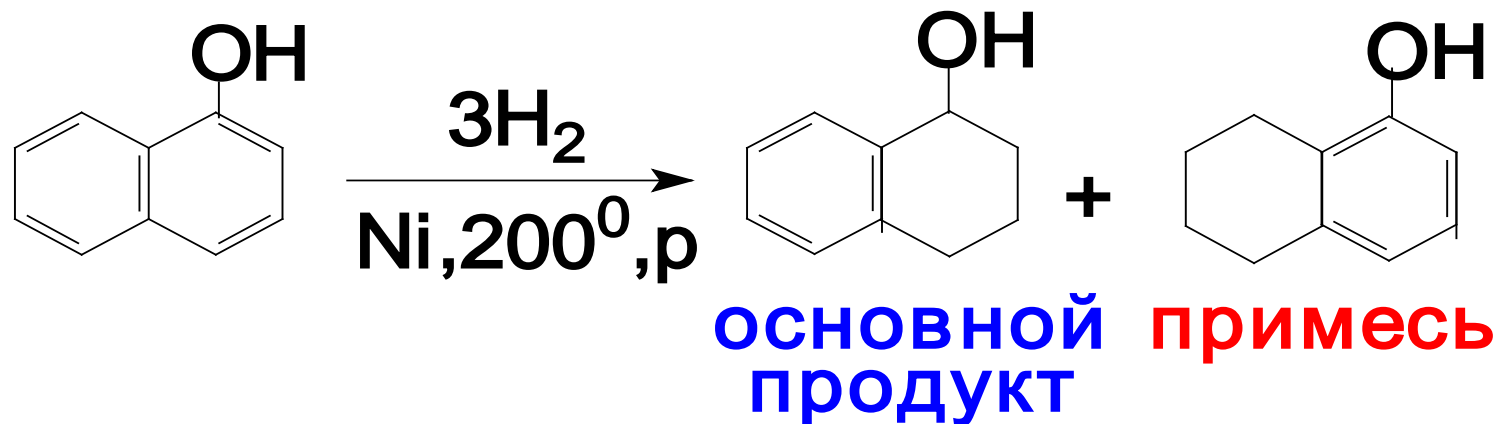
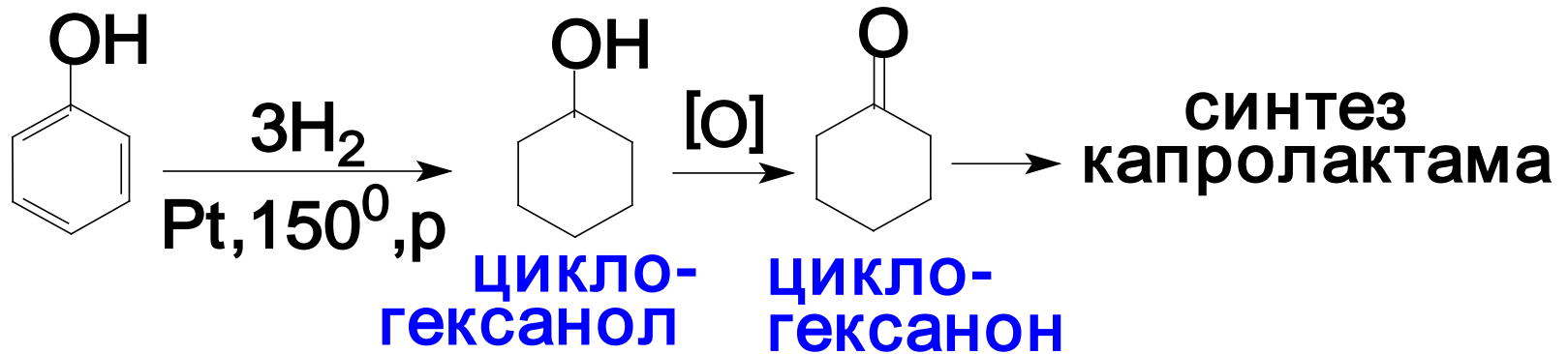


Восстановление спиртов

Спирты устойчивы к действию многих восстановителей, поэтому их часто используют в различных реакциях в качестве растворителей. Возможно прямое восстановление ароматических спиртов, образующих устойчивые делокализованные карбокатионы:

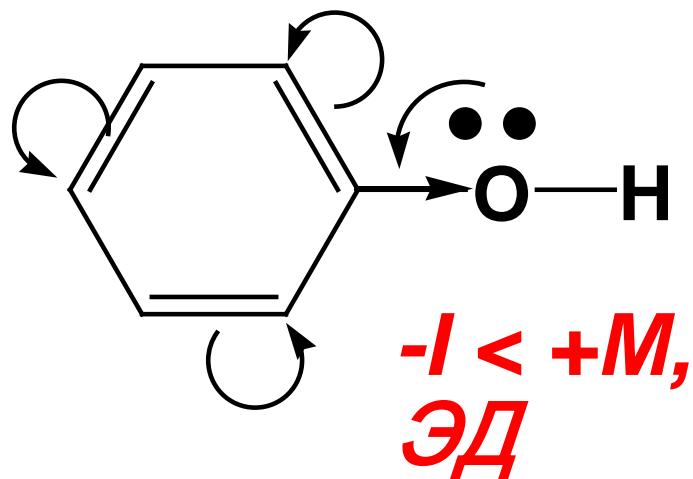


Каталитическое восстановление фенолов и нафтолов



Реакции фенолов по бензольному ядру.

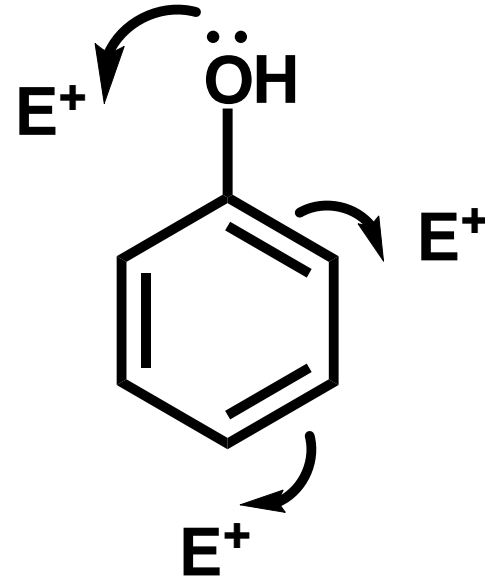
- Вспомним – **ОН-группа сильно активирует кольцо фенолов к реакциям S_E , благодаря $+M > -I$ электронным эффектам**



Очевидно, что S_E –реакции идут в о- и л-положения ароматического кольца фенолов.

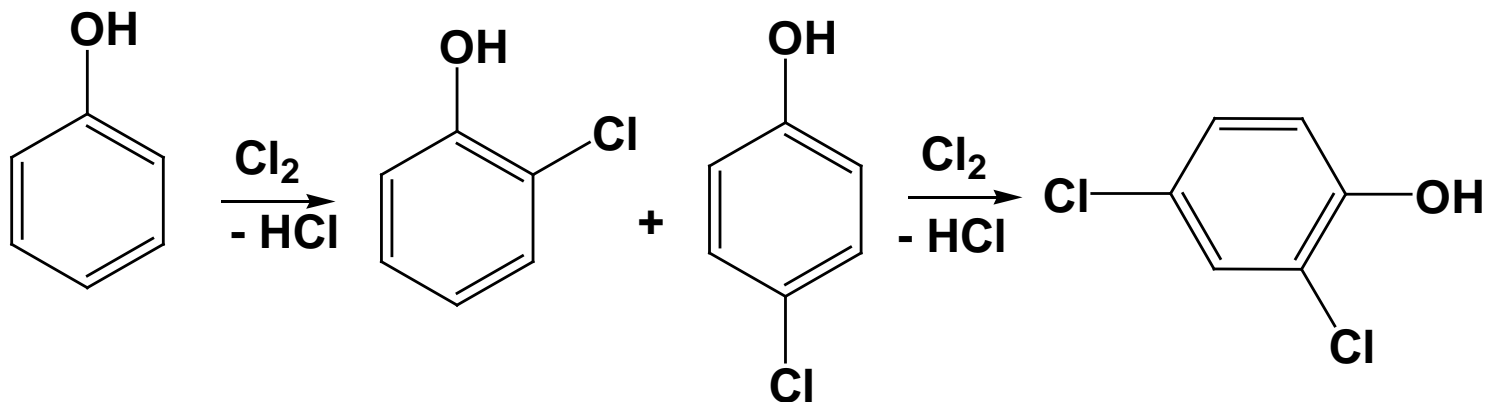
- **Характерны реакции:**

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

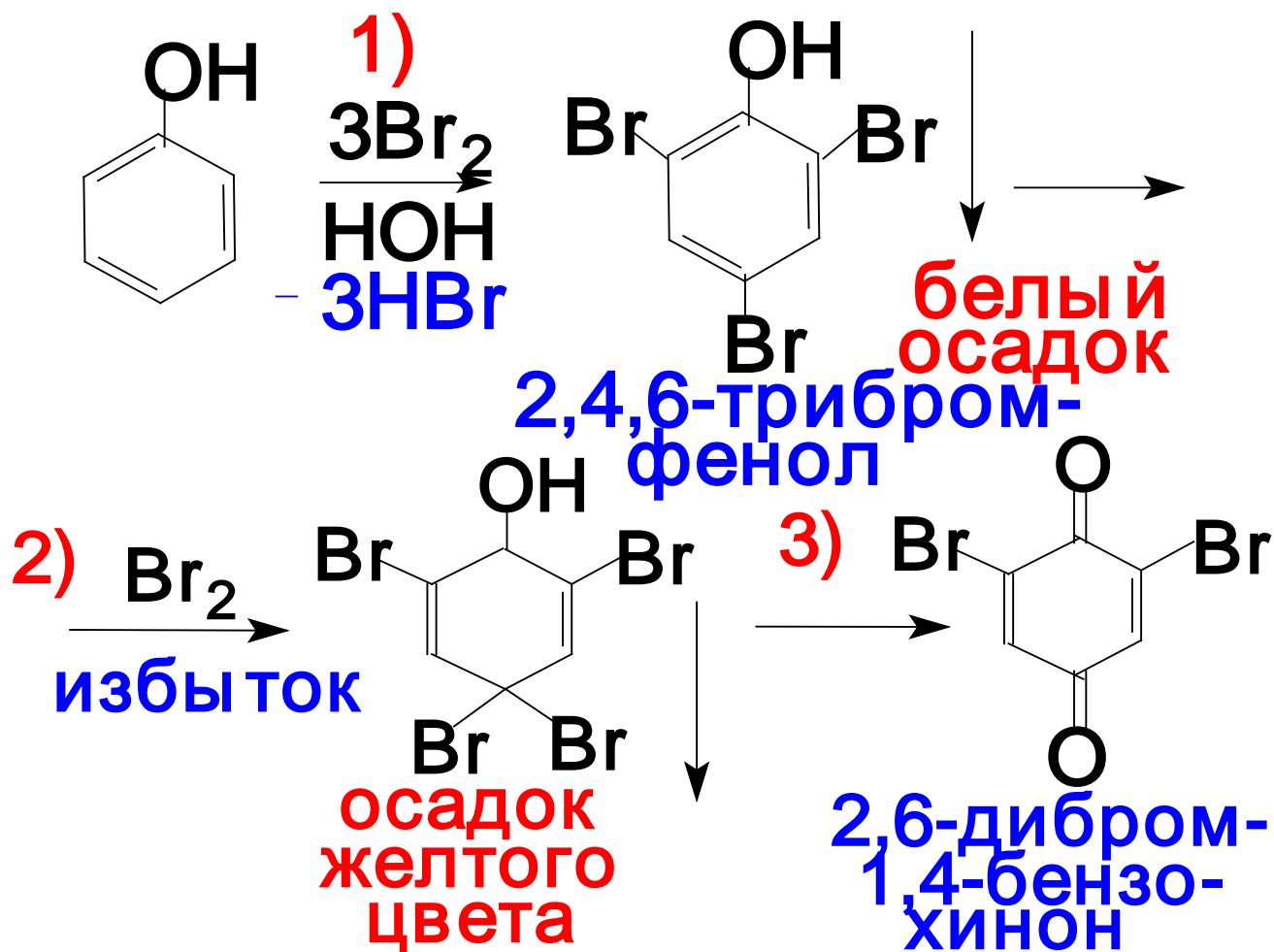


Галогенирование

Протекает очень легко и не требует катализатора. Образуются *о*- и *п*-производные. Хлорирование при комнатной температуре даёт смесь *о*- и *п*-хлорфенолов с примесью 2,4-дихлорфенола.

