

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Н.И. Шаталова, О.Д. Хайруллина, М.Н. Сайфутдинова

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.  
СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ**

Учебное пособие

Казань  
2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Н.И. Шаталова, О.Д. Хайруллина, М.Н. Сайфутдинова

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**  
**ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.**  
**СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ**

Учебное пособие

Казань  
2023

УДК 547 (075)

ББК 24.2

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического  
университета

*Рецензенты:*

канд. хим. наук А.А. Загидуллин

канд. хим. наук Л.П. Шамсутдинова

**Шаталова Н.И., Хайруллина О.Д., Сайфутдинова М.Н.**

Органическая химия. Галогенпроизводные углеводородов.  
Спирты. Фенолы: учебное пособие / Н.И. Шаталова, О.Д.  
Хайруллина, М.Н. Сайфутдинова; Минобрнауки России, Казан.  
нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во «Печать-сервис-XXI  
век», 2023. – 146 с.

**ISBN 978-5-91-838-147-2**

Учебное пособие по разделам функциональных производных  
органических соединений: галогенпроизводные углеводородов,  
спирты и фенолы, содержит теоретические материалы, вопросы для  
самоконтроля, примеры задач с решениями и задачи для  
самостоятельного решения.

Предназначено для студентов всех направлений подготовки очной  
формы обучения, изучающих дисциплину «Органическая химия».

Подготовлено на кафедре органической химии им. академика А.Е.  
Арбузова КНИТУ.

© Шаталова Н.И., Хайруллина О.Д.,  
Сайфутдинова М.Н., 2023

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2023

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Органическая химия – это фундаментальная общенаучная дисциплина, изучающая соединения углерода. Представленные в пособии разделы органической химии охватывают важные классы функциональных производных углеводородов и входят в общий курс дисциплины «Органическая химия». Пособие включает следующие темы: галогенпроизводные углеводородов, спирты, фенолы и составлено в соответствии с требованиями действующих программ для студентов химических специальностей.

Каждый представленный раздел изложен по единому плану:

- определение данного класса соединений;
- классификация;
- физические свойства;
- номенклатура и изомерия;
- строение функциональной группы;
- химические свойства;
- способы получения;
- применение;
- вопросы для самоконтроля;
- задачи с решениями;
- задачи для самостоятельного решения.

Вопросы для самоконтроля дают возможность студенту закрепить знания и проверить себя.

Правильному пониманию теоретического материала способствует разбор примеров решения задач на способы получения и химические свойства функциональных производных углеводородов.

После тщательного изучения теоретического материала и разбора примеров предусмотрены задачи для самостоятельного решения.

Представленный в учебном пособии материал может быть использован студентами при самостоятельной подготовке к аудиторным занятиям, зачетам и экзаменам.

# 1. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на атомы галогена, называются **галогенпропизводными**. Общая формула **R–Hal**, где Hal – F, Cl, Br, I.

Классификация галогенпропизводных углеводородов:

1. В зависимости от числа атомов галогена в молекуле различают **моно-, ди- и полигалогенпропизводные**.

2. Моногалогенпропизводные предельных углеводородов носят название **галогеналканов**. В зависимости от того, с каким атомом углерода связан галоген, галогеналканы подразделяются на *первичные* RCH<sub>2</sub>–Hal, *вторичные* R<sub>2</sub>CH–Hal и *третичные* R<sub>3</sub>C–Hal.

3. Галогенпропизводные подразделяются также по типу гибридизации атома углерода, с которым связан атом галогена. В галогеналканах атом галогена связан с sp<sup>3</sup>-гибридизированным атомом углерода; в галогенаренах ArHal и в галогеналкенах типа RCH=CHHal – sp<sup>2</sup>-гибридизированным атомом углерода; выделяют также галогенпропизводные аллильного типа RCH=CHCH<sub>2</sub>Hal и бензильного типа ArCH<sub>2</sub>Hal.

4. В зависимости от природы галогена различают фтор-, хлор-, бром- и йодпропизводные, а также смешанные производные, содержащие атомы различных галогенов.

## 1.1. Физические свойства

Галогенметаны, за исключением йодметана, являются газами. Их низшие гомологи представляют собой бесцветные высоколетучие жидкости со сладковатым запахом.

Рост атомного номера галогена ведет к росту температуры кипения галогеналкана.

Рост температуры кипения также наблюдается при увеличении числа атомов галогена в молекуле галогеналкана. Следует отметить, что фторпропизводные не подчиняются этим закономерностям.

По физическим свойствам галогеналкены мало отличаются от галогеналканов. Галогенбензолы представляют собой жидкости с

«ароматическим» запахом. Они не растворимы в воде, но смешиваются с органическими растворителями.

Галогенпроизводные – полярные соединения, однако они почти нерастворимы в воде, вероятно, вследствие того, что не обладают способностью образовывать прочные водородные связи с молекулами воды. Они растворимы в спиртах и других органических растворителях.

## **1.2. Галогенпроизводные со связью $Csp^3-Hal$**

Общая формула предельных моногалогеналканов  $C_nH_{2n+1}Hal$ .

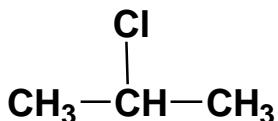
### ***1.2.1. Номенклатура и изомерия***

В соответствии с правилами *номенклатуры IUPAC* названия галогенпроизводных образуются из названий соответствующих им предельных углеводородов добавлением названия галогена и указанием положения в цепи. Старшинство растет с ростом атомной массы галогена. Галоген называется раньше, чем углеводородный радикал. Если в молекуле несколько атомов галогена, используют кратные приставки «ди», «три», «тетра» и т.д. Для простейших галогеналканов часто используют радикально-функциональную номенклатуру: за основу названия берется слово «галогенид», а углеводородная часть молекулы упоминается в качестве радикала.

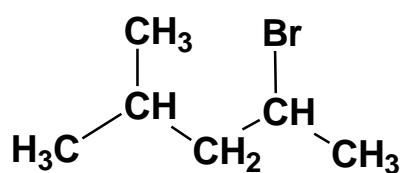
Ниже приводятся примеры названий галогеналканов по номенклатуре IUPAC. Для низших галогенпроизводных даны названия и по радикально-функциональной номенклатуре (указаны в скобках):



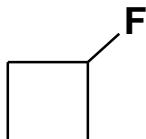
бромэтан  
(этилбромид)



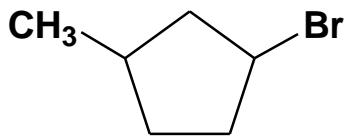
2-хлорпропан  
(изопропилхлорид)



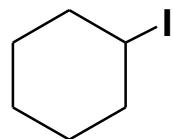
2-бром-4-метилпентан



фторцикlobутан  
(цикlobутилфторид)



1-бром-3-метил-  
цикlopентан



йодциклогексан  
(циклогексилиодид)

*Тривиальные* названия используются для следующих галогенпроизводных:  $\text{CHI}_3$  – йодоформ;  $\text{CHCl}_3$  – хлороформ;  $\text{CCl}_4$  – четыреххлористый углерод.

Изомерия галогенпроизводных углеводородов определяется изомерией углеродного скелета и положением атома галогена.

### 1.2.2. Строение

Связь углерод-галоген отличается высокой полярностью, легкой поляризуемостью и направленностью в сторону более электроотрицательного атома галогена.

Атомы галогенов, кроме йода, имеют электроотрицательность ( $\text{ЭО}$ ) более высокую, чем атом углерода в состоянии  $\text{sp}^3$ -гибридизации:

Элемент	F	Cl	Br	I	$\text{Csp}^3$
ЭО	4,0	3,0	2,8	2,5	2,5

Следствием различия ЭО атомов являются различия в ряде свойств связей углерод-галоген, значения которых приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Значения ряда свойств связи  $Csp^3\text{-Hal}$ 

Галоген	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент связи, D*
Фтор	447,7	0,141	1,81
Хлор	278,2	0,176	1,83
Бром	225,9	0,191	1,79
Йод	194,5	0,21	1,6

\* Дипольный момент ( $\mu$ ) = величина электрического заряда ( $q$ )  $\times$  расстояние между зарядами ( $r$ ). В системе СИ размерность дипольного момента – дебай (D).

Данные таблицы 1.1 показывают, что в ряду галогенов свойства закономерно изменяются: либо возрастают, либо убывают. Причем все связи между атомами углерода и галогена обладают дипольным моментом. Это показывает, что ковалентные связи  $Csp^3\text{-Hal}$  полярны. Причем в силу различия ЭО атом углерода несет избыточный положительный заряд, а атом галогена – избыточный отрицательный заряд.

С ростом величины дипольного момента растет энергия связи и уменьшается ее длина. Самой короткой и самой прочной является связь между атомом углерода и фтором. Самой длинной и наименее прочной является связь между атомом углерода и атомом йода.

Избыточный положительный заряд на атоме углерода показывает, что в молекулах галогеналканов электронная пара связи  $Csp^3\text{-Hal}$  смещена в сторону атома галогена (рис. 1.1).

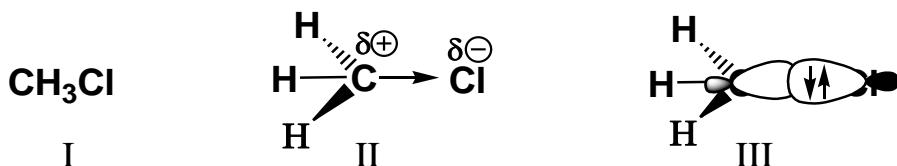


Рис. 1.1. Формы представления молекулы хлорметана:  
I – брутто-формула; II – структура с выражением индуктивного эффекта; III – структура со смещенной электронной парой связи  $Csp^3\text{-Hal}$

Подобная особенность распределения электронной плотности на связи  $Csp^3\text{-Hal}$  предполагает возможность ее гетеролитического разрыва. Причем в ряду от фтора к йоду разрыв должен происходить с убывающими затратами энергии, т.е. все легче. В результате

гетеролитического разрыва связи C–Hal отрицательный заряд локализуется на атоме галогена, положительный заряд – на атоме углерода, что приводит к образованию карбкатиона (рис. 1.2).

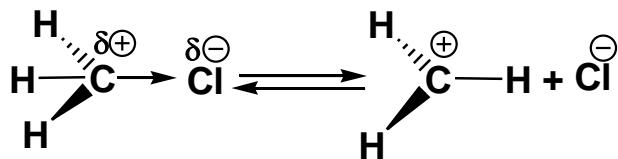


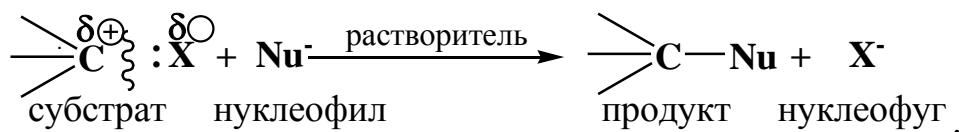
Рис. 1.2. Схема гетеролитического разрыва связи Csp<sup>3</sup>–Hal

Образующийся карбкатион (частица, несущая положительный заряд) будет взаимодействовать с частицами, несущими отрицательный заряд. Таковыми являются нуклеофилы. Поэтому для галогенпроизводных со связью Csp<sup>3</sup>–Hal характерны реакции нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>), а также реакции отщепления или элиминирования (E).