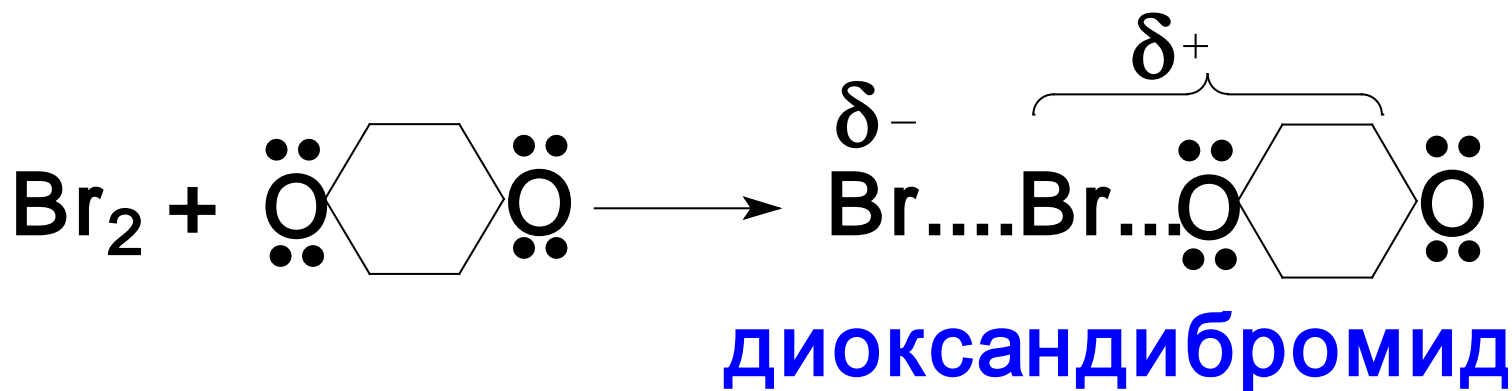


Бромирование фенола



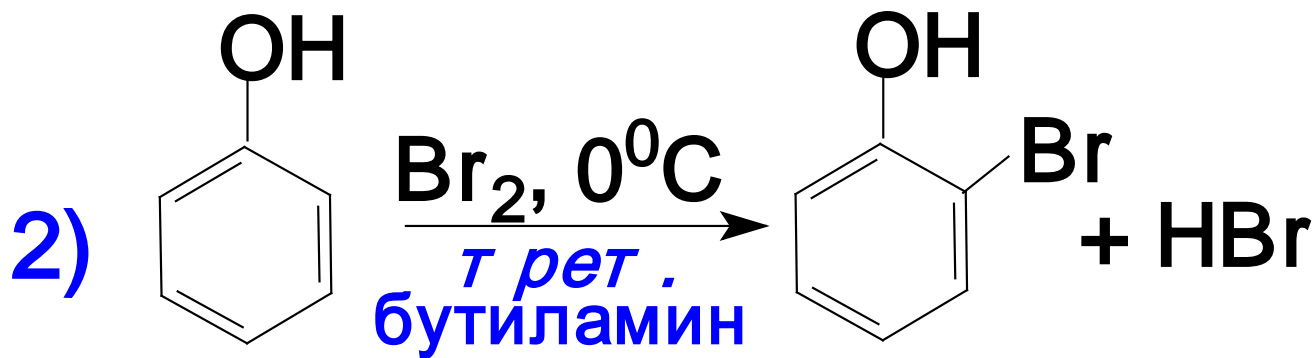
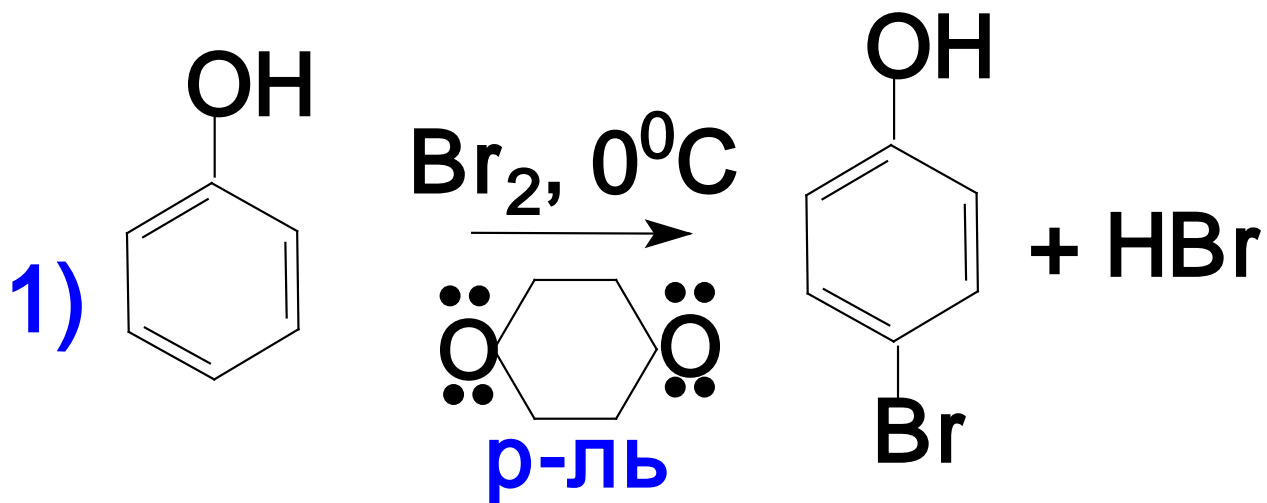
**Синтез моно Br-фенолов –
малополярные растворители,
низкие температуры**

CCl_4 , CS_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, диоксан.

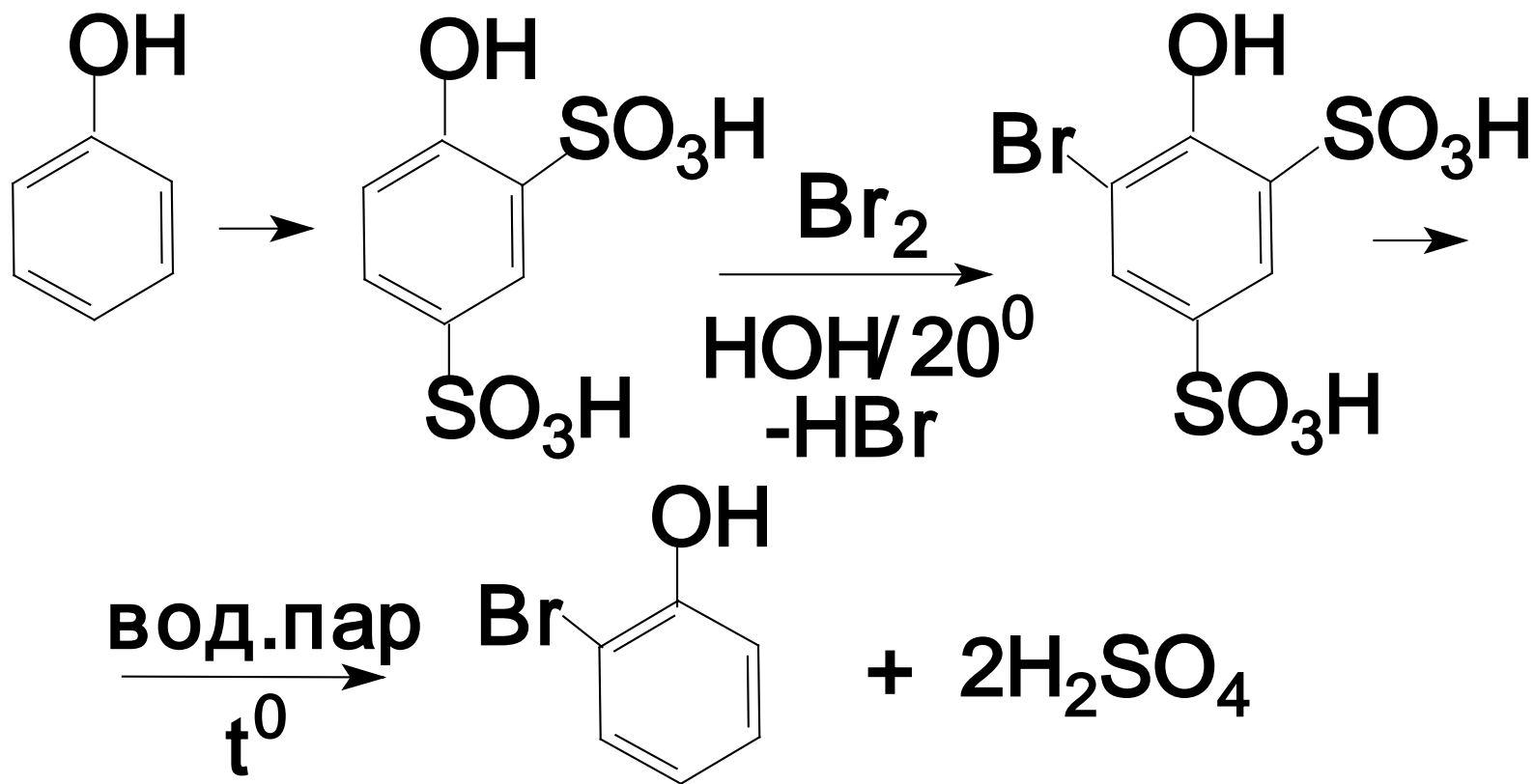


**Мягкий бромлирующий реагент,
селективно атакует п-положение**

Синтез п- и орто-Br-фенолов



3)

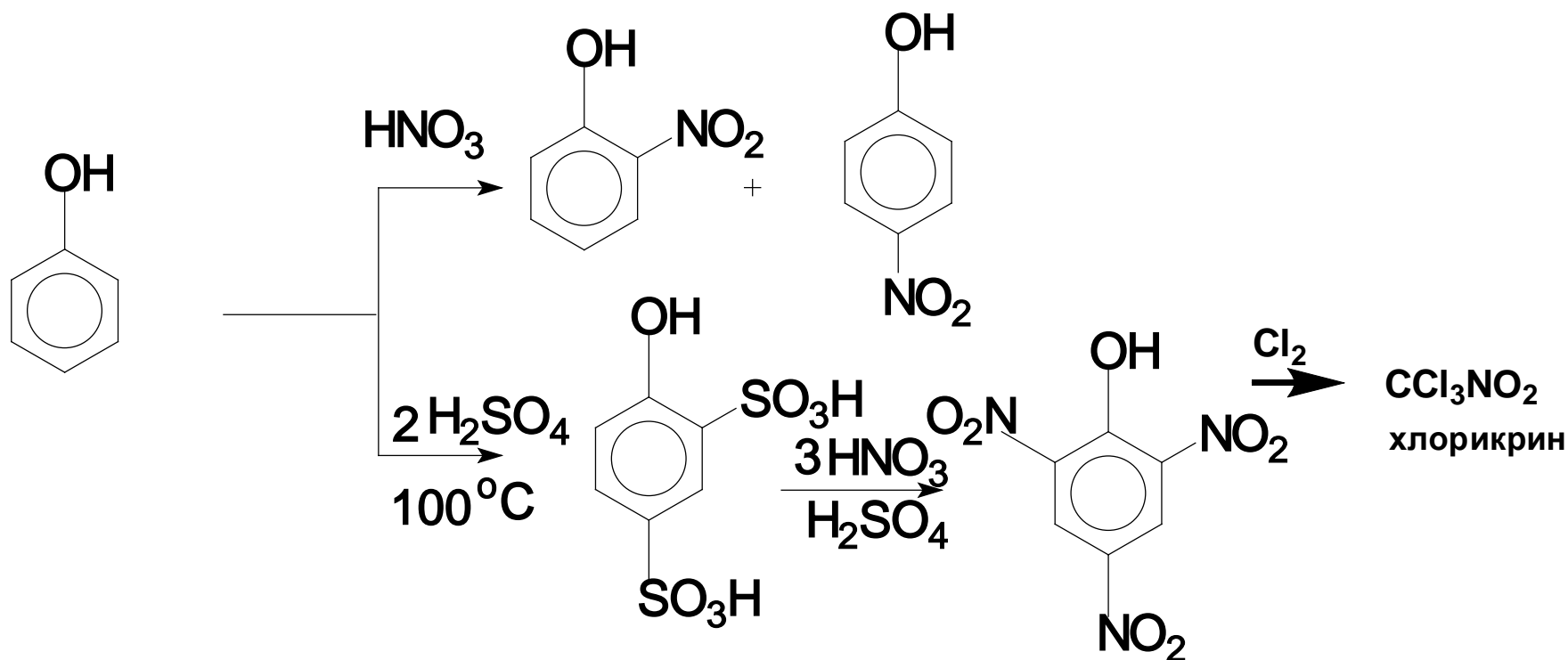


Нитрование

Протекает легко.

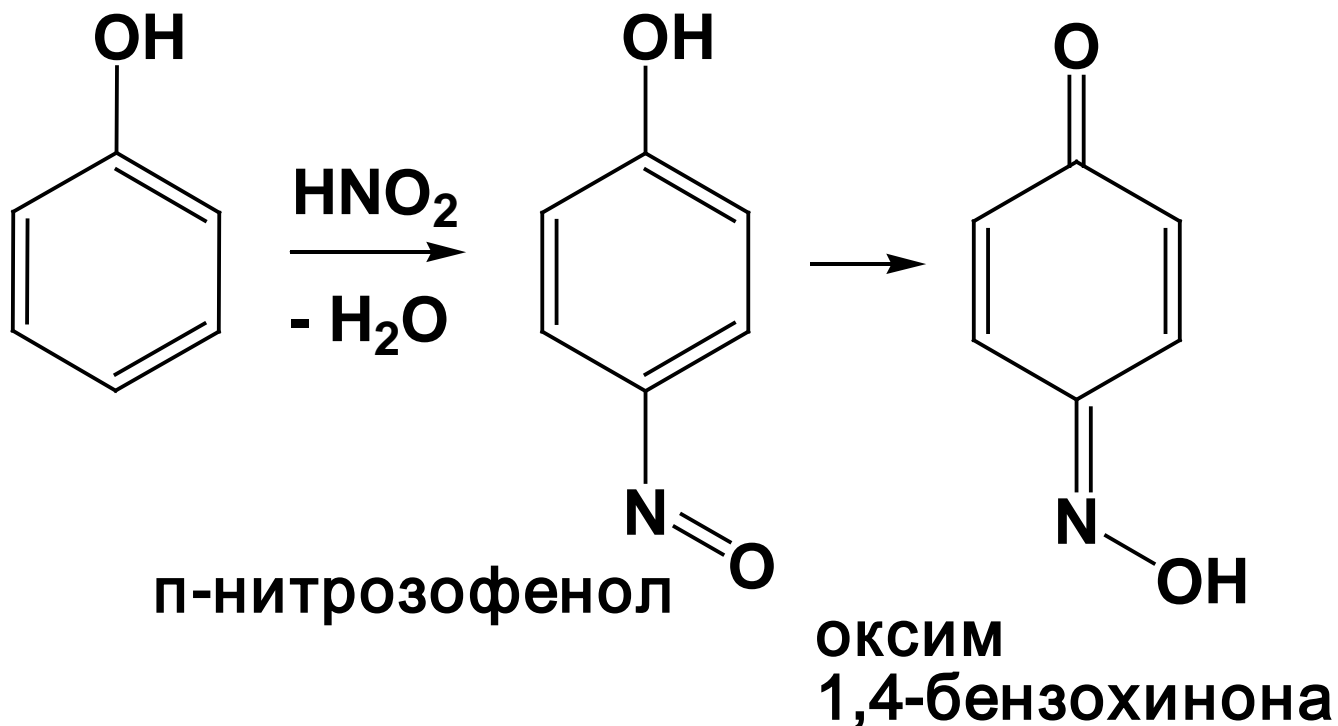
Не требуется серная кислота. Для нитрования применяют либо разбавленную (~ 20%) водный р-р HNO_3 либо р-р HNO_3 в уксусной кислоте при комнатной температуре.

При этом образуется смесь о- и п-нитрофенолов



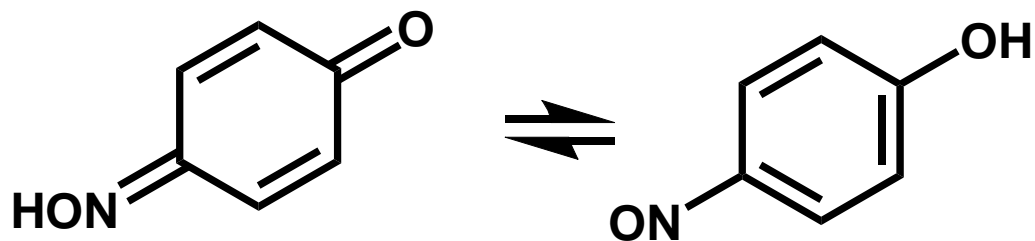
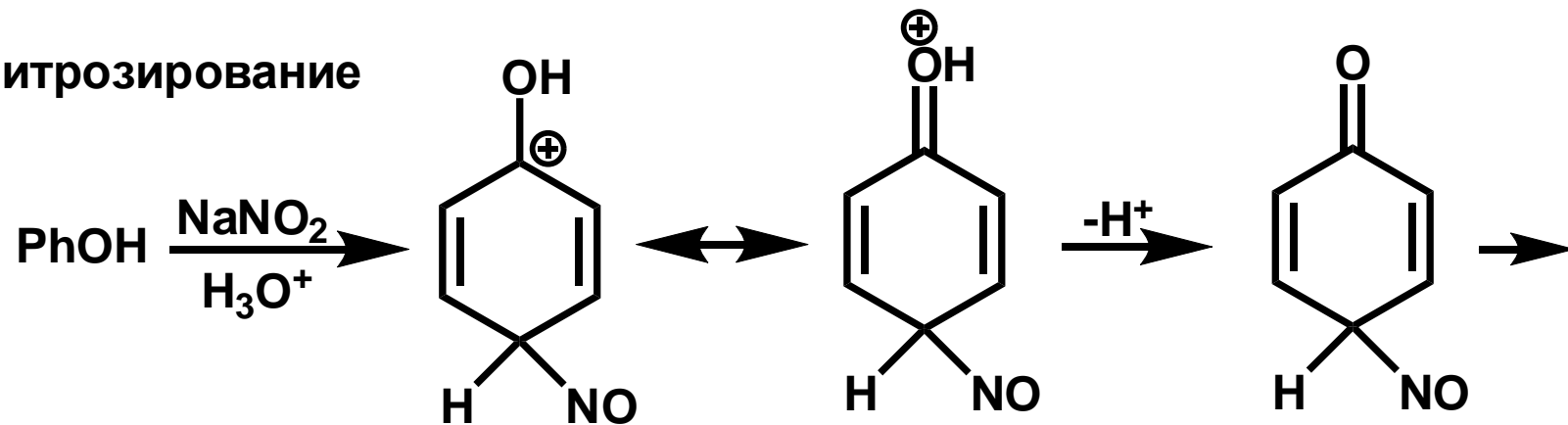
Нитрозирование

Осуществляют азотистой кислотой HNO_2 (NaNO_2/HX) продукт реакции монооксим п-бензохинона



Механизм

нитрозирование

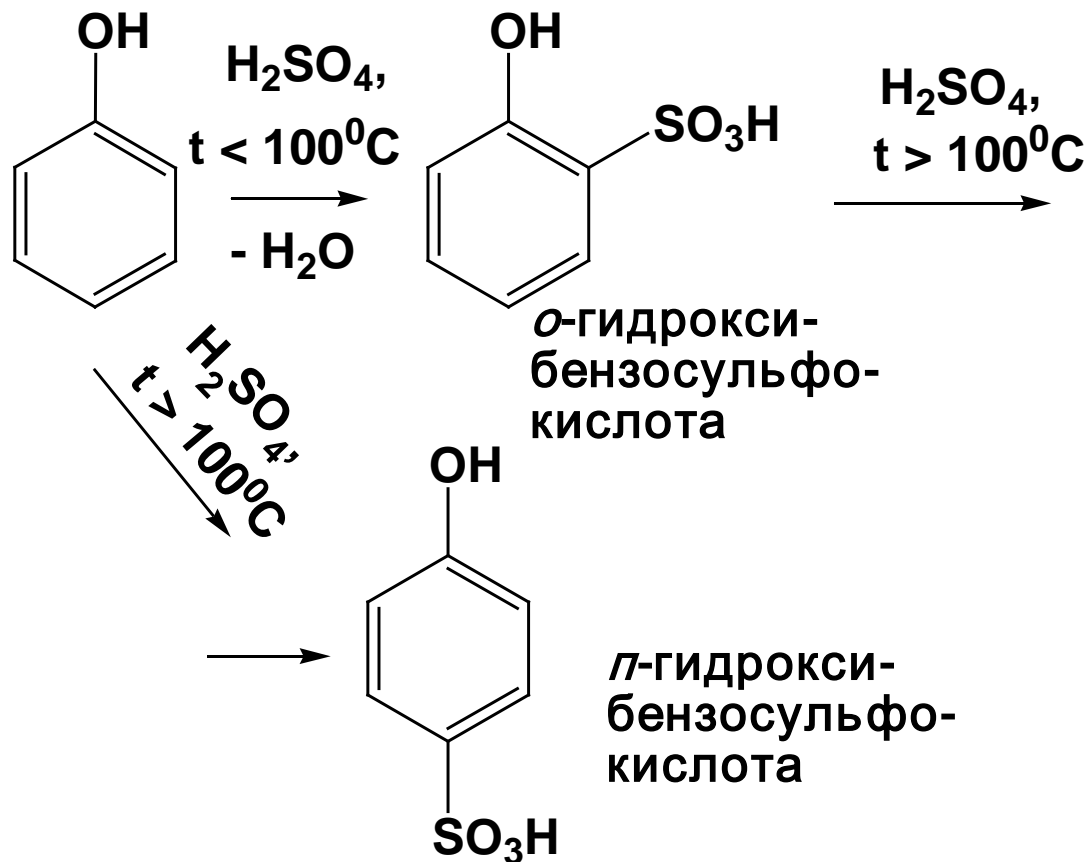


нитрозофенол

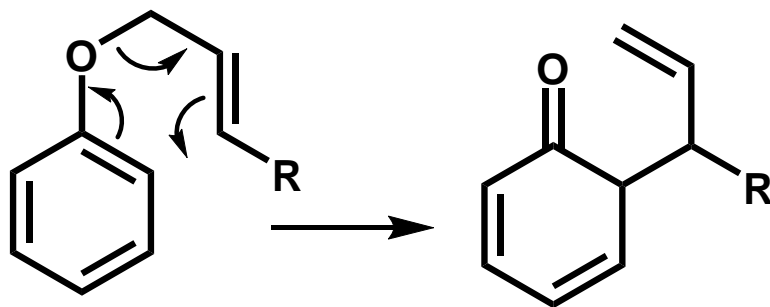
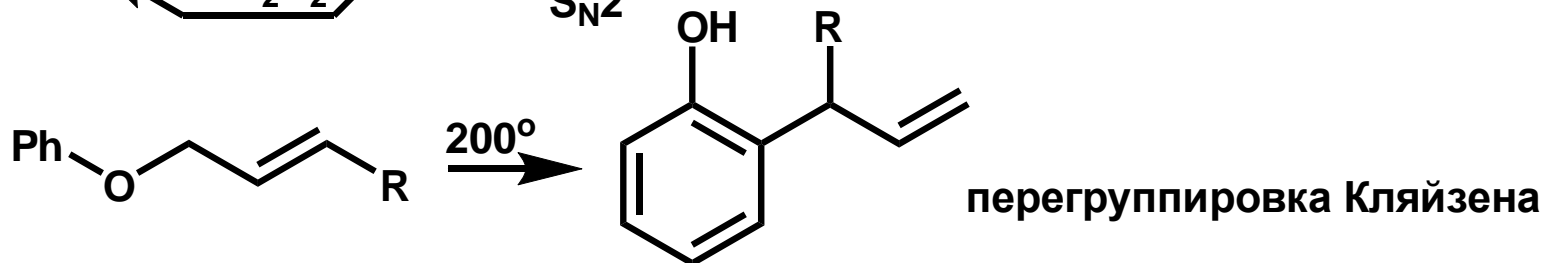
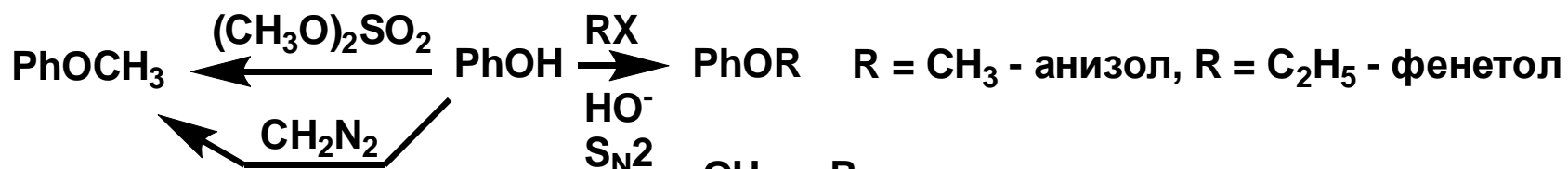
Сульфирование

Приводит к образованию о- и п-гидроксибензолсульфо-кислоты (фенолсульфоновые кислоты).