### 1.2.3. Химические свойства

#### Нуклеофильное замещение

Связь Csp<sup>3</sup>–Hal легко разрывается под воздействием отрицательно заряженных частиц (нуклеофилов, они же – нуклеофильные реагенты, Nu<sup>-</sup>). Нуклеофильные реагенты замещают (вытесняют) атом галогена вместе с электронами связи – протекает реакция нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>) галогена при насыщенном (Csp<sup>3</sup>) атоме углерода:

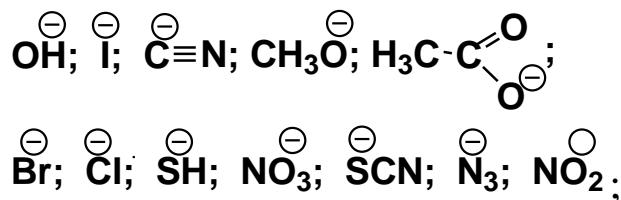


Электроны разрывающейся связи уходят вместе с освобождающимся ионом. Такие ионные реакции идут преимущественно в жидкой фазе, поскольку растворитель стабилизирует образующиеся ионы за счет сольватации, что невозможно в газовой фазе.

Нуклеофильное замещение позволяет вводить в молекулу органического соединения большое количество функциональных групп, способных выступать в роли нуклеофилов.

По своей природе нуклеофильные реагенты ( $\text{Nu}^-$ ) представляют собой:

а) анионы



б) нейтральные вещества с неподелённой электронной парой на одном из атомов

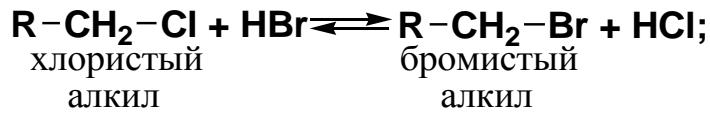


В зависимости от образующихся продуктов различают реакции:

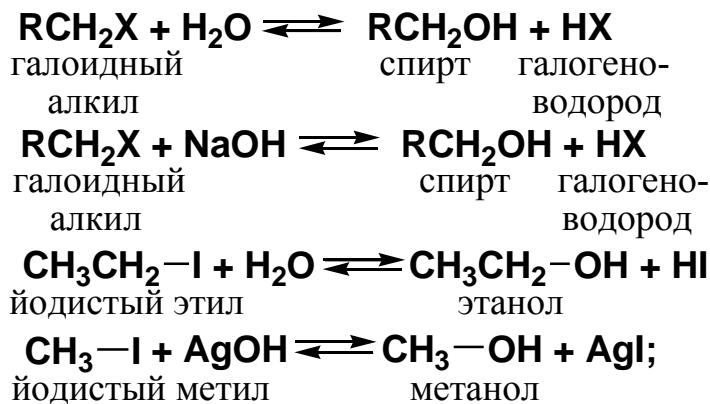
- перегалоидирования ( $\text{Nu}^-$ :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , источник – галогеноводороды);
- гидролиза ( $\text{Nu}^-$ :  $\text{HO}^-$ , источник гидроксилов – вода или гидроксиды металлов);
- синтез простых эфиров ( $\text{Nu}^-$ : алcoxи- или арилоксианионы,  $\text{RO}^-$ , источник нуклеофилов – алкоголяты или феноляты);
- синтез сложных эфиров ( $\text{Nu}^-$ :  $\text{RCOO}^-$ , источник ацилокси анионов – соли карбоновых кислот);
- синтез аминов и солей алкиламмония ( $\text{Nu}^-$ : нейтральные молекулы  $\text{NH}_3$  – аммиака, или первичных, вторичных, третичных аминов, например,  $\text{NH}_2\text{R}$  – алкиламин,  $\text{NHR}_2$  – диалкиламин,  $\text{NR}_3$  – триалкиламин);
- синтез нитрилов карбоновых кислот ( $\text{Nu}^-$ :  $\text{CN}^-$ , источник цианид анионов – цианиды металлов I или II групп);
- получение нитросоединений ( $\text{Nu}^-$ :  $\text{NO}_2$ , источник нитрогрупп – нитриты металлов I или II групп);
- реакции увеличения длины углеводородной цепи ( $\text{Nu}^-$ : карбанионы, образующиеся в реакции галоидных алкилов с металлами, а именно – в реакции Вюрца, а также в реакциях, протекающих с участием ацетиленидов металлов);
- элиминирования – под действием спиртового раствора щелочи галоидные алкилы превращаются в алкены;
- восстановления (в алканы) при помощи водорода, либо – йодистого водорода;
- взаимодействия с металлическим магнием с образованием алкилмагнийгалогенидов (реактивов Гриньяра).

Ниже приведены примеры реакций нуклеофильного замещения ( $S_N$ ) с участием галогенпроизводных  $R-Hal$  ( $R$  – углеводородный радикал) со связью  $Csp^3-Hal$ .

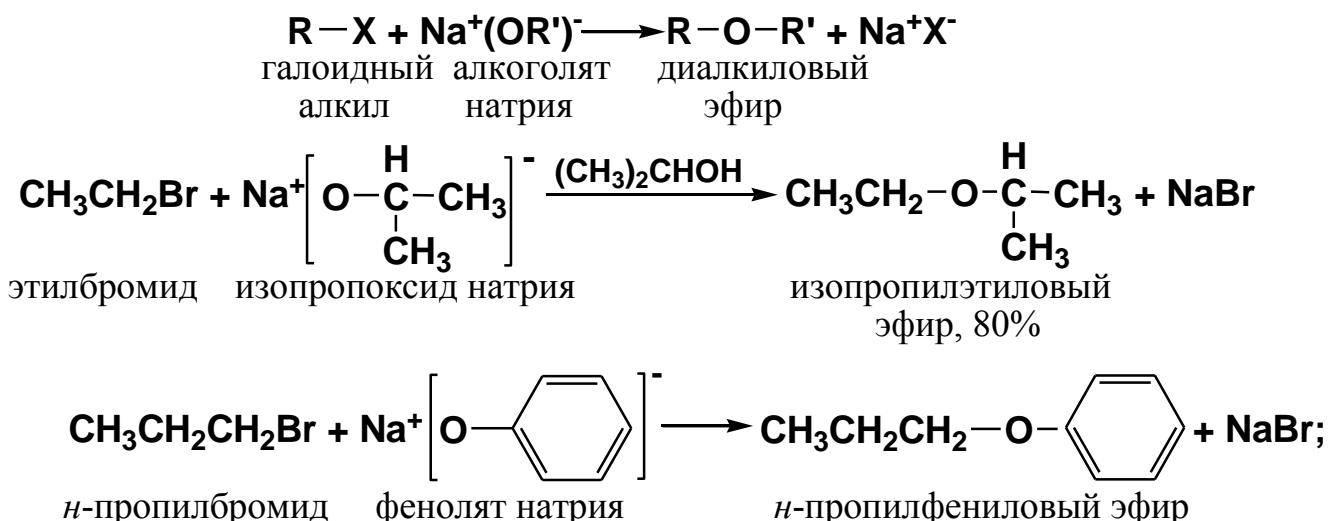
1. Перегалоидирование галогенпроизводных. При взаимодействии галогенпроизводных с галогеноводородами один атом галогена замещается на другой:



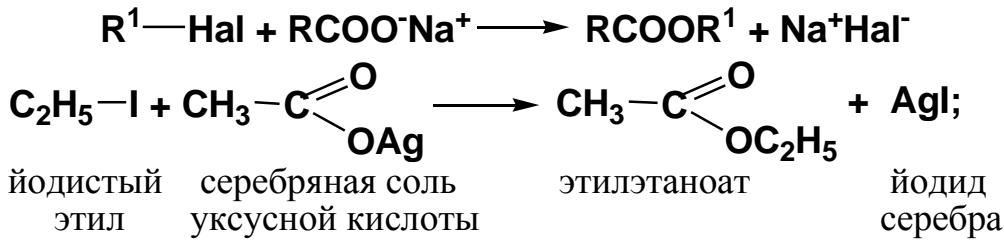
2. Гидролиз галогенпроизводных. Под действием воды, гидроксидов металлов галогенпроизводные гидролизуются в спирты:



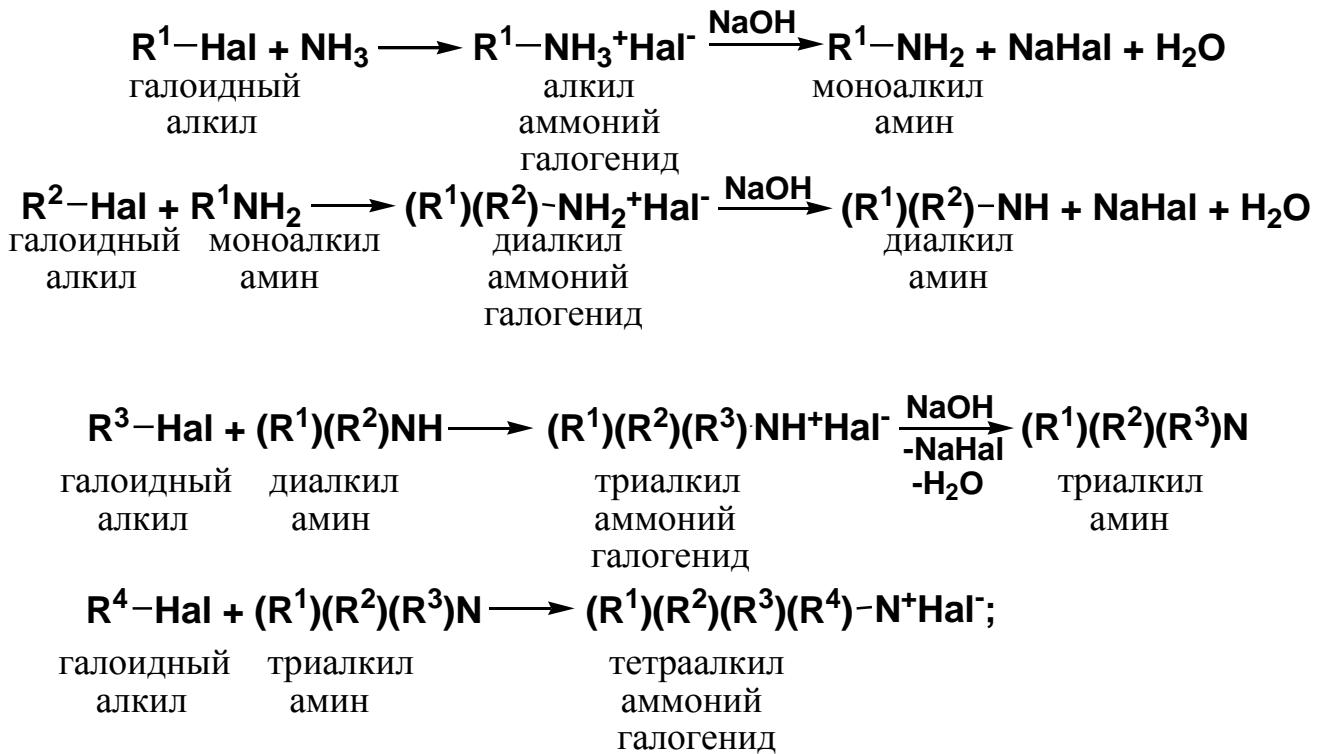
3. Синтез простых эфиров. Галогенпроизводные используют для лабораторного получения диалкиловых, алкилариловых простых эфиров симметричного и несимметричного строения (синтез Вильямсона). С этой целью их вводят в реакцию с алкоголятами и фенолятами натрия:



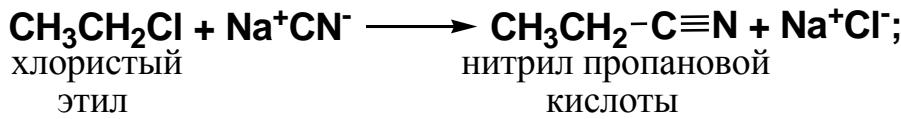
4. Синтез сложных эфиров. С серебряными (лучше) или иными солями органических кислот образуются сложные эфиры:



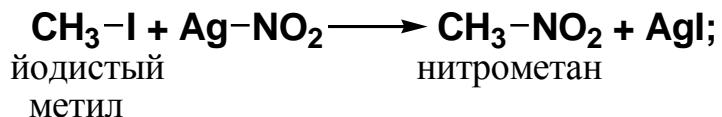
5. Получение аминов аммонолизом галоидных алкилов амиаком или аминированием галоидных алкилов аминами. С амиаком или аминами галоидные алкилы образуют соли аммония (соли моно-, ди-, три- и тетраалкиламмония), которые под действием оснований превращаются в амины:



6. Синтез нитрилов (производных карбоновых кислот). При действии цианидов металлов происходит замещение атома галогена на цианогруппу, продукт – нитрил карбоновой кислоты:



7. Синтез нитросоединений. При нагревании с азотисто-кислым серебром атом галогена замещается на нитрогруппу с образованием нитросоединения:

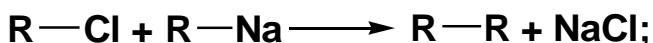


8. Синтез углеводородов с увеличением углеродной цепи:

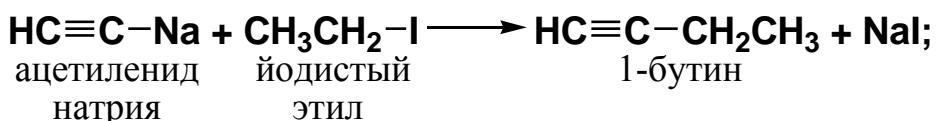
– превращения галоидных алкилов под действием натрия (реакция Вюрца). На первой стадии реакции образуются натрий алкилы:



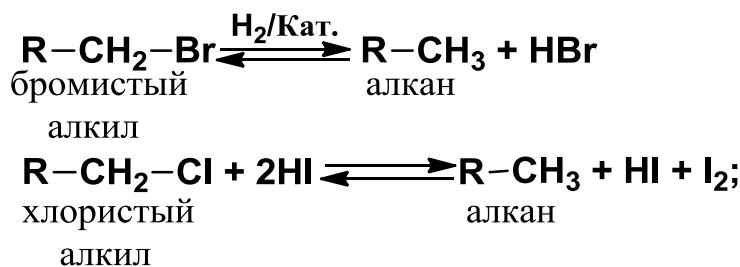
Алкил-анион ( $\text{R}^-$ ) в молекуле алкилнатрия ( $\text{R}^-\text{Na}^+$ ) – активнейший нуклеофил, который замещает атом галогена в молекуле второго галоидного алкила:



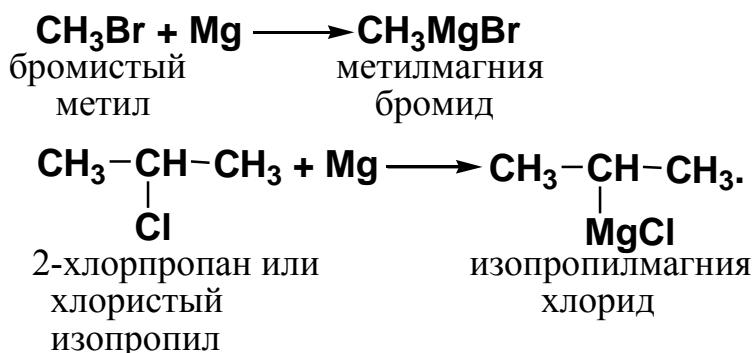
– превращения галоидных алкилов под действием ацетиленидов. Ацетилениды металлов образуются при действии очень сильных оснований на алкины с концевой тройной связью. Реакция аналогичная предыдущей. Алкинил-анион – очень активный нуклеофил, легко замещает атомы галогена в молекулах с фрагментом  $\text{Csp}^3\text{—Hal}$ . Реакция используется для удлинения углеродной цепи в молекулах алкинов:



9. Замещение галогена водородом (восстановление галогенпроизводных). Восстановление галогенпроизводных до углеводородов осуществляется водородом в присутствии обычных катализаторов гидрирования или путём нагревания с йодистоводородной кислотой:



10. Превращения галогенпроизводных под действием магния. Галогенпроизводные реагируют с магнием с образованием алкилмагнийгалогенидов, так называемых реактивов Гриньяра:

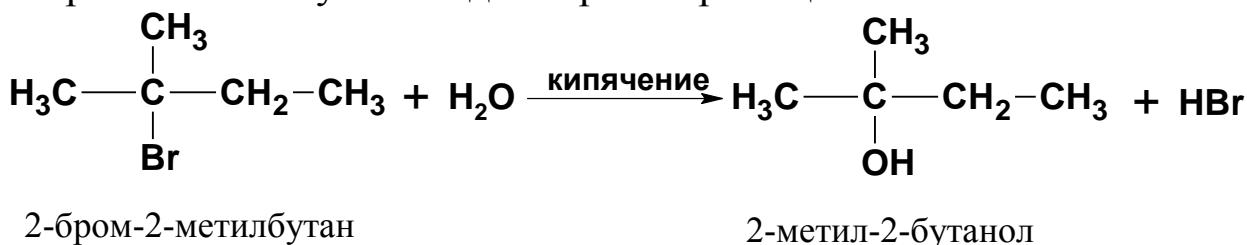


### Механизм реакций нуклеофильного замещения

Реакции нуклеофильного замещения могут протекать по мономолекулярному ( $S_N1$ ) и бимолекулярному ( $S_N2$ ) механизмам.

#### *Мономолекулярное нуклеофильное замещение.*

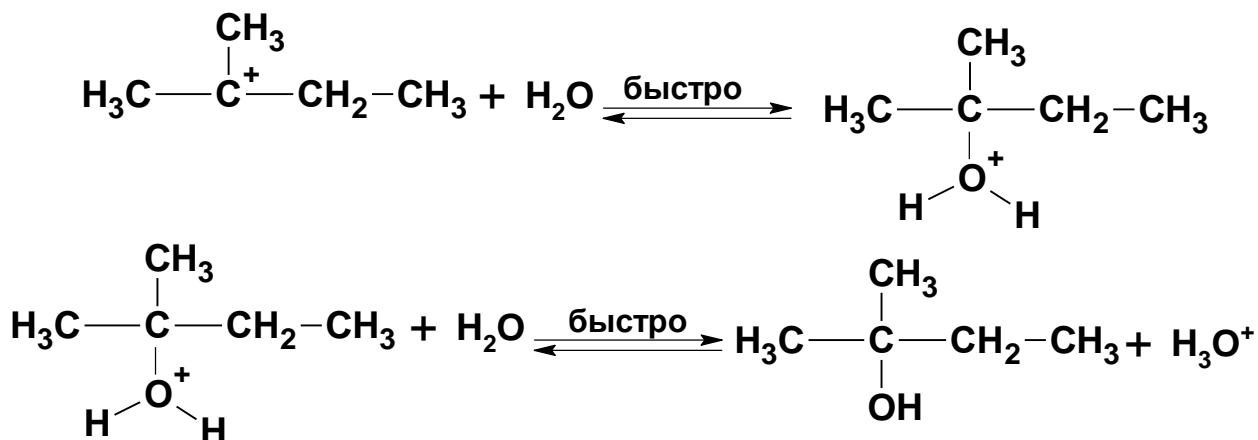
Рассмотрим сущность механизма  $S_N1$  на примере гидролиза 2-бром-2-метилбутана водным раствором щелочи:



Гидролиз идет двухстадийно. Первая лимитирующая (медленная) стадия – диссоциация галогеналкила с образованием карбкатиона – определяет общую скорость процесса:



В этой стадии реакции участвует только галогеналкил (одно вещество), поэтому механизм называется мономолекулярным ( $S_N1$ ). Легкость образования и устойчивость третичного карбкатиона, а также полярный растворитель благоприятствуют  $S_N1$ -механизму реакции:



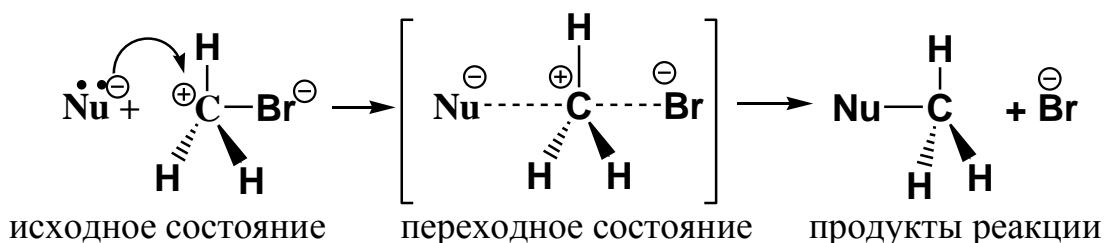
По механизму  $S_N1$  происходит нуклеофильное замещение в третичных галогеналканах и вторичных с объемными радикалами у электрофильного центра.

Реакции  $S_N1$  протекают, преимущественно в полярных протонных растворителях. Вода обладает наибольшей ионизирующей способностью и обеспечивает максимальную скорость гидролиза. Однако многие галогенпроизводные не растворяются в воде. Поэтому в реакциях  $S_N1$  чаще всего в качестве растворителя применяют муравьиную и уксусную кислоты, метиловый и этиловый спирт или их водные растворы.

### ***Бимолекулярное нуклеофильное замещение.***

Рассмотрим сущность механизма  $S_N2$  на примере гидролиза бромистого метила водно-спиртовым раствором щелочи.

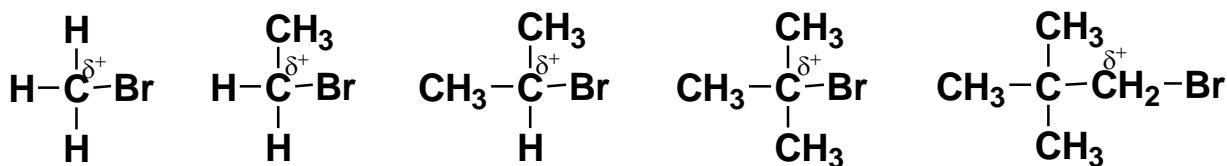
Гидролиз бромистого метила идет в одну стадию через переходное состояние, в образовании которого принимают участие молекулы двух соединений (бромистого метила и нуклеофила):



Такой механизм называется бимолекулярным ( $S_N2$ ). Энергия

образования переходного состояния имеет наименьшее значение, когда возможна нуклеофильная атака с «тыла», т.е. со стороны, противоположной уходящему галогену.

Легкость образования переходного состояния уменьшается от первичного, вторичного к третичному галогеналкилу (пространственный фактор):



Реакционная способность в реакциях  $S_N2$  уменьшается

Наличие большого числа алкильных групп, связанных с электрофильным атомом углерода, приводит к стерическим затруднениям для атаки нуклеофилом. Заместители большого объема создают пространственные трудности в переходном состоянии, и реакция протекает медленнее.

Увеличение концентрации любого из реагирующих веществ вызывает увеличение скорости реакции, что свидетельствует о бимолекулярном процессе. Кинетика бимолекулярного процесса соответствует уравнению скорости реакции второго порядка, первого порядка по субстрату и первого порядка по нуклеофилу.

По механизму  $S_N2$  реагируют преимущественно первичные галогеналканы и вторичные с небольшими по объему заместителями у реакционного центра.

На участников реакции оказывает влияние реакционная среда. Влияние растворителя на скорость реакции  $S_N2$  зависит от природы нуклеофильного реагента.

**Нуклеофильность реагента.** Нуклеофильность – стремление отдать пару электронов электрофильному атому углерода или другому положительно заряженному атому, кроме протона. Основность – способность предоставить пару электронов протону.

Для нуклеофильных реагентов, атакующие атомы которых находятся в одном периоде, нуклеофильность изменяется параллельно с основностью:  $H_2N^- > RO^- > HO^- > R_2NH > ArO^- > NH_3 > F^-$ .