Соотношение изомеров определяется температурой проведения сульфирования фенола



Алкилирование

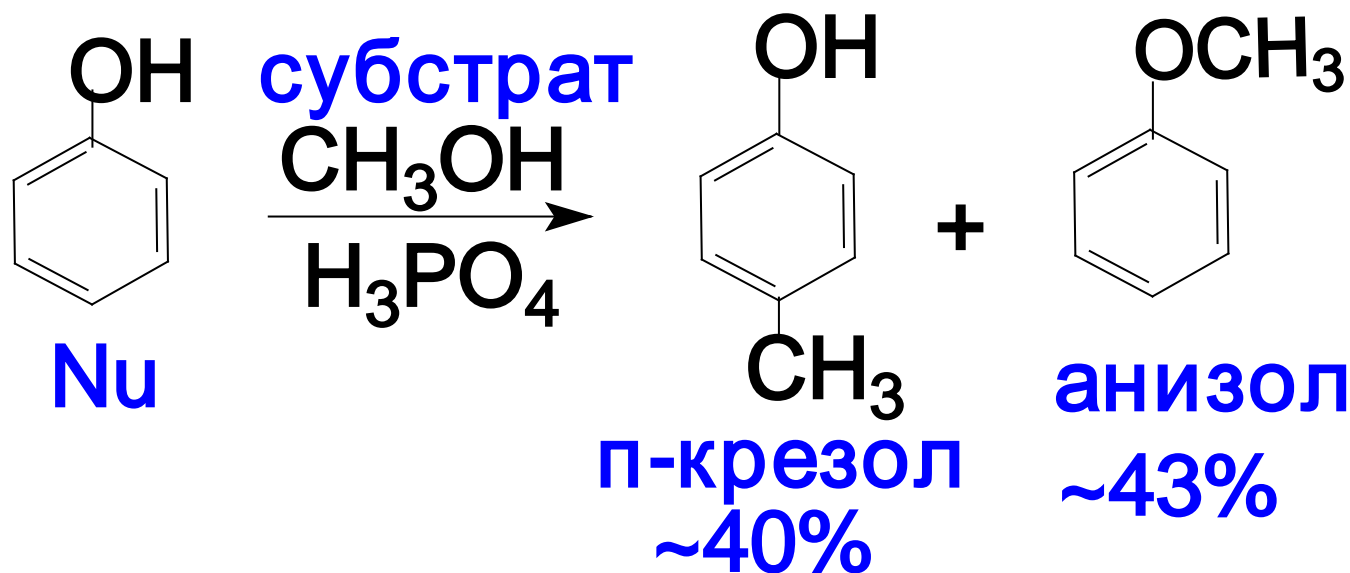


если орто-положения заняты, идет в пара-положение

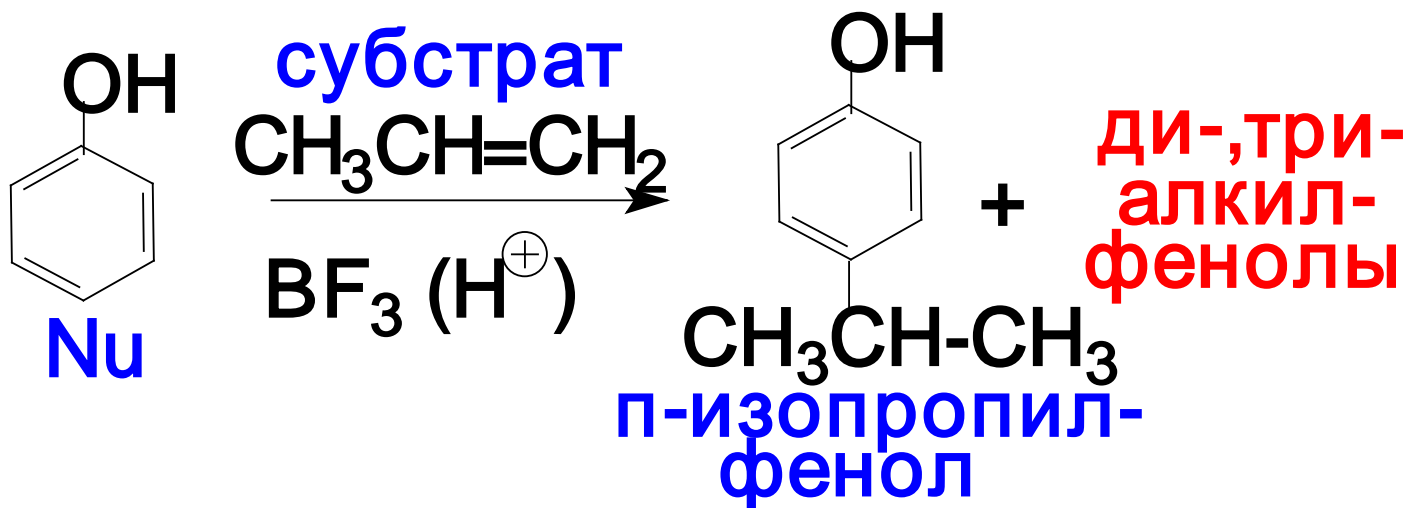
синхронный процесс

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

Синтезы алкилфенолов

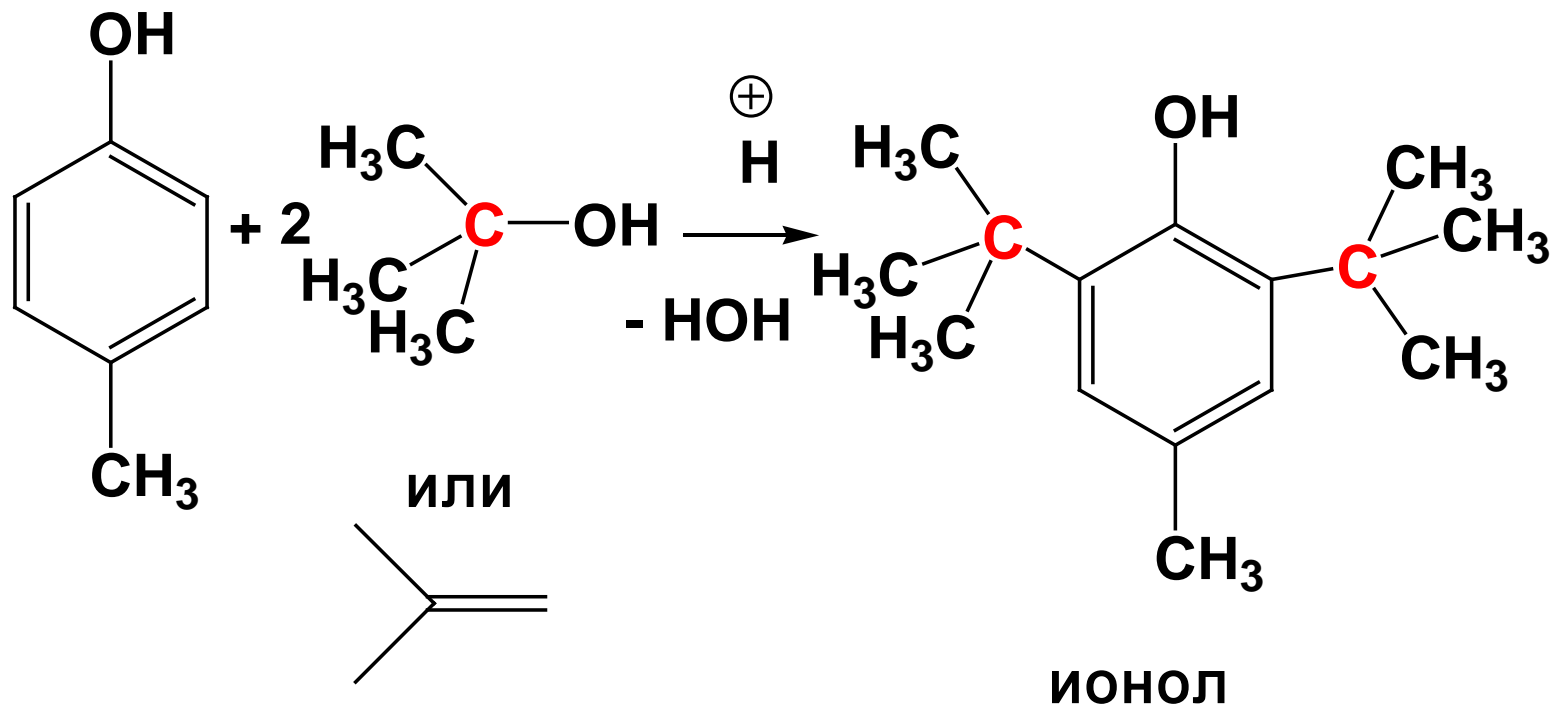


Конкуренция двух реакций:
С-алкилирования (по кольцу)
и О-алкилирования (по гр. OH)

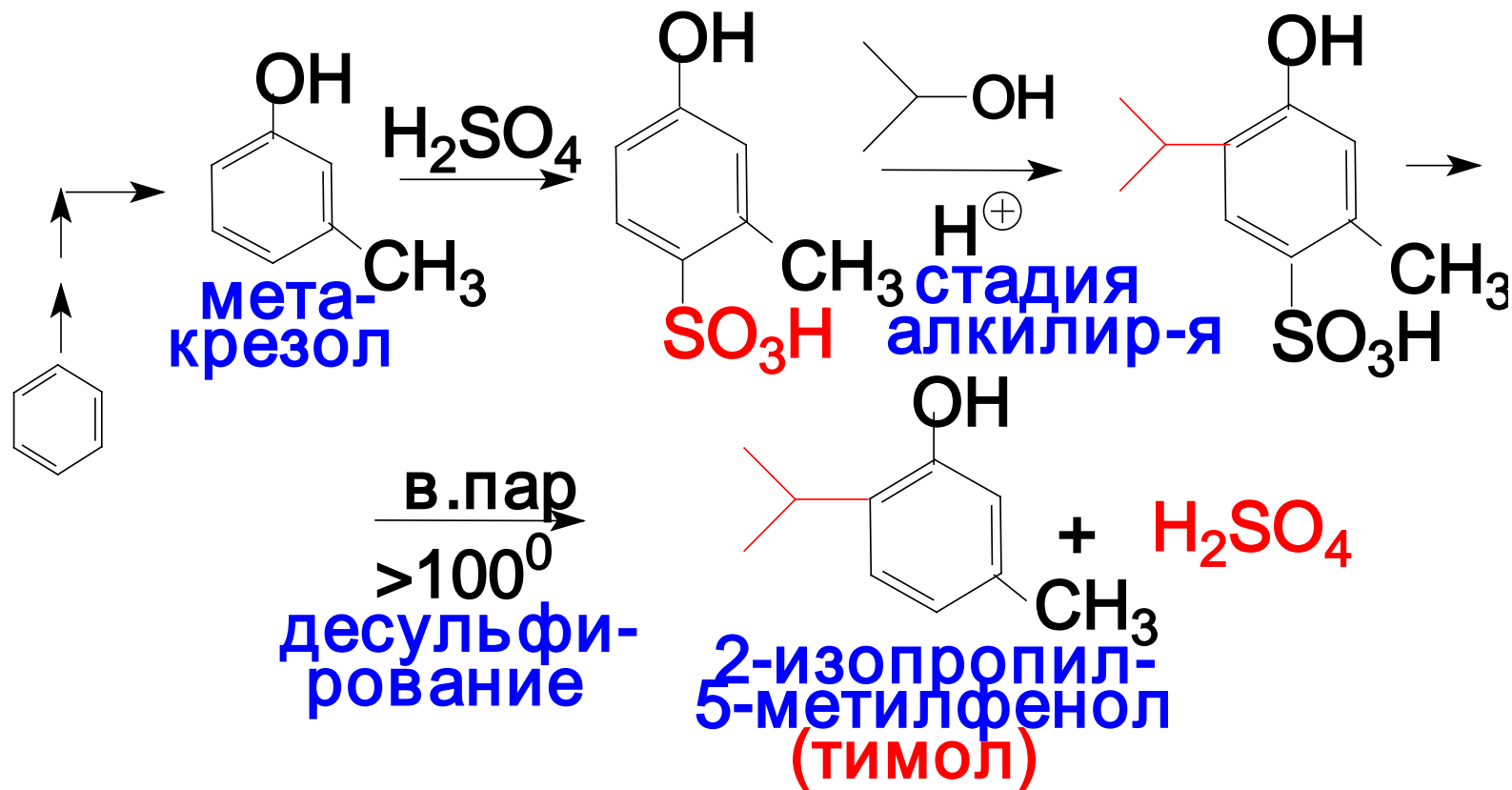


Ди- и полиалкилирование, т.к. сильно активированное кольцо дополнительно атакуется активными E⁺. Но можно блокировать кольцо, например, с помощью сульфогрупп для снижения активности и достижения нужной ориентации.