Нуклеофильность отрицательно заряженного нуклеофила всегда выше, чем у соответствующей сопряженной кислоты. Так, гидроксид-ион  $HO^-$  сильнее, чем вода  $H_2O$ ; амид ион  $H_2N^-$  сильнее, чем аммиак

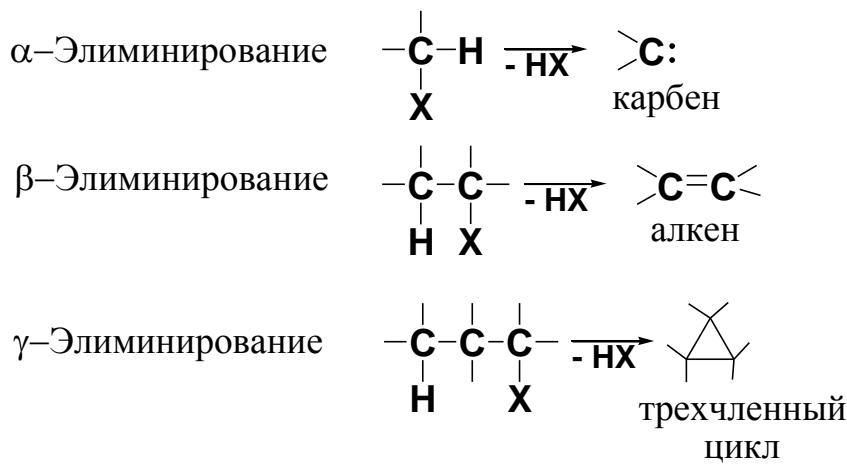
$\text{NH}_3$ ; алcoxид-ион  $\text{RO}^-$  сильнее, чем спирт  $\text{ROH}$ .

В группах периодической системы нуклеофильность возрастает сверху вниз, а основность, наоборот, снижается. Порядок нуклеофильности галогенид-ионов в протонсодержащих растворителях изменяется в ряду:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ .

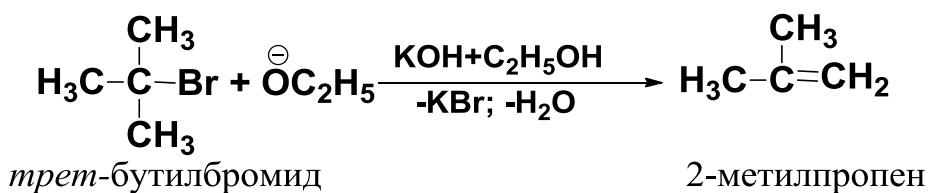
### Элиминирование

Реакцией, конкурирующей с нуклеофильным замещением, является реакция отщепления или элиминирования ( $E$ ). Поскольку в процессе реакции от молекулы субстрата отщепляются атомы водорода и галогена, то такие реакции называются *дегидрогалогенированием*. Протеканию элиминирования способствуют сильные основания, для которых предпочтительно образование новой связи с атомом водорода, а не с атомом углерода.

В зависимости от взаимного расположения отщепляющихся атомов водорода и галогена возможны три типа реакций элиминирования:



Наиболее распространены реакции  $\beta$ -элиминирования. В процессе реакции дегидрогалогенирования нуклеофил вытесняет галоген и отщепляет протон от  $\beta$ -CH-кислотного центра. Для отрыва протона от слабой CH-кислоты нужно сильное основание. Обычно применяют алcoxид-ионы в среде соответствующего спирта или концентрированные спиртовые растворы щелочи:



Если в исходном субстрате имеется альтернативная возможность отщепления протонов от  $\beta$ - и  $\beta'$ -атомов углерода, то может образоваться смесь алkenов. Для предсказания преобладающего продукта реакции дегидрогалогенирования следует руководствоваться *правилом Зайцева*: в реакциях элиминирования галогеналканов и спиртов протон отщепляется преимущественно от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.

### Механизм реакций мономолекулярного элиминирования E1

По механизму мономолекулярного элиминирования осуществляется дегидрогалогенирование третичных и вторичных галогеналканов с объемными заместителями у реакционных центров.

Механизм E1 включает две стадии (рис. 1.3).

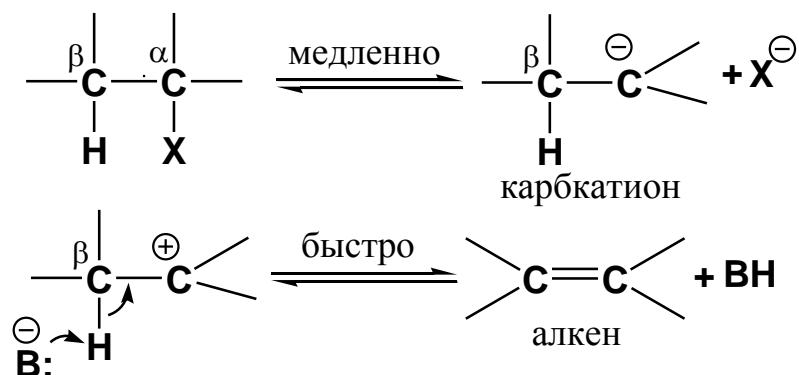
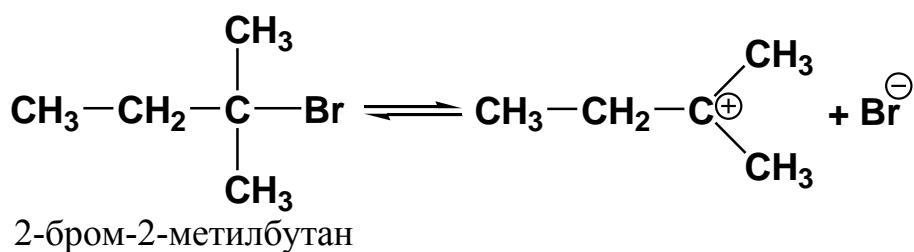
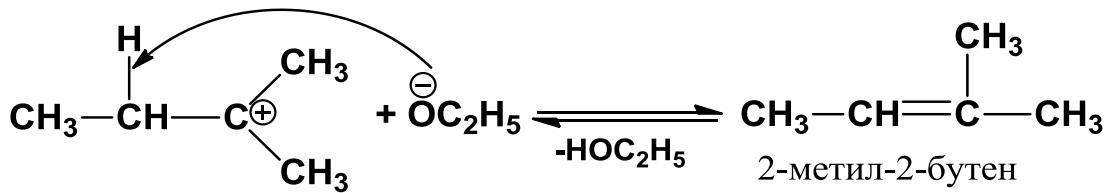


Рис. 1.3. Схема механизма реакции мономолекулярного элиминирования

На первой стадии, как и в реакциях  $S_N1$ , происходит ионизация галогенпроизводного с образованием карбкатиона и галогенид-иона. Эта стадия является скоростьюлимитирующей и характеризуется наиболее высокой энергией активации:



На второй стадии происходит быстрое отщепление протона под действием основания и образование  $\pi$ -связи:



При элиминировании по механизму Е1 правило Зайцева выполняется. Реакция соответствует кинетике первого порядка, т.е. скорость реакции зависит только от концентрации субстрата. Ионизации субстрата способствуют растворители, хорошо сольватирующие карбкатион – спирты, водно-спиртовые смеси, карбоновые кислоты.

### Механизм реакций бимолекулярного элиминирования Е2

Реакция, протекающая по механизму бимолекулярного элиминирования, является одностадийным согласованным процессом (рис. 1.4). Она конкурирует с реакцией бимолекулярного нуклеофильного замещения. Кинетика описывается уравнением второго порядка. Это значит, что в скоростьлимитирующей стадии участвуют молекула субстрата и основания. Реакция протекает через переходное состояние, в котором разрыв связей  $C_\alpha-X$  и  $C_\beta-H$  и образование  $\pi$ -связи происходят одновременно.

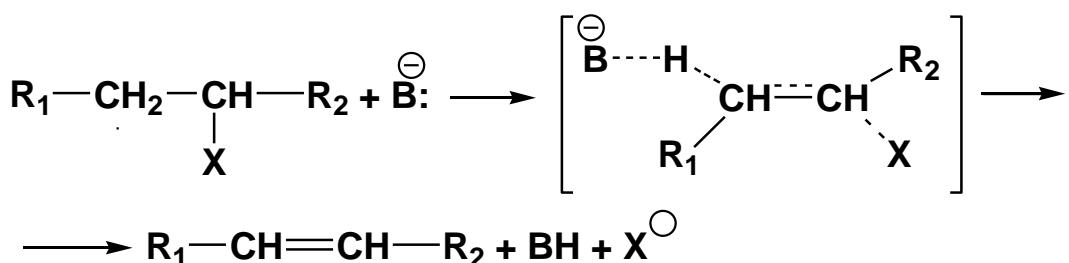


Рис. 1.4. Схема механизма бимолекулярного элиминирования

По механизму бимолекулярного элиминирования происходит дегидрогалогенирование первичных и вторичных галогеналканов с небольшими по объему заместителями у реакционных центров.

В реакциях бимолекулярного элиминирования скорость и выхода продуктов возрастают, так же, как и в случае мономолекулярного элиминирования, в ряду первичный < вторичный < третичный галогеналкан.

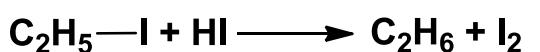
На практике элиминирование проводят в спиртовой среде, а замещение – в водной. При этом рост температуры всегда ведет к увеличению выхода продукта элиминирования.

## Восстановление

При катализитическом гидрировании галогеналканов (в качестве восстановителей применяются алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ , борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ , натрий или литий в *трет*-бутиловом спирте) или действия на них водородом в момент выделения происходит замещение атома галогена на водород:

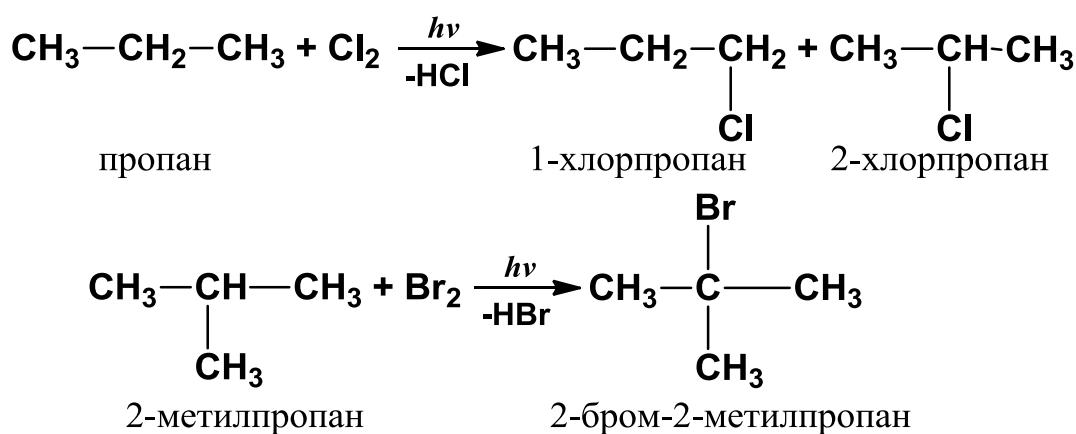


Под действием йодистоводородной кислоты при нагревании алкилийодиды восстанавливаются до алканов:

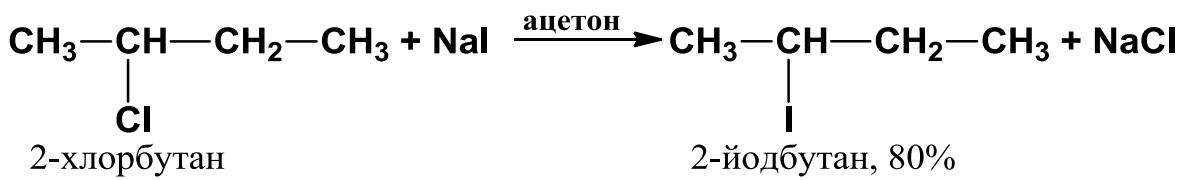


### 1.2.4. Получение галогеналканов

**Галогенирование алканов.** Хлорирование и бромирование алканов – наиболее распространенный промышленный способ получения галогеналканов по радикальному механизму. При хлорировании получается смесь продуктов. При бромировании преимущественно образуется продукт, соответствующий наиболее стабильному радикалу:

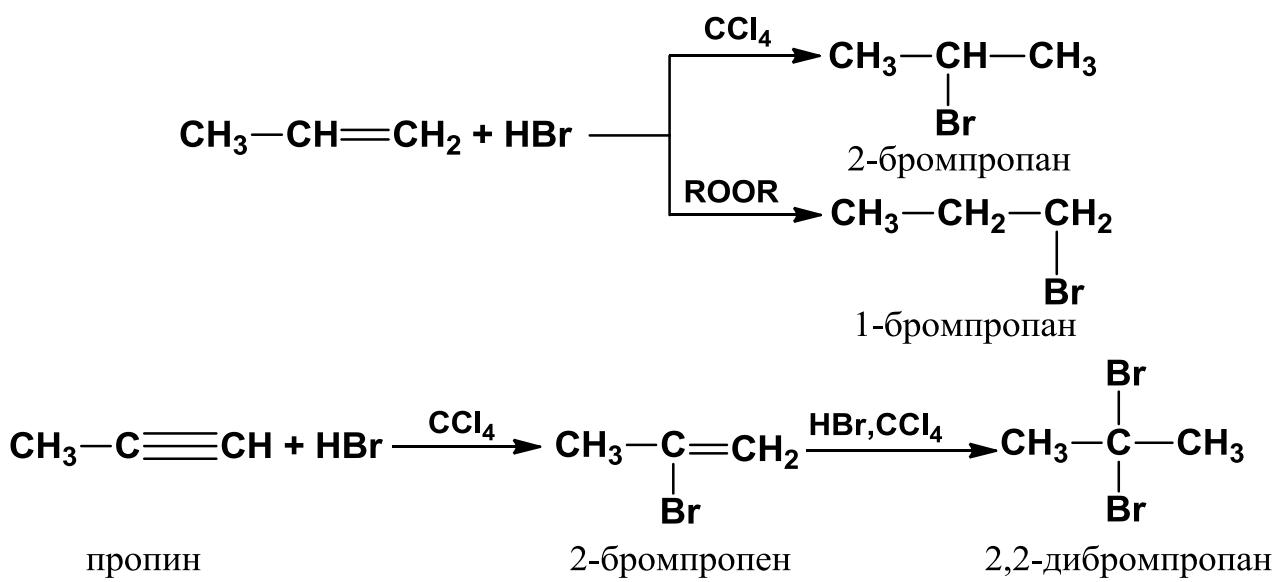


Фторирование алканов протекает бурно, часто со взрывом. Прямое йодирование алканов не осуществляется. Йодпроизводные получают путем обмена хлора или брома на йод в растворе ацетона:



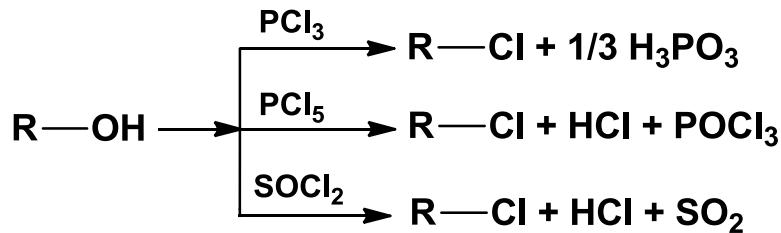
**Галогенирование и гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов.** Гидрогалогенирование алканов и алкинов в инертной среде протекает по механизму электрофильного присоединения в соответствии с правилом Марковникова. В присутствии перекисей присоединение по кратной связи идет по радикальному механизму против правила Марковникова.

При галогенировании алканов образуются продукты анти-присоединения, имеющие вицинальное строение (в химии термин *вицинальный* обозначает любые парные функциональные группы, прикрепленные к двум смежным атомам углерода). При взаимодействии алканов с галогеноводородами образуются винилгалогениды, в избытке – *гем*-дигалогениды (функциональные группы прикреплены к одному атому углерода):



**Замещение гидроксигруппы на галоген в спиртах.** Основным способом получения хлоралканов в лабораториях является реакция спиртов с хлорангидридами минеральных кислот. К хлорангидридам минеральных кислот относятся: треххлористый фосфор ( $\text{PCl}_3$ ), хлорангидрид фосфористой кислоты; пятихлористый фосфор ( $\text{PCl}_5$ ), хлорангидрид фосфорной кислоты; хлористый тионил ( $\text{SOCl}_2$ ),

хлорангидрид сернистой кислоты; хлористый сульфурил ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), хлорангидрид серной кислоты:



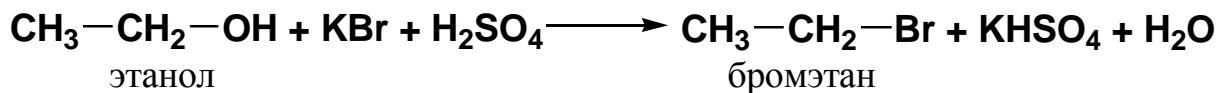
Аналогичным путем с использованием бромангидридов минеральных кислот могут быть получены бромалканы.

Первичные хлоралканы могут быть получены по реакции спиртов с сухим хлористым водородом:

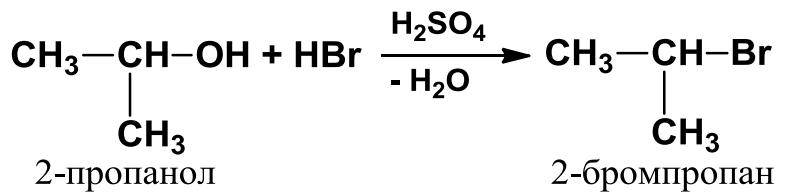


Более предпочтительным лабораторным способом получения бромалканов является реакция спиртов с бромистоводородной кислотой и ее солями.

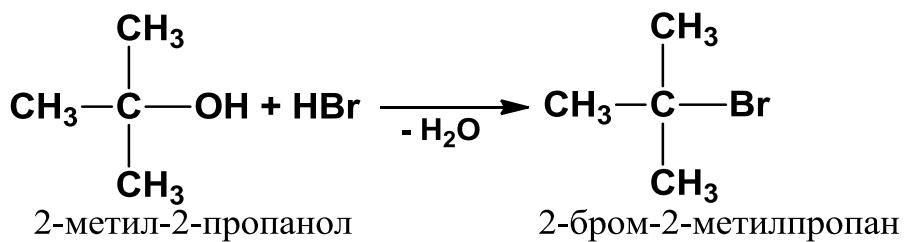
Так первичные алкилбромиды получают по реакции первичных спиртов с бромистым калием в присутствии серной кислоты:



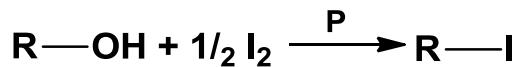
Вторичные бромалканы получают по реакции вторичных спиртов с бромистоводородной кислотой в присутствии серной кислоты:



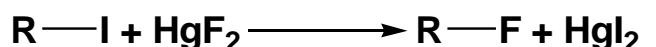
Третичные бромоалканы получают по реакции третичных спиртов с бромистоводородной кислотой:



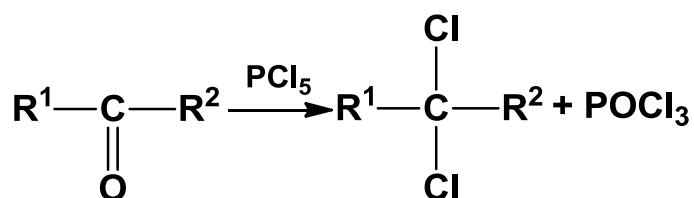
Любые алкилиодиды получают по реакции соответствующих спиртов с йодом в присутствии фосфора:



В силу высокой реакционной способности фтора, что подтверждается фактом сгорания алканов при взаимодействии с элементарным фтором, – способы получения алкилфторидов принципиальным образом отличаются от способов получения хлор-бром- и йодалканов. Монофторалканы получают реакцией обмена между монобром- или монойодалканами и либо фторидом ртути (II), либо фторидом кобальта (III):



**Получение гем-дигалогенидов.** Геминальные дигалогеналканы получаются из карбонильных соединений действием пентагалогенидов фосфора:



### 1.3. Галогенпроизводные со связью $\text{Csp}^2-\text{Hal}$

Галогенпроизводные со связью  $\text{Csp}^2-\text{Hal}$  могут быть ациклического строения (винилгалогениды  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH-Hal}$ ) и такими, в которых атом галогена соединен с атомом углерода, входящим в ароматическое кольцо (арилгалогениды  $\text{Ar-Hal}$ ).

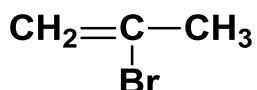
### 1.3.1. Номенклатура

При составлении названия галогеналкена в нумерации цепи углеродных атомов предпочтение отдается двойной связи.

Ниже даны примеры соединений, относящихся к группе винилгалогенидов и арилгалогенидов:



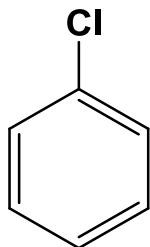
винилхлорид



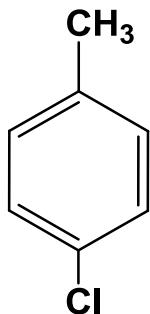
2-бром-1-пропен



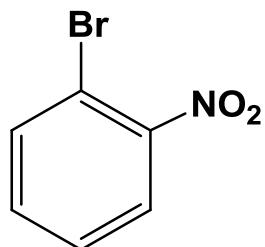
1-хлор-1-бутилен



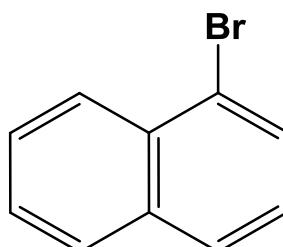
хлорбензол



4-хлортолуол



1-бром-2-нитробензол

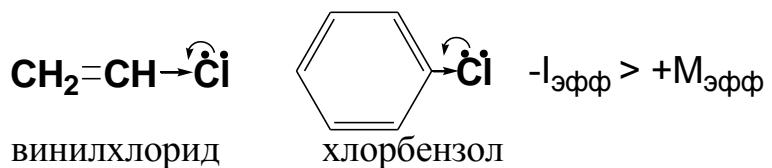


1-бромнафталин

### 1.3.2. Строение

Атомы углерода в состоянии  $\text{sp}^2$ -гибридизации могут входить в состав ациклических систем, а также циклических, среди которых особое место занимают ароматические соединения. Отличие химических свойств галогенпроизводных со связью  $\text{Csp}^2\text{-Hal}$  от свойств галогенпроизводных со связью  $\text{Csp}^3\text{-Hal}$  объясняется электронными эффектами, действующими в их молекулах. Наличие электроотрицательного атома галогена и одновременное присутствие  $\pi$ -электронного облака и неподеленной электронной пары, разделенных одной  $\sigma$ -связью ведет к смещению электронов по линии  $\sigma$ -связи  $\text{Csp}^2\text{-Hal}$  – отрицательный индуктивный эффект атома хлора  $[-I_{\text{эфф}}(\text{Hal})]$ . Одновременно происходит смещение в пространство между атомами углерода и галогена электронов неподеленной электронной пары атома галогена вследствие сопряжения с электронами соседней  $\pi$ -связи – эффект сопряжения. Как следствие,

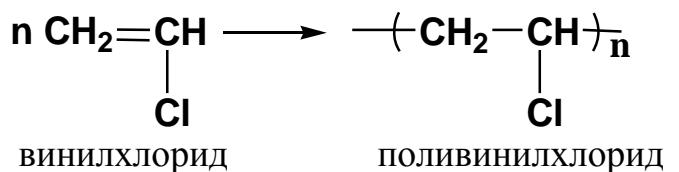
электронная плотность между атомами углерода и галогена возрастает, сама связь становится частично двойной, т.е. упрочняется:



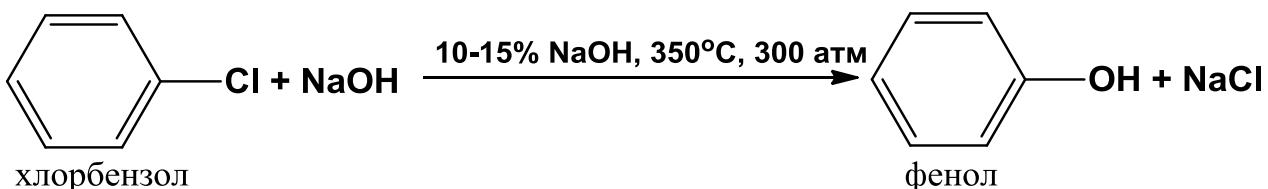
Взаимодействие НЭП с  $\pi$ -системой приводит к тому, что винилгалогениды в реакции замещения не вступают, поскольку упрочнена связь C-Hal. В реакции элиминирования винилгалогениды вступают только в жестких условиях с образованием алкинов.

### 1.3.3. Химические свойства

Характерной реакцией для винилгалогенидов является полимеризация, например, образование поливинилхлорида:



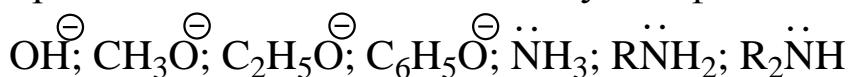
В отличие от винилгалогенидов арилгалогениды способны вступать в реакции замещения. Однако они подвергаются нуклеофильному замещению только под действием очень сильных оснований, или в очень жестких условиях (температура, давление):



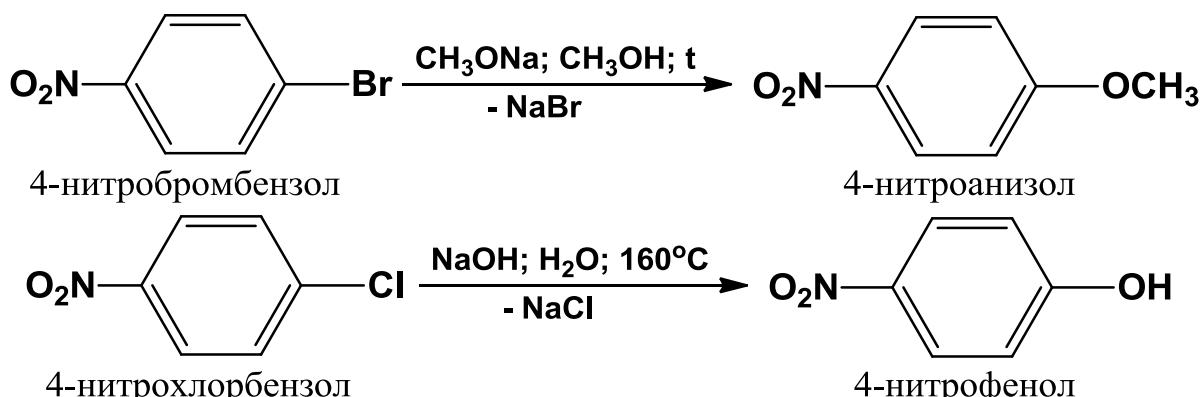
Реакции нуклеофильного замещения в арилгалогенидах протекают по двум механизмам: по механизму «присоединение-отщепление» или ароматического замещения. По такому пути протекает нуклеофильное замещение в арилгалогенидах, содержащих, наряду с галогеном, заместители электроноакцепторной природы. Электроноакцепторные

группы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CN}$  и др., расположенные в *ортото-* и *пара-* положениях относительно галогена, облегчают реакции арилгалогенидов с нуклеофильными реагентами.

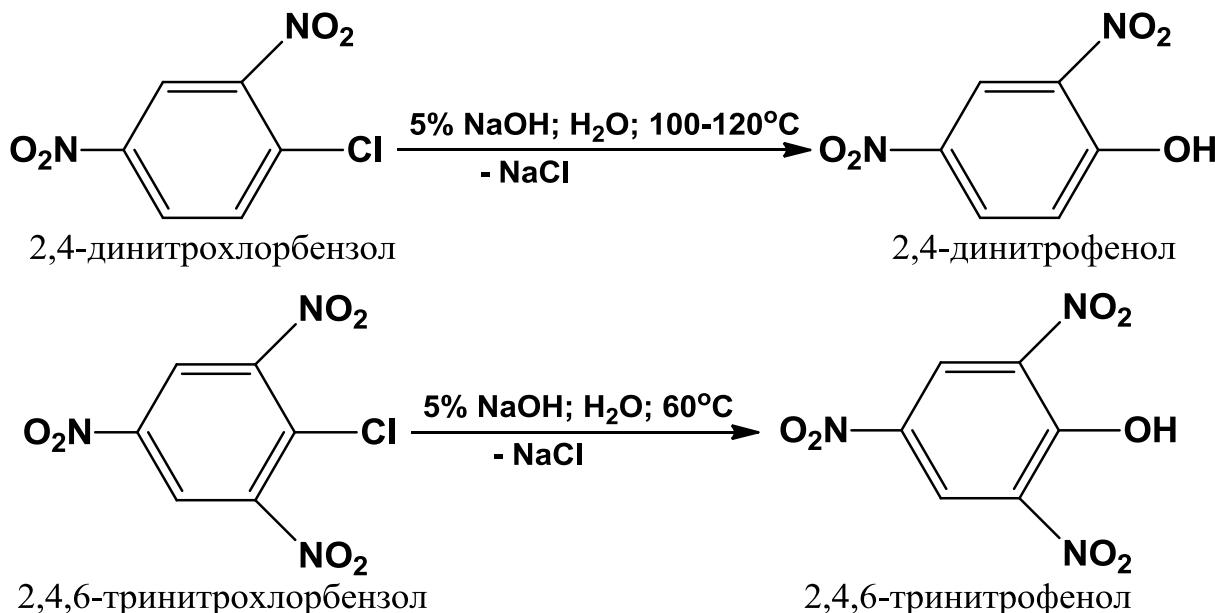
Реакции арилгалогенидов с сильными нуклеофилами:



протекают в сравнительно мягких условиях:



При наличии двух или трех электроноакцепторных групп в *ортото-* и *пара-*-положениях реакционная способность галогенбензола еще больше возрастает:



Реакции подчиняются кинетическому уравнению второго порядка. В уравнении скорость реакции пропорциональна концентрации субстрата и концентрации нуклеофила. Такое уравнение соответствует бимолекулярной реакции. Реакции нуклеофильного замещения

галогена в активированных галогенаренах обозначаются символом  $S_NAr$ .

Механизм нуклеофильного замещения  $S_NAr$  включает две стадии (рис. 1.5).

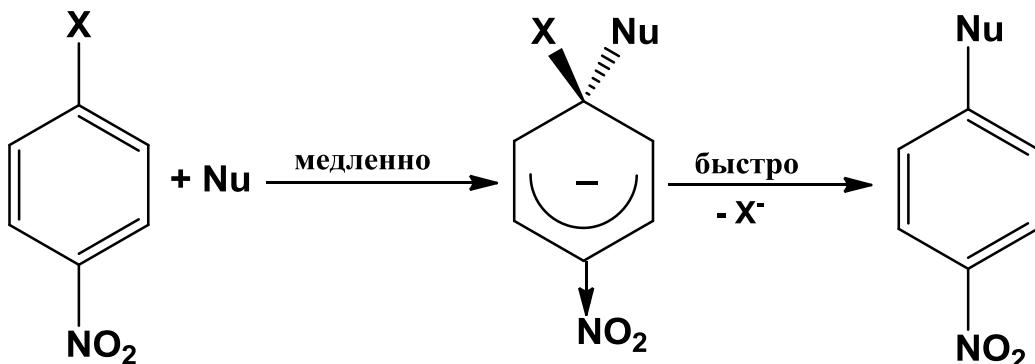
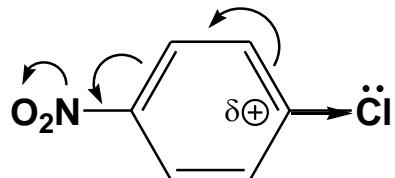


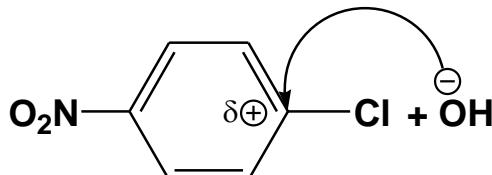
Рис. 1.5. Схема механизма присоединения-отщепления

На первой стадии нуклеофильный реагент присоединяется к ароматическому кольцу. Данная стадия является скоростьюлимитирующей. Направление атаки определяется ориентирующим влиянием активирующего ориентанта второго рода, обладающего отрицательными индуктивным и мезомерным эффектом:



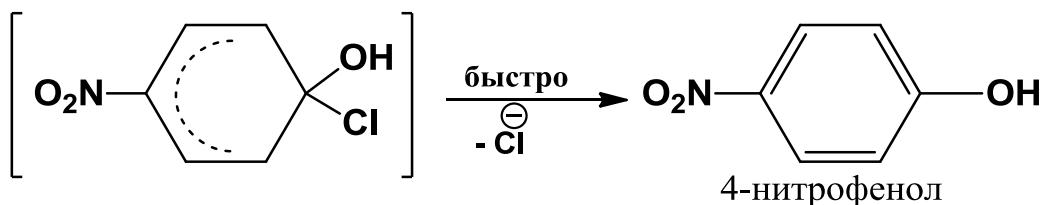
Атом углерода, соединенный с атомом галогена, несет положительный заряд. Причем этот заряд будет тем больше, чем больше ЭО атома галогена. Соответственно наибольший заряд будет в случае атома фтора и наименьший в случае атома йода.

Атом углерода ароматического кольца, несущий положительный заряд подвергается атаке со стороны нуклеофильного реагента:



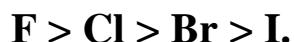
Данная стадия является медленной – скоростьюлимитирующей. Промежуточный продукт присоединения представляет собой  $\sigma$ -комплекс. Поскольку один из атомов углерода переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации. Комплекс устойчив и может участвовать в дальнейших превращениях. Ход реакции предполагает замещение

атома галогена. Поэтому на второй стадии происходит быстрое отщепление галогенид-иона и восстановление ароматической системы:



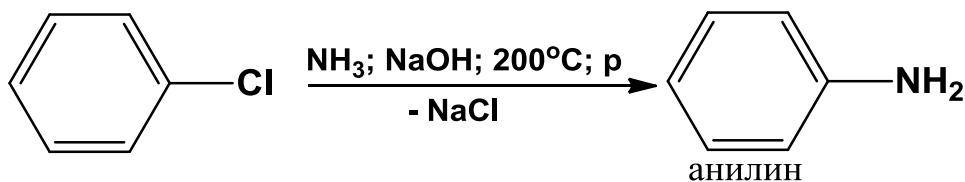
Приведенный механизм включает присоединение на первой стадии и отщепление на второй. Поэтому называется «присоединение-отщепление».