Синтез ионола



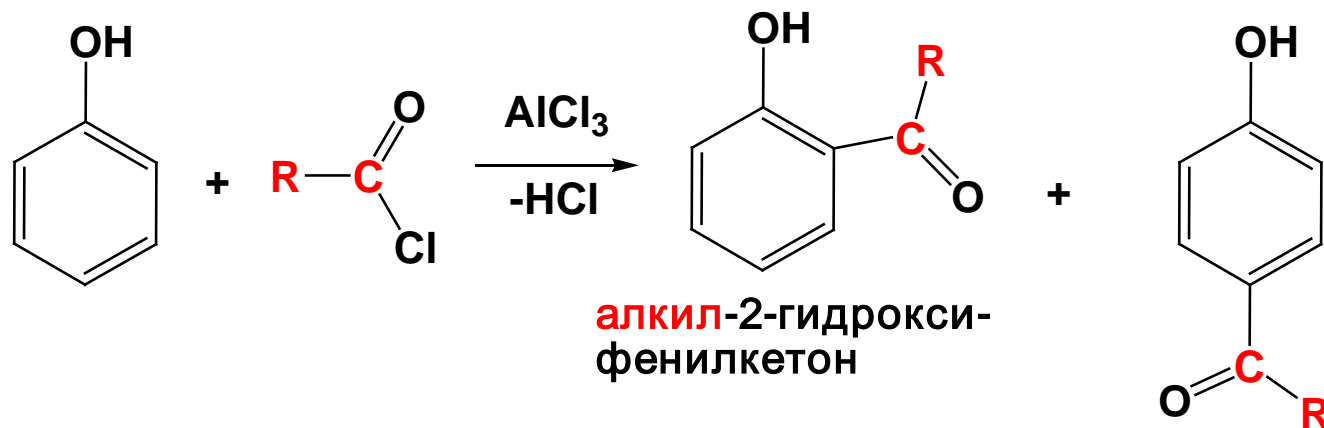
Синтез антисептика - тимола



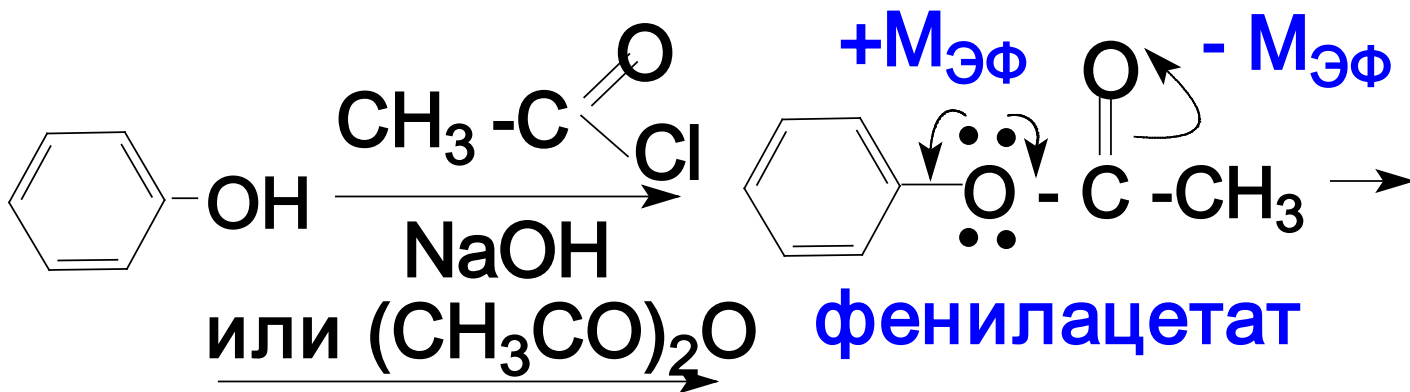
Тимол используется как антиоксидант для защиты полимеров, смазочных масел и др. материалов от окисления.

Ацилирование (по ароматическому кольцу)

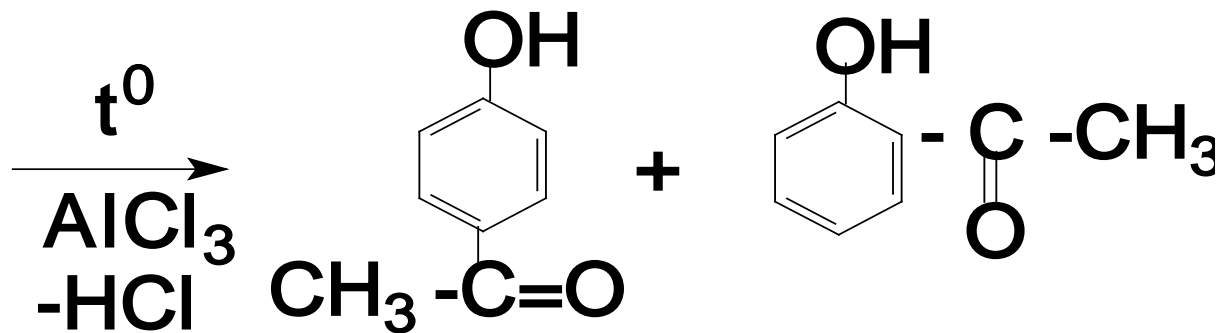
Взаимодействие фенолов с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса приводит к получению *о*- и *п*-ацильных производных фенолов.



Перегруппировка Фриса



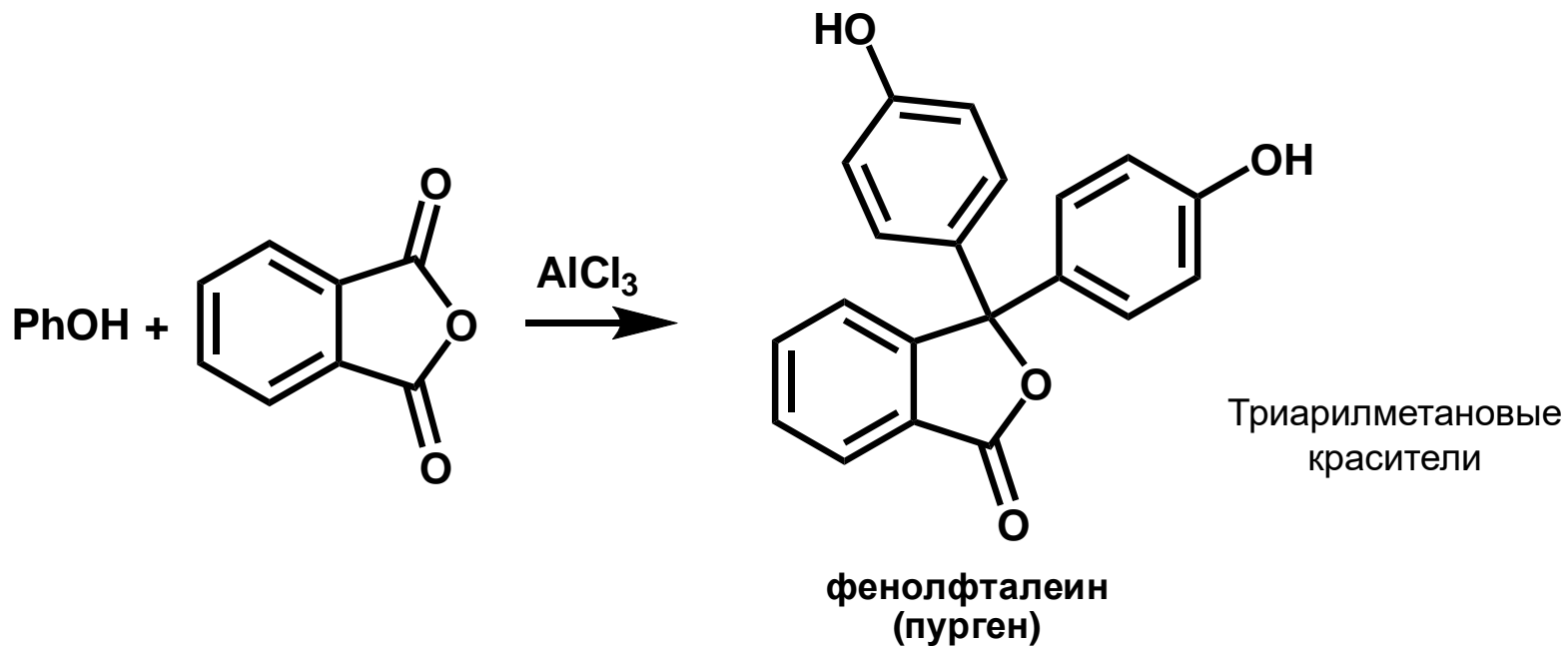
введение "ацильной защиты"

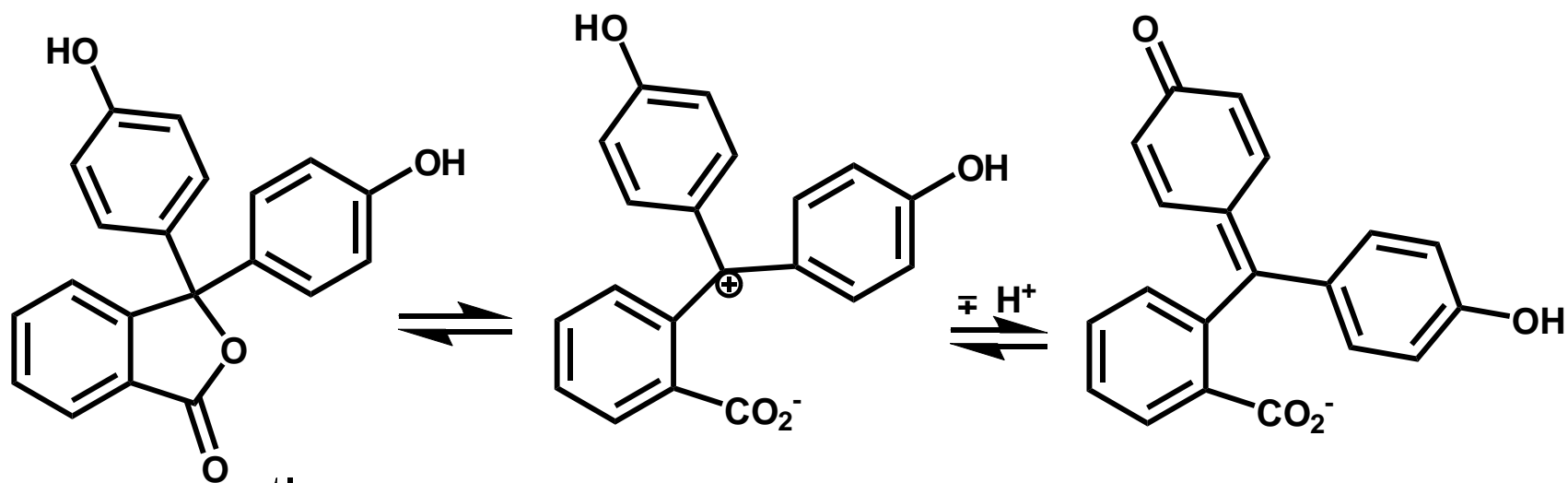


п- и о- гидроксид-ацетофеноны

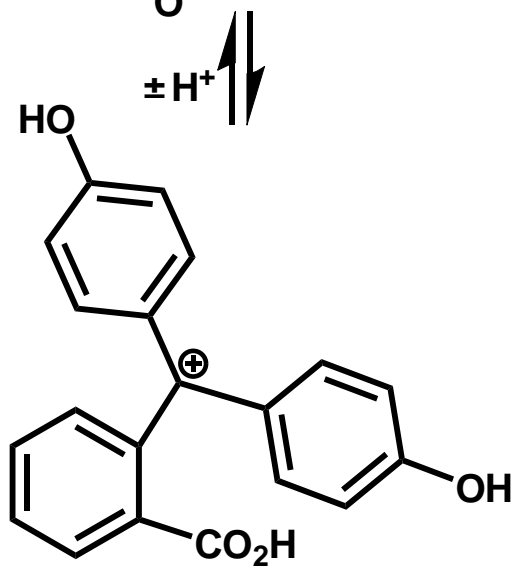
изомеризация сл.-эф. гр.
в о- и п- положения