В реакции ароматического нуклеофильного замещения ряд нуклеофугов противоположен ряду нуклеофугов в реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду. Наиболее активным в случае S<sub>N</sub>Ar является фтор, далее хлор, бром и наименее активный йод:

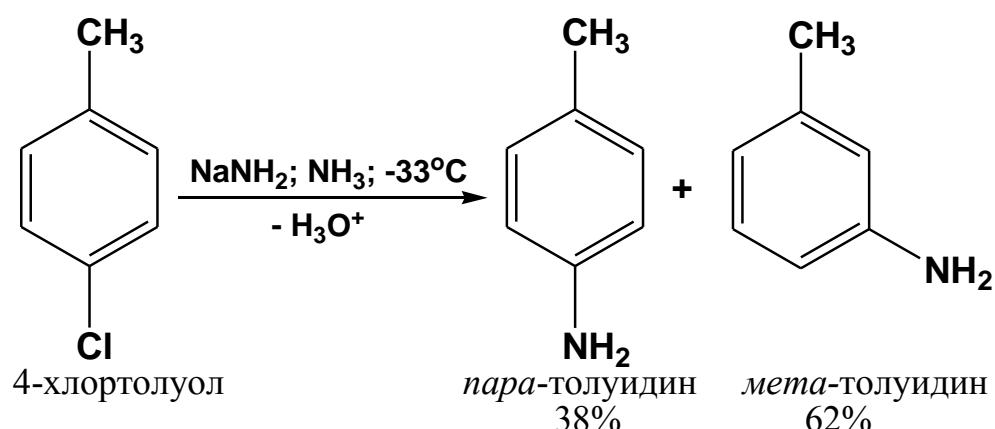
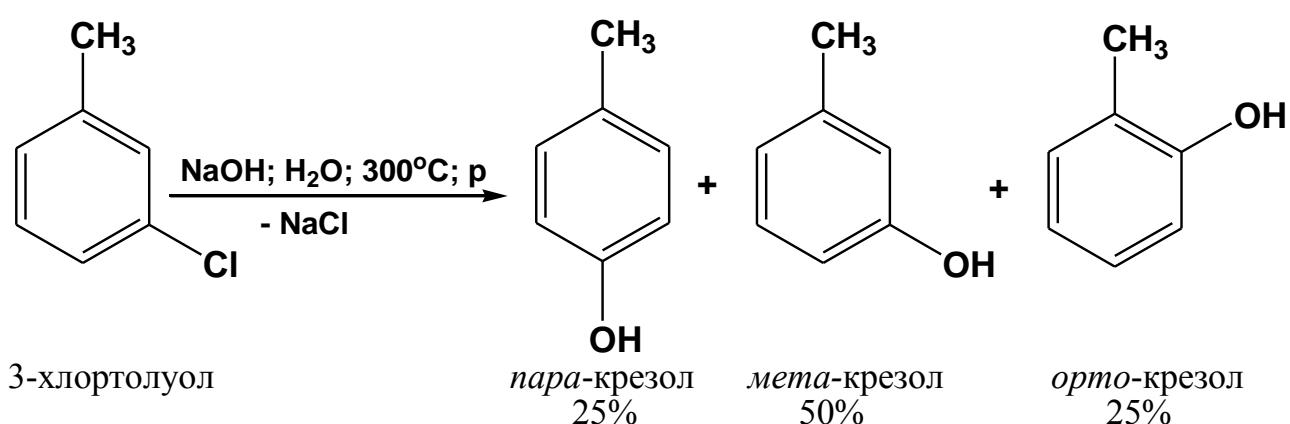
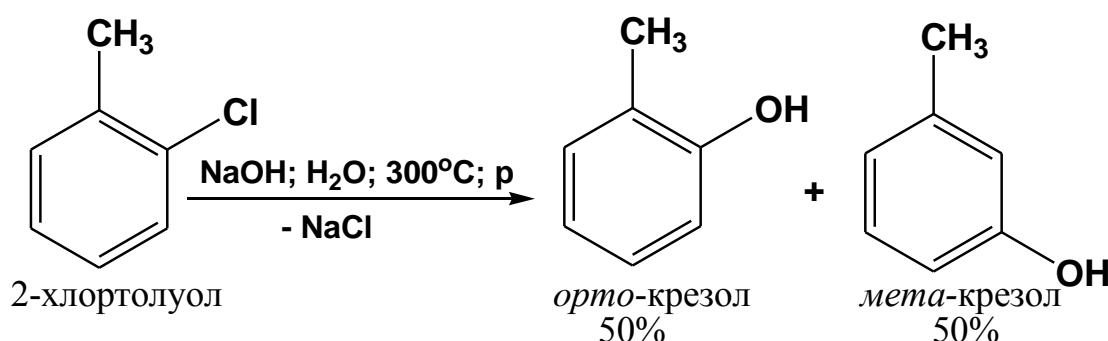
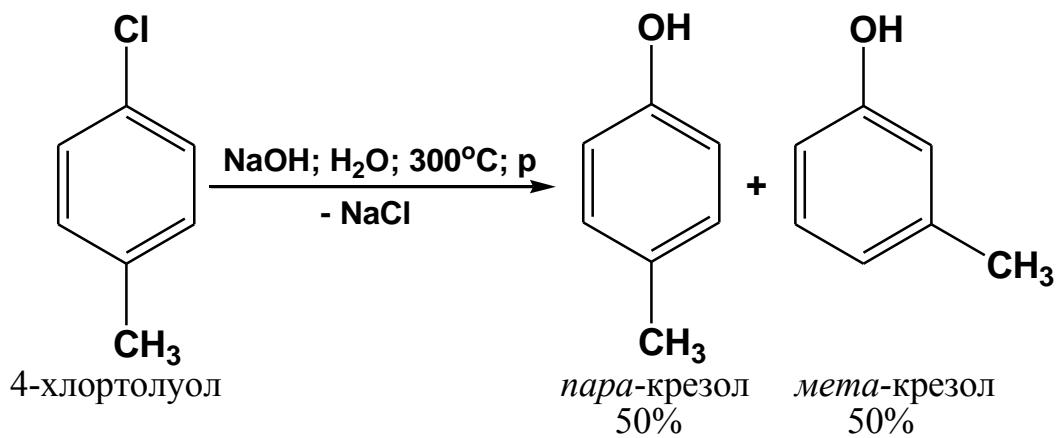


Объяснение этому факту дается с позиций стабилизации промежуточного соединения, несущего отрицательный заряд отрицательным индуктивным эффектом атома галогена.

В арилгалогенидах, не содержащих активирующих заместителей или имеющих дополнительно заместители электронодонорной природы, нуклеофильное замещение протекает по механизму «отщепление-присоединение», так называемый ариновый механизм. Такие арилгалогениды реагируют лишь с очень сильными нуклеофилами-основаниями (NH<sub>2</sub>). Кроме того, протекание реакции обеспечивают очень жесткие условия (водные растворы щелочей при высокой температуре под давлением):

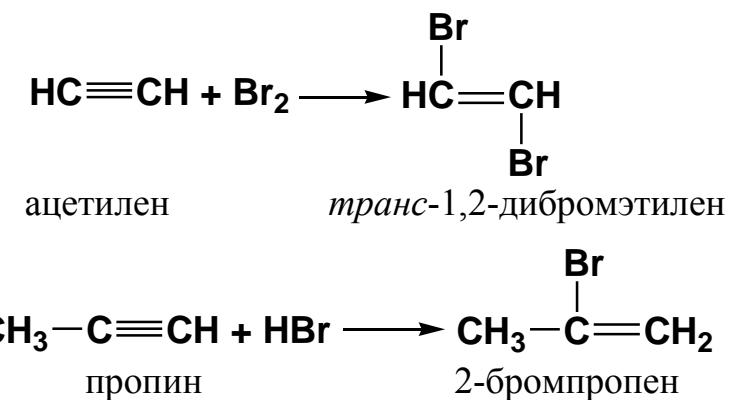


Особенностью этих реакций является то, что соединения, содержащие электронодонорные заместители, реагируют с образованием двух или трех изомеров. Например:

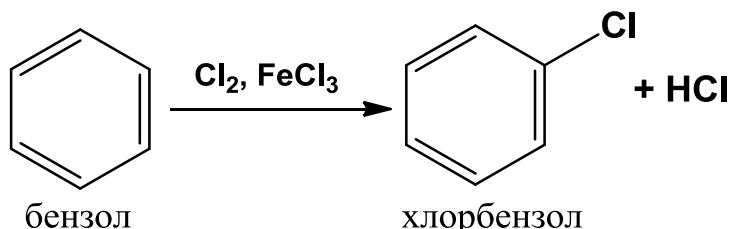


### 1.3.4. Получение винилгалогенидов и галогенаренов

Винилгалогениды получают взаимодействием алкинов с галогенами и галогенводородами:



Галогенарены получают прямым галогенированием ароматических углеводородов и их производных:



Эти реакции протекают по схеме электрофильного замещения.

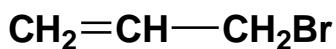
### 1.4. Галогенпроизводные аллильного и бензильного типов

Галогенпроизводные аллильного типа  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{Hal}$  и бензильного типа  $\text{ArCH}_2\text{Hal}$ .

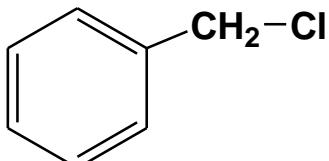
#### 1.4.1. Номенклатура

Если в цепи углеродных атомов галогенпроизводных присутствует двойная или тройная связь, то именно она определяет начало нумерации. Ниже приведены названия соединений по

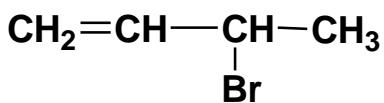
номенклатуре IUPAC, относящихся к группе галогенпроизводных аллильного и бензильного типов:



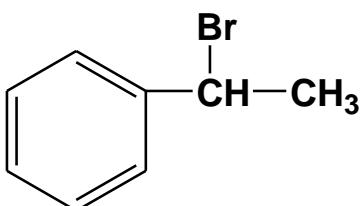
3-бром-1-пропен  
(аллилбромид)



бензилхлорид



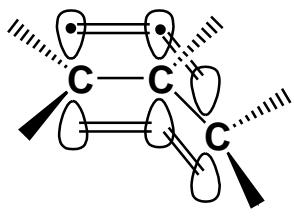
3-бром-1-бутен



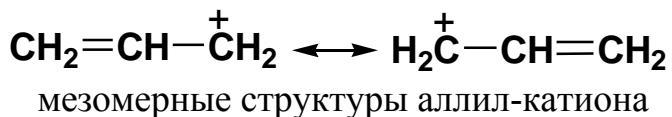
1-бром-1-фенилэтан

### 1.4.2. Строение

Аллил- и бензилгалогениды чрезвычайно легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, так как на стадии диссоциации образуется катион аллильного типа. Аллильный карбкатион стабилизирован вследствии сопряжения вакантной *p*-орбитали с соседней  $\pi$ -связью и делокализации заряда по сопряженной системе:



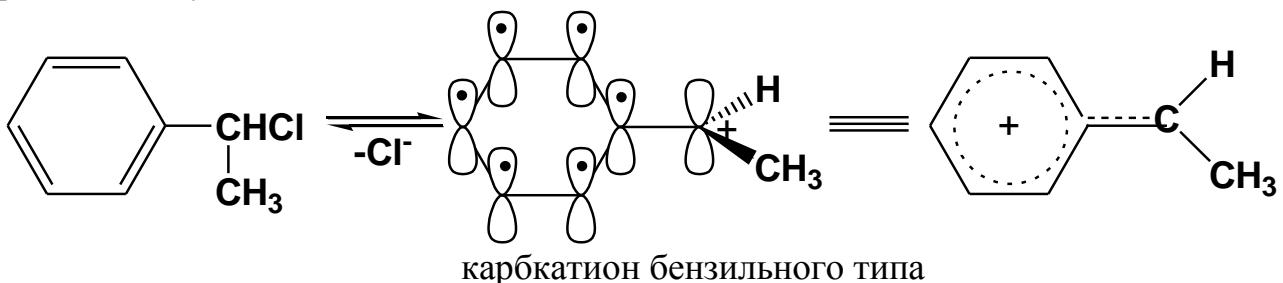
аллил-катион



Влияние делокализации электронов на стабилизацию аллильных катионов можно отразить двумя каноническими структурами. Положительный заряд не локализован на одном атоме, а распределен на нескольких атомах, предопределяя дополнительную стабильность такой частицы.