Ацилирование





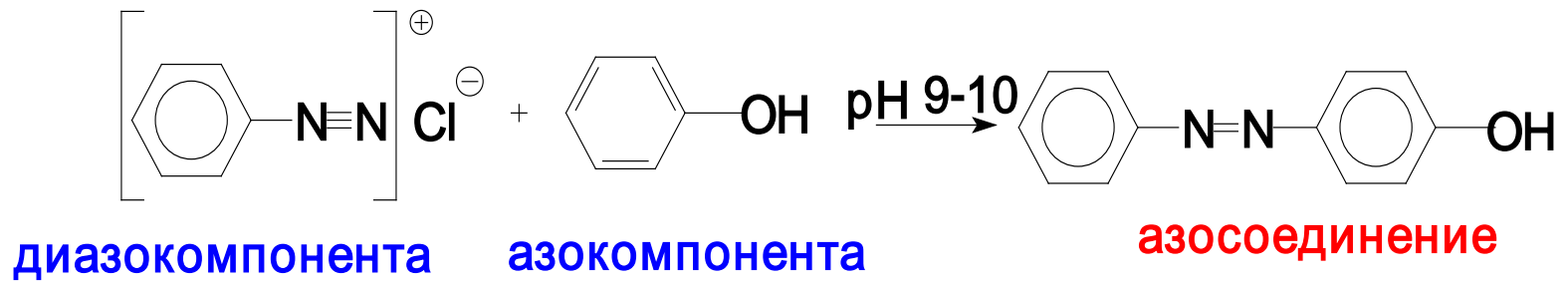
малиновый цвет



красный цвет



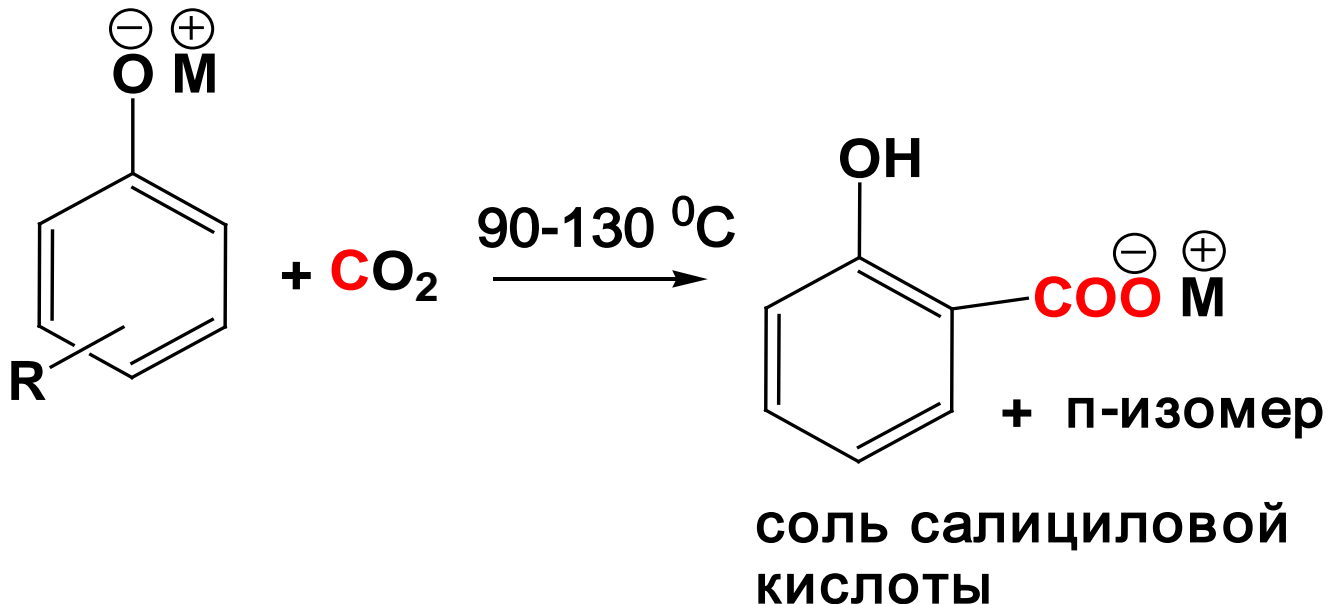
Азосочетание

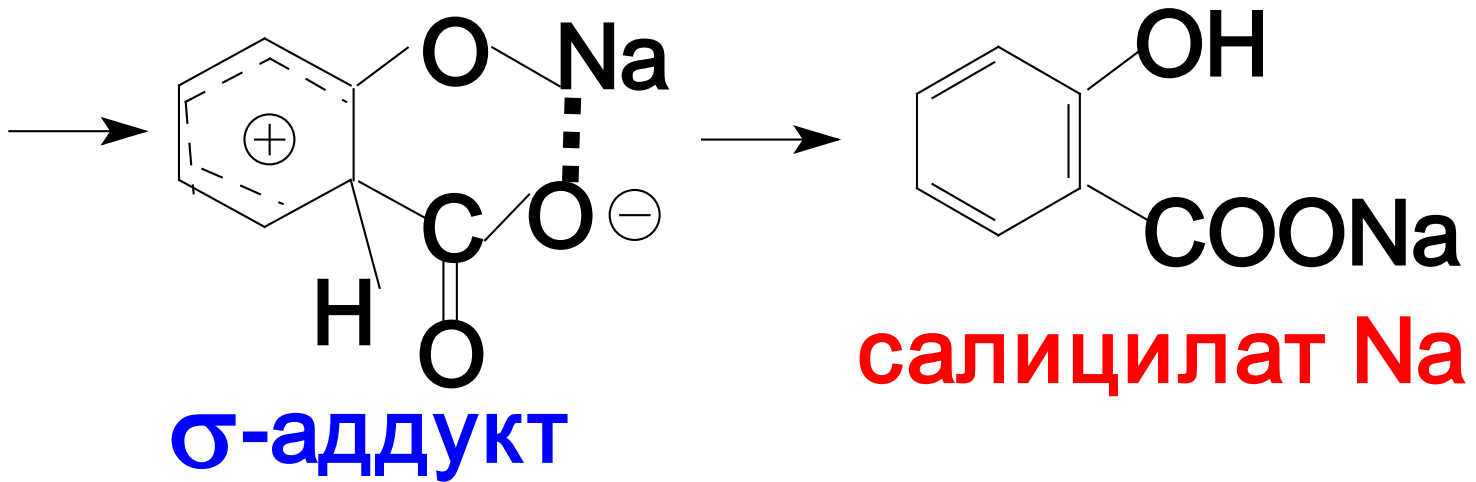
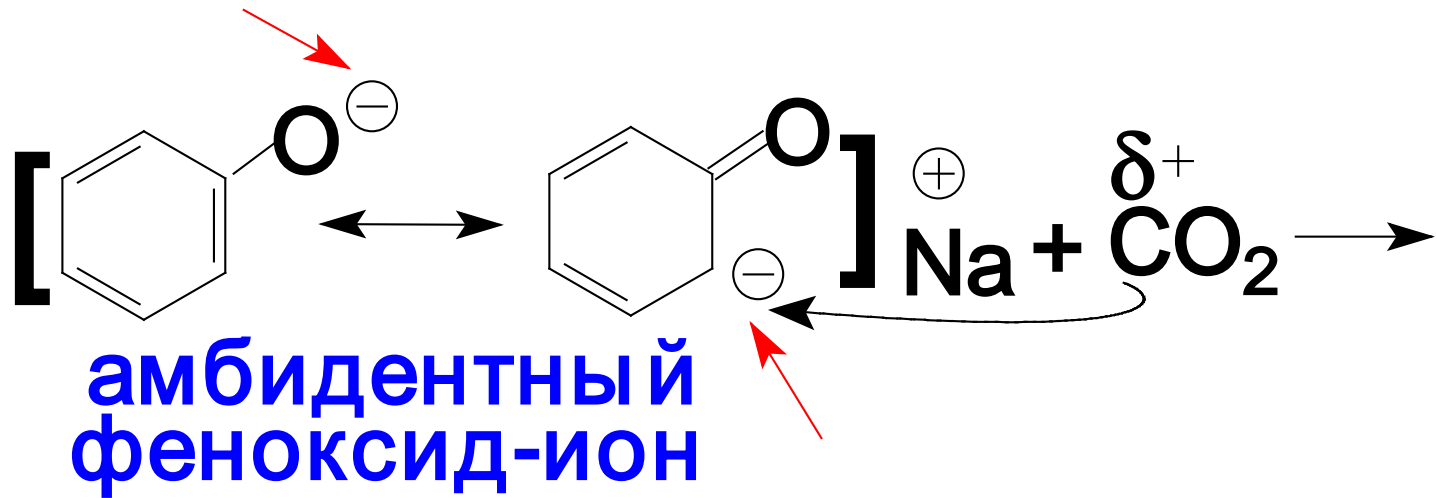


Карбоксиливание фенолов – реакция *Кольбе-Шмидта*

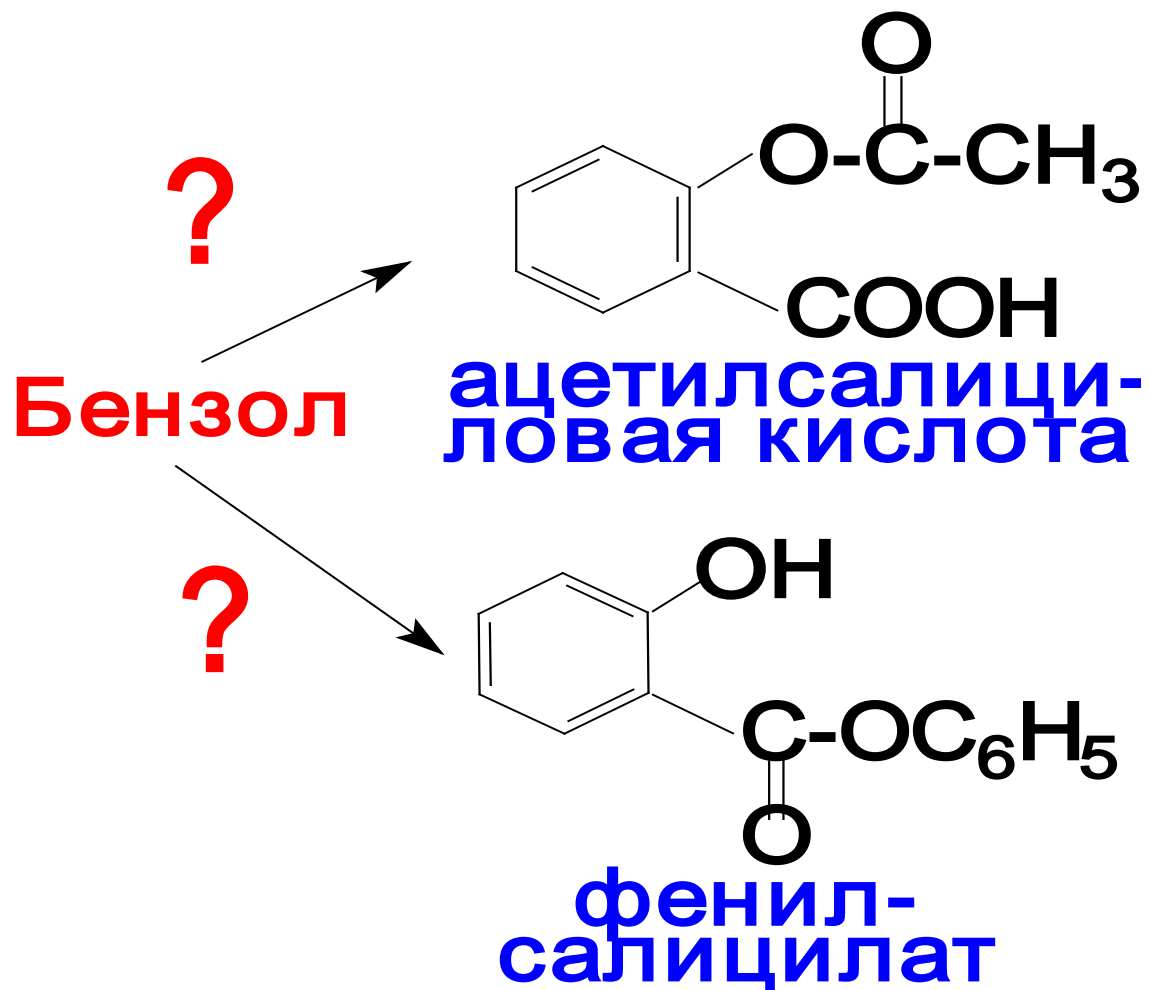
Реакция представляет собой способ получения гидроксизамещенных ароматических кислот – **салициловой кислоты**.

В реакцию вступают феноляты щелочных металлов

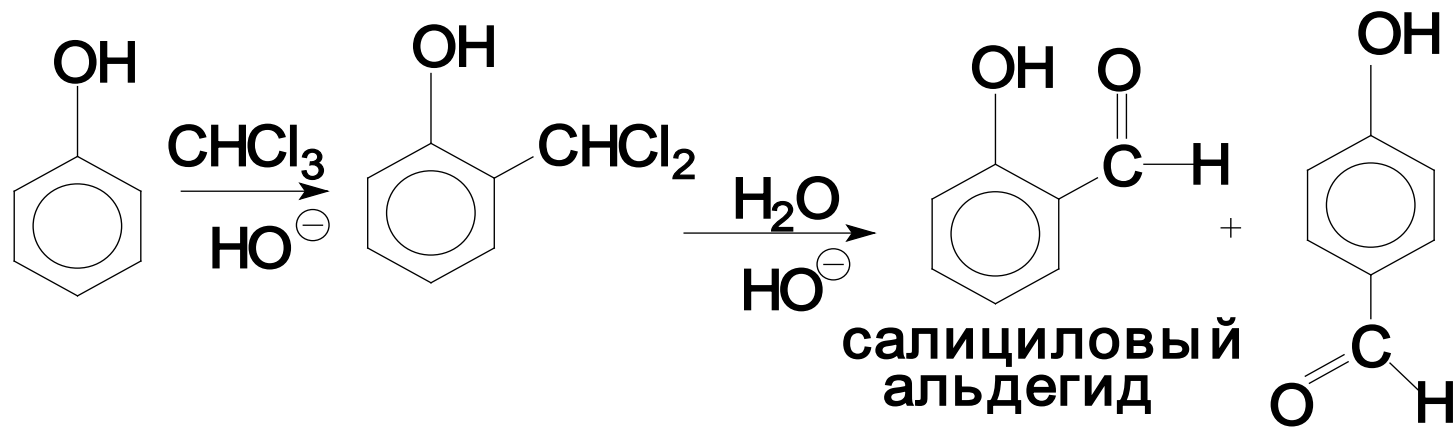




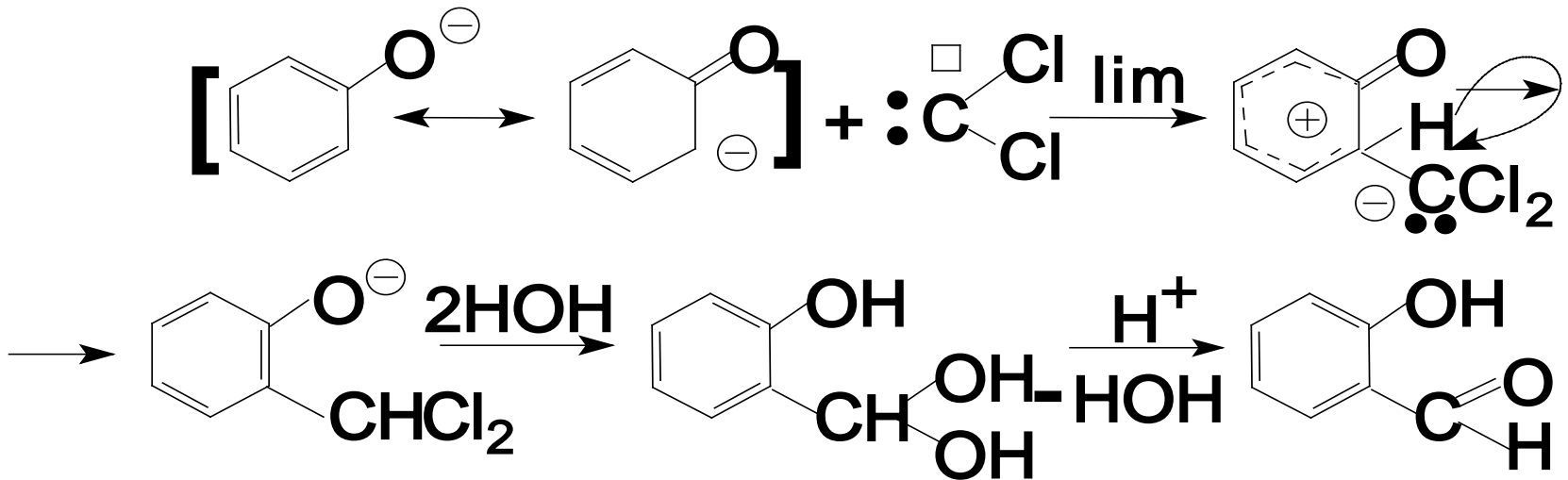
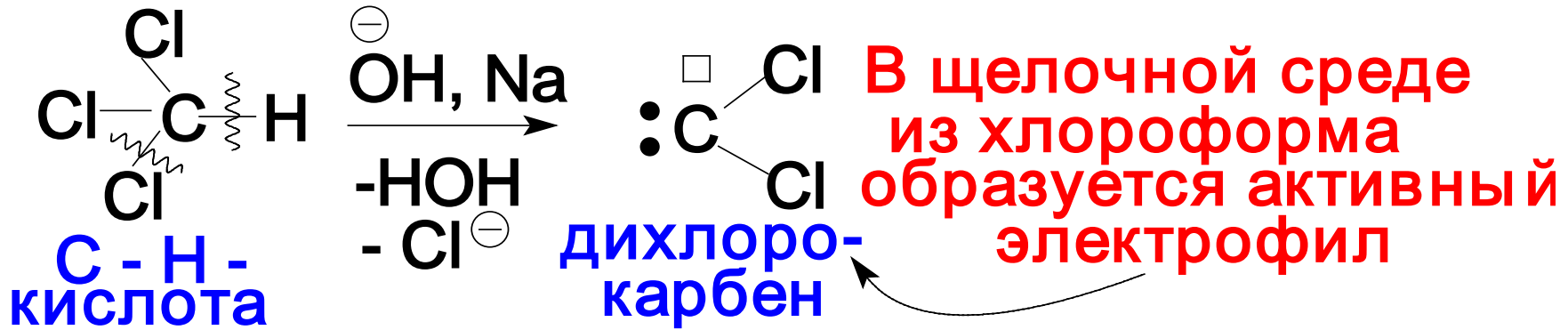
Синтезы аспирина и *салола* на основе салициловой к-ты



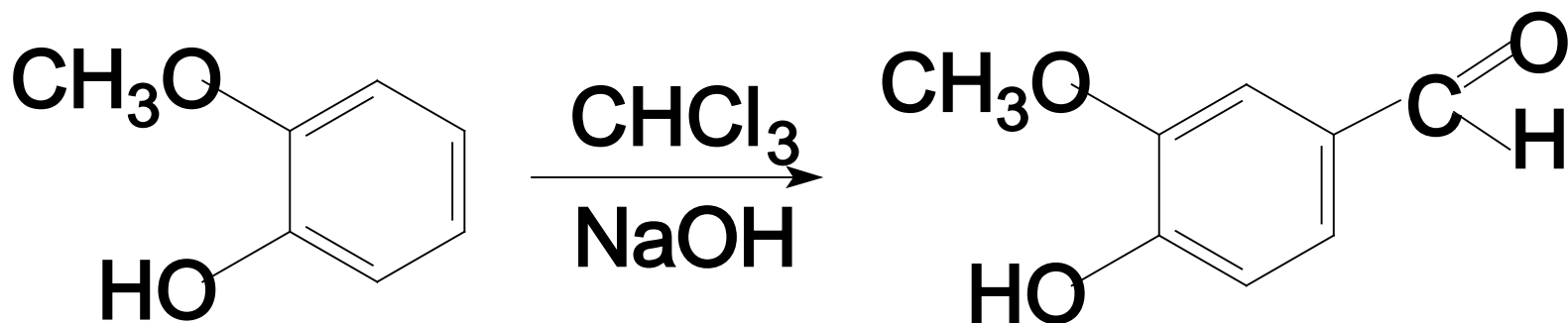
Формилирование по Реймеру-Тиману.



Механизм реакции



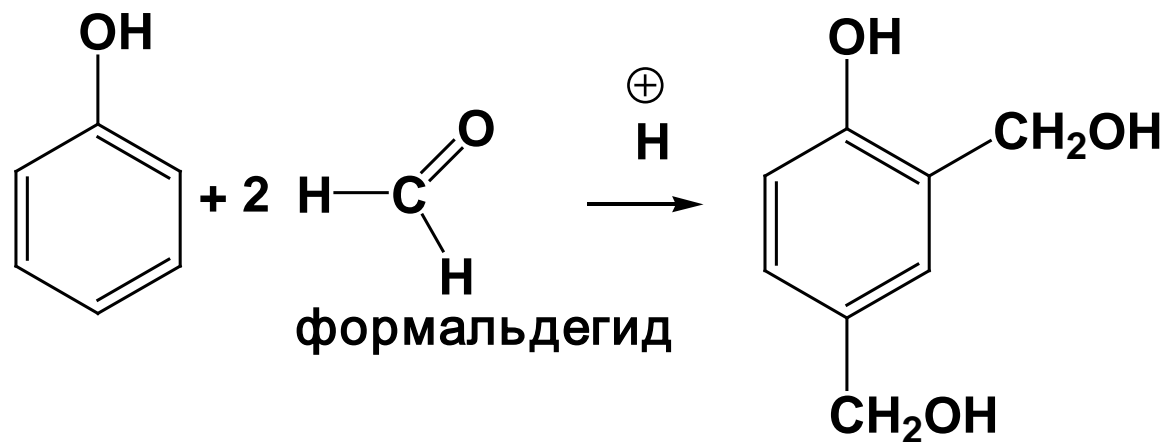
Формилирование о-метокси- фенола – метод синтеза ванилина



**4-гидрокси-3-метокси-
бензальдегид (ванилин)**

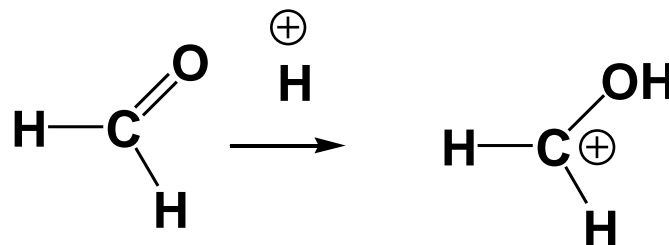
Гидроксиметилирование

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

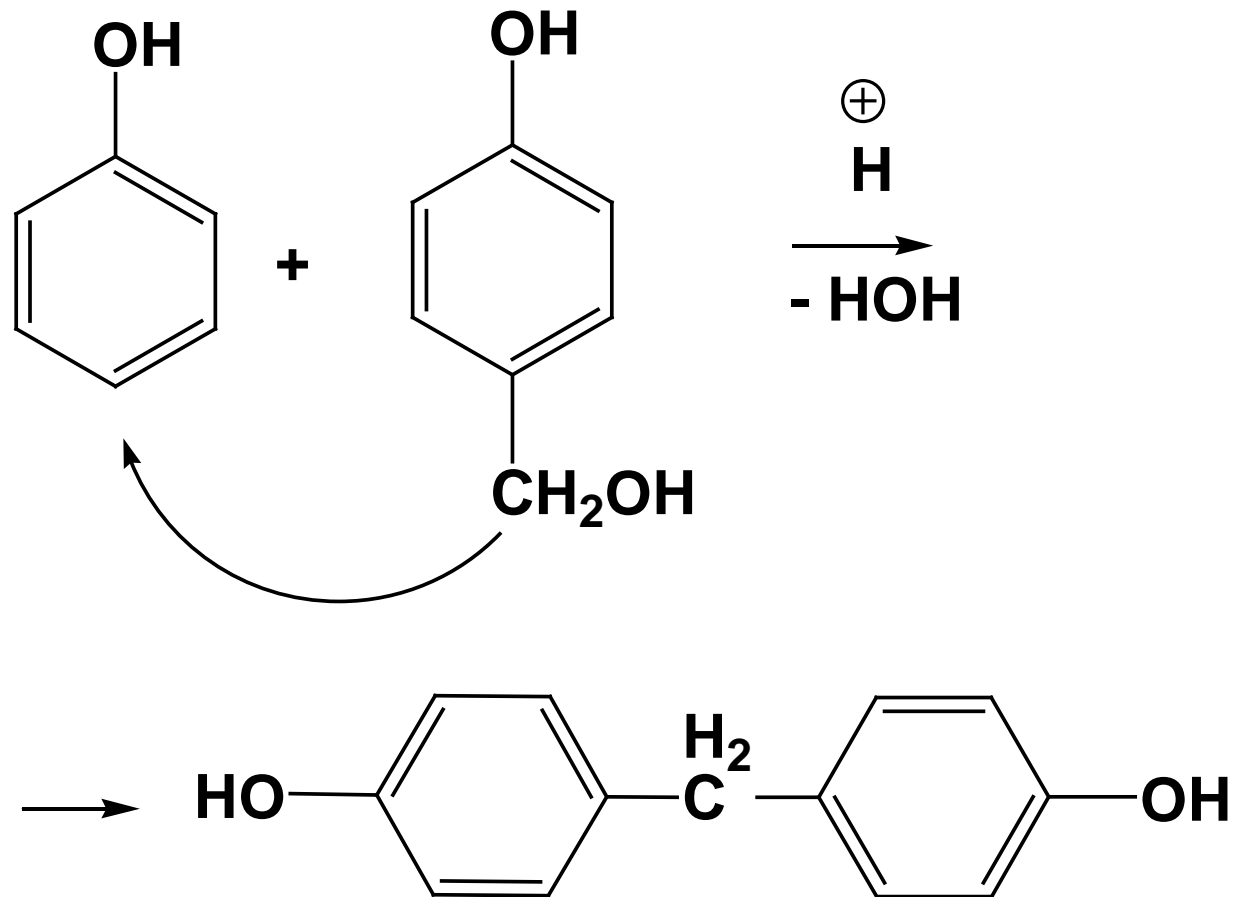


2,4-дигидрокси-
метилфенол

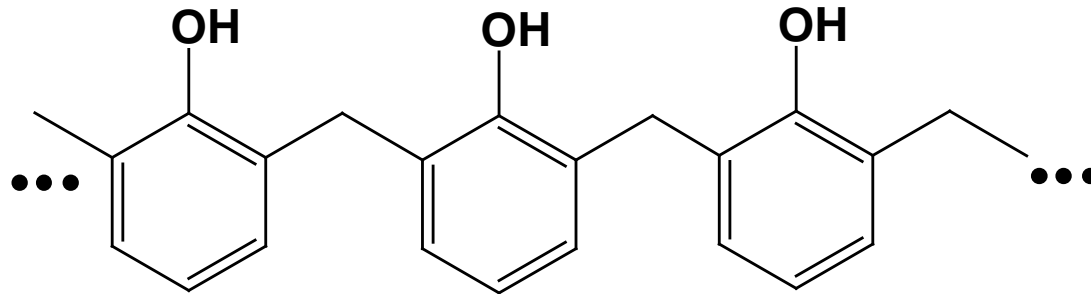
В реакции электрофильной
частицей является
гидроксиметилкатион



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



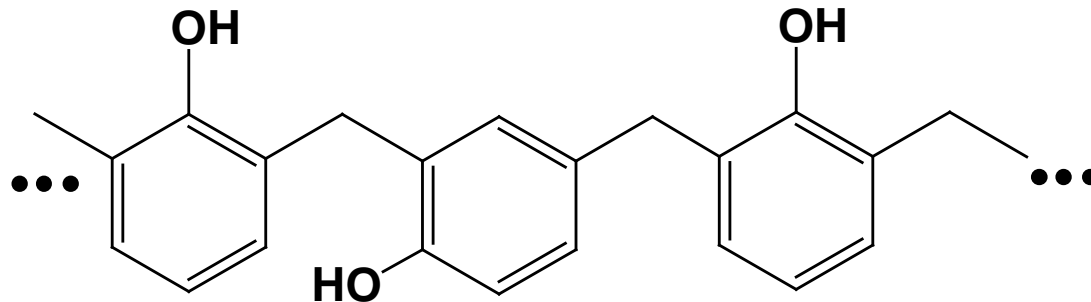
В более жестких условиях фенол и формальдегид образуют фенолформальдегидные смолы



новолак

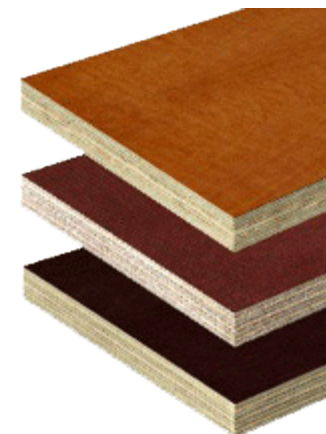
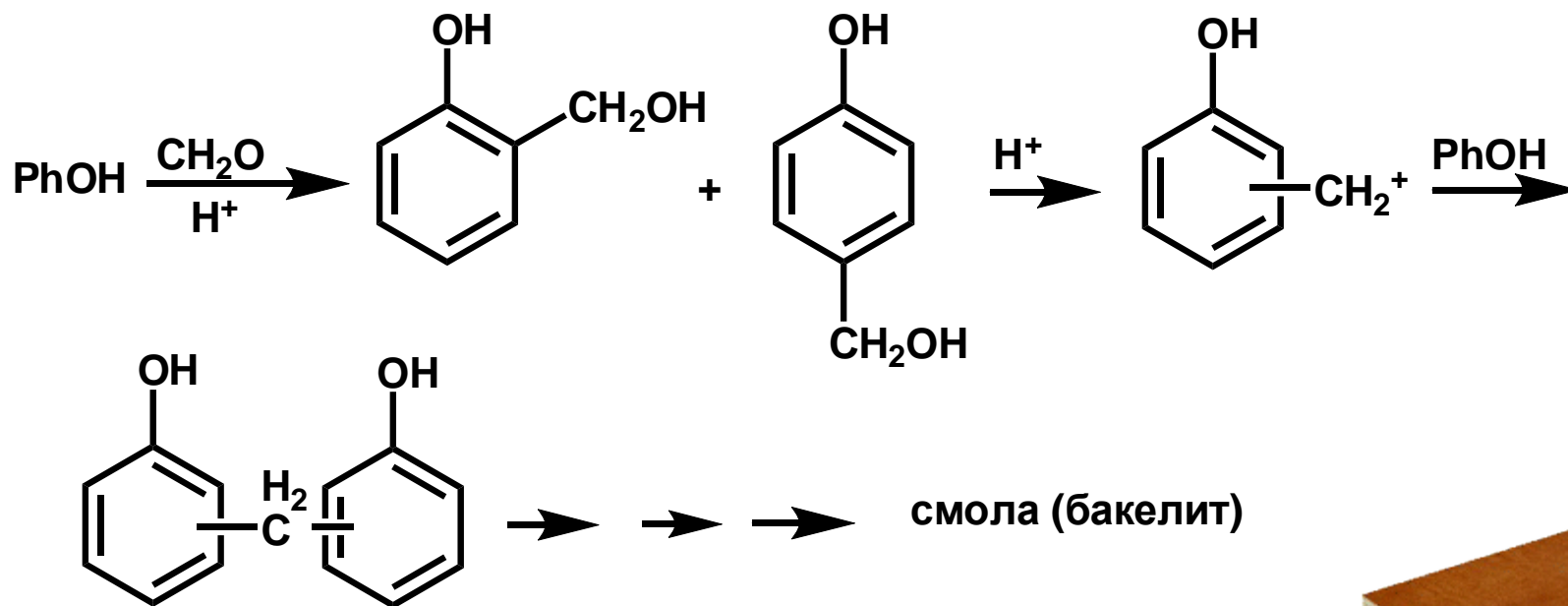
регулярная цепь

резол и др.



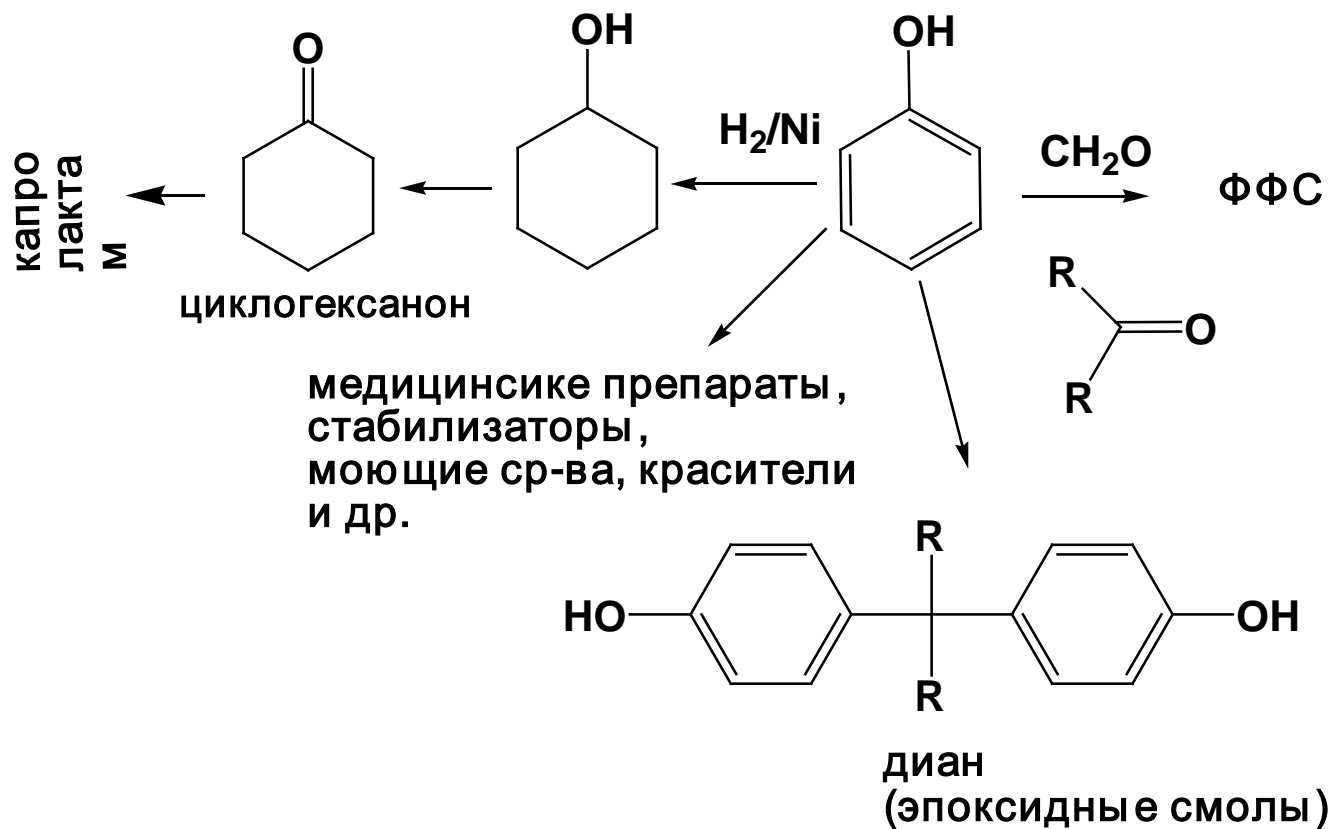
нерегулярная цепь

Фенолформальдегидные смолы



Гидрирование фенола

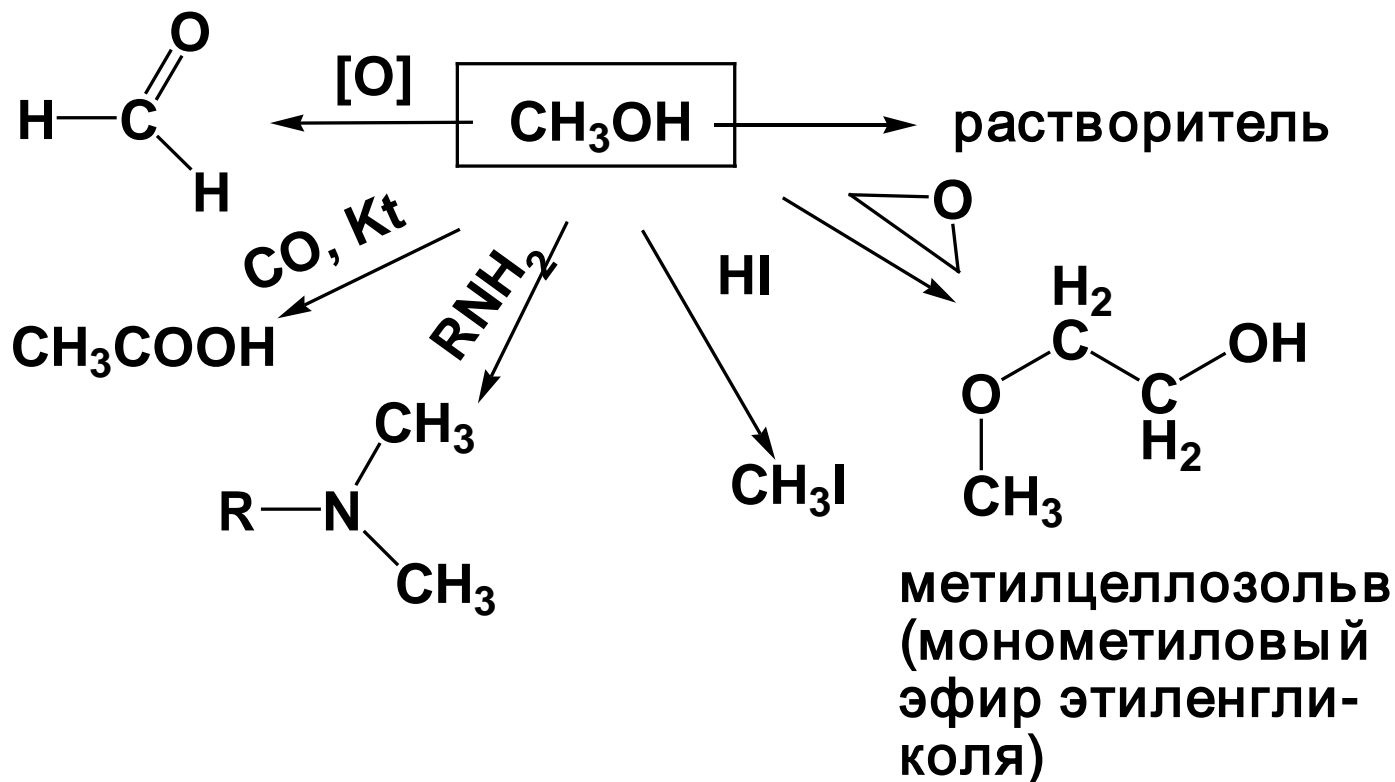
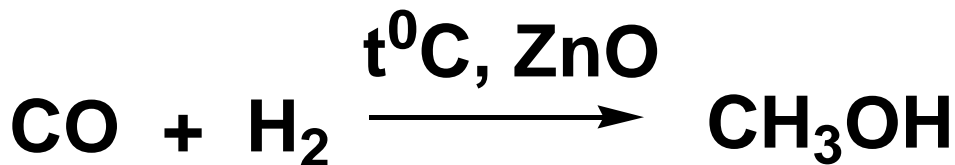
Осуществляется водородом в присутствии катализаторов. Широко используется для получения циклогексанона, идущего на производство капролактама



Важнейшие представители спиртов и фенолов

Метанол - древесный спирт – получают в результате сухой перегонки древесины.

Промышленный метод – из CO и H₂



Этанол – древнейший метод получения –
сбраживание сахаров.

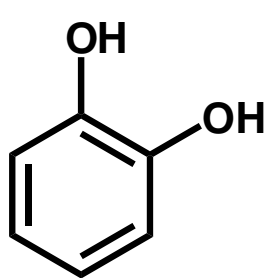
Производство – десятки миллионов тонн в год

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

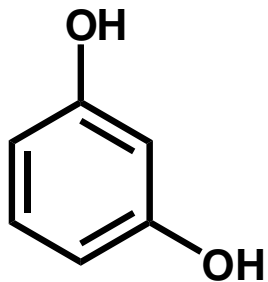
Аллиловый спирт – в производстве глицерина

Бензиловый спирт – жидкость с приятным запахом.
Применяется в парфюмерии и лакокрасочной
промышленности.

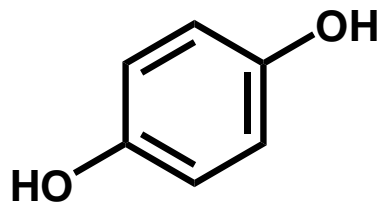
Многоатомные фенолы



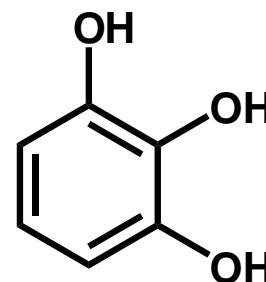
пирокатехин



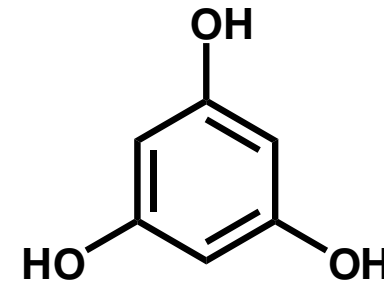
резорцин



гидрохинон



пирогаллол



флороглюцин



Некоторые биологически активные ОН-содержащие соединения