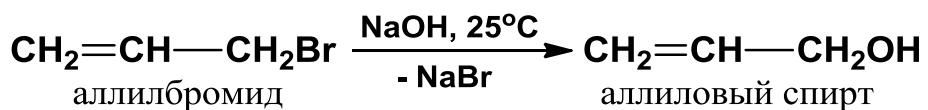
Образующийся в результате диссоциации субстрата бензильный карбкатион стабилизирован вследствие делокализации положительного заряда по сопряженной системе ароматического кольца. Заместители, которые могут дополнительно стабилизировать

интермедиат (например, метокси группа  $-OCH_3$ ), будут повышать реакционную способность бензилгалогенидов:



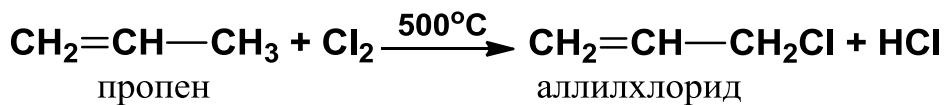
### 1.4.3. Химические свойства

Аллил- и бензилгалогениды чрезвычайно легко вступают в реакции нуклеофильного замещения. Так, например, гидролиз аллил- и бензилбромидов осуществляется кипячением с водой, а при использовании более сильного нуклеофила – водного раствора гидроксида натрия – реакция происходит уже при комнатной температуре:

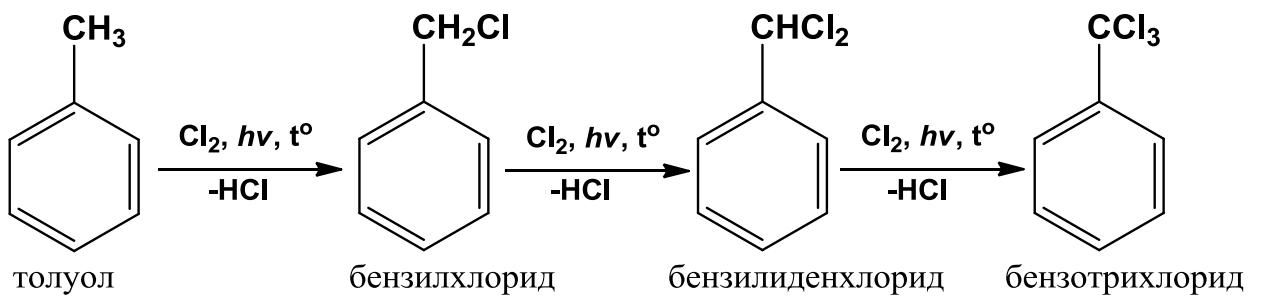


### 1.4.4. Получение аллил и бензилгалогенидов

Галогеналкены, содержащие атомы хлора или брома у  $C_{SP}^3$ -атома в  $\alpha$ -положении к двойной связи, получают аллильным галогенированием:



Также доступны и бензилгалогениды:



## 1.5. Применение галогенпроизводных углеводородов

Галогенпроизводные углеводородов находят применение в различных синтезах и отраслях промышленной органической химии (ядохимикаты, растворители, медикаменты, алкилирующие средства и др.).

Вследствие высокой теплоты испарения, негорючести, нетоксичности, химической инертности фторуглероды и смешанные галогенпроизводные нашли применение в качестве рабочих тел в холодильных устройствах — хладонов (фреонов).

Особенно активны галогенпроизводные ароматических нитросоединений. Некоторые из них нашли практическое применение в сельском хозяйстве и промышленности, кроме того, многие используются как полупродукты для производства пестицидов.

## 1.6. Вопросы для самоконтроля по теме «Галогенпроизводные углеводородов»

1. Какие типы химических реакций характерны для галогеналканов?
2. Какие виды изомерии характерны для галогеналканов?
3. Что такое нуклеофильные реагенты ( $\text{Nu}^-$ )? Приведите примеры.
4. Как протекает реакция по механизму  $S_N1$ ?
5. Как протекает реакция по механизму  $S_N2$ ?
6. Какая взаимосвязь галогенпроизводных с другими классами органических соединений?

7. Какие особенности в химическом поведении ненасыщенных галогенпроизводных?

8. Назовите основные промышленные и лабораторные способы получения галогенпроизводных углеводородов.

9. Приведите примеры реакций элиминирования.

10. Сформулируйте правило Зайцева.

11. Что такое галогенирование? Приведите примеры реакций.

12. Что такое гидрогалогенирование? Приведите примеры реакций.

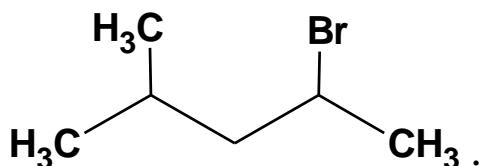
13. Приведите способы получения геминальных дигалогеналканов.

14. Как получают ароматические галогенпроизводные?

15. В какие реакции вступают галогенпроизводные ароматического ряда?

### 1.7. Задачи с решениями по теме «Галогенпроизводные углеводородов»

**Задача 1.** Дайте название соединению:



**Решение.** Рассматриваем самую длинную, неразветвленную цепь атомов углерода – пять атомов в цепи. Нумеруем с того конца, где ближе стоит галоген (у второго атома углерода): галоген старше, чем углеводородный радикал. Указываем положение метильного радикала в боковой цепи (четвертое положение). Называем – 2-бром-4-метилпентан.

**Задача 2.** Напишите реакции йодистого метила с указанными реагентами: водный раствор NaOH, этилат натрия, цианистый калий, нитрит калия, натривая соль уксусной кислоты, амид калия. Дайте названия полученным соединениям.

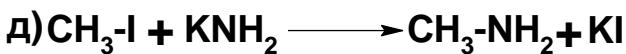
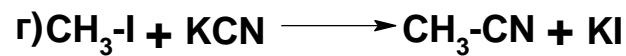
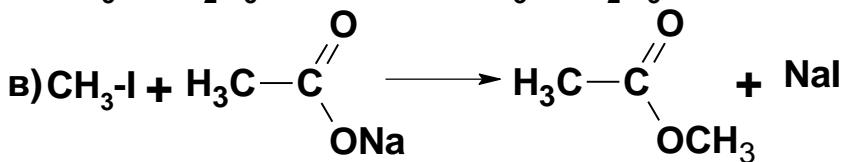
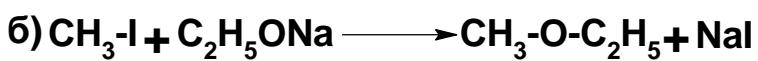
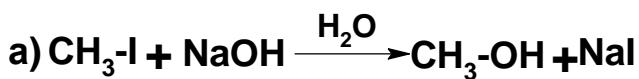
**Решение.** а) При взаимодействии йодистого метила с водным раствором NaOH образуется метиловый спирт (метанол).

б) При взаимодействии йодистого метила с этилатом натрия образуется метилэтиловый эфир (простой эфир).

в) Сложный эфир – метиловый эфир уксусной кислоты получается в результате реакции йодистого метила с натриевой солью уксусной кислоты.

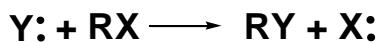
г) Реакция с цианистым калием приводит к образованию нитрила уксусной (этановой) кислоты.

д) С амидом калия йодистый метил дает метиламин. Все реакции относятся к реакциям нуклеофильного замещения:



**Задача 3.** Напишите общую схему реакции нуклеофильного замещения. Какие факторы влияют на механизм нуклеофильного замещения?

**Решение.** Нуклеофильное замещение в общем виде можно представить следующей схемой:



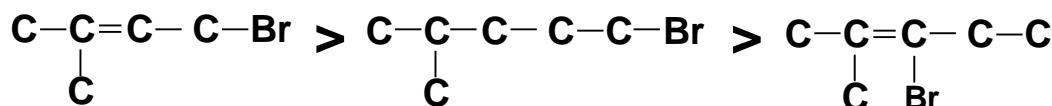
При нуклеофильном замещении нуклеофил атакует электронодефицитный атом углерода в молекуле галогеналкила, предоставляя для образования новой связи свои электроны. Электроны разрывающейся связи уходят вместе с освобождающимся ионом.

Такие реакции идут только в жидкой фазе, обычно в растворителях. Скорость замещения атомов галогенов в галогеналкилах различна и зависит от структуры соединения (субстрата), нуклеофила (реагента), природы атома галогена, растворителя.

Особенностью реакций нуклеофильного замещения является то, что они одни из самых распространенных в органической химии, а, соответственно, одни из самых изученных. В частности, изучена кинетика реакции нуклеофильного замещения. Химическая кинетика – это изучение изменения концентрации реагентов или продуктов во времени. Изучение изменения концентрации реагентов во времени в условиях реакции нуклеофильного замещения показало, что возможны два случая. В первом случае изменение концентрации пропорционально только концентрации субстрата. Во втором случае изменение концентрации пропорционально концентрации субстрата и концентрации нуклеофильной частицы. Механизм, соответствующий первому случаю назван мономолекулярным нуклеофильным замещением и обозначается  $S_N1$  (*двухстадийный*). Механизм, соответствующий второму случаю назван бимолекулярным нуклеофильным замещением и обозначается  $S_N2$  (*одностадийный*).

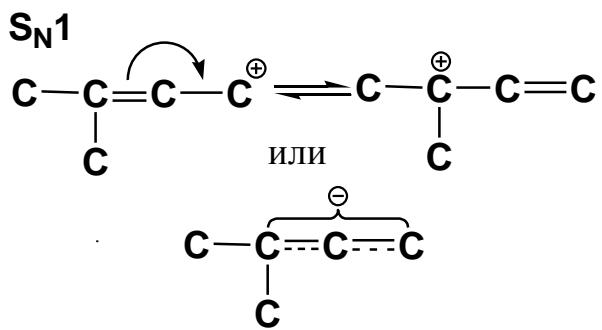
**Задача 4.** В каком порядке изменяется подвижность брома в следующих соединениях: 5-бром-2-метилпентан, 3-бром-2-метил-2-пентен, 4-бром-2-метил-2-бутен?

**Решение.** Подвижность галоида в указанных соединениях изменяется в следующем порядке:



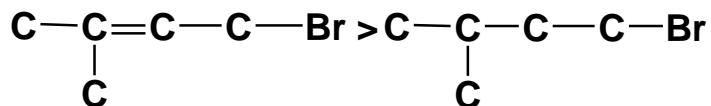
Атом брома в 4-бром-2-метил-2-бутене проявляет наибольшую склонность к замещению на нуклеофильные реагенты в условиях проведения реакции как по механизму  $S_N1$ , так и по механизму  $S_N2$ .

В первом случае гетеролиз молекулы на ионы проходит легче из-за наличия кратной связи, которая участвует в рассредоточении положительного заряда в карбкатионе и тем самым способствует его стабилизации. Однако при проведении реакции в этих условиях образуется примерно в равных количествах два продукта замещения:



Во втором случае атом брома более реакционноспособен по сравнению с аналогично построенным галоидным алкилом 1-бром-3-метилбутаном по двум причинам:

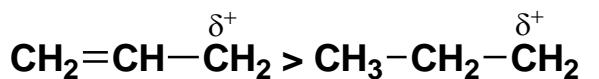
**S<sub>N</sub>2**



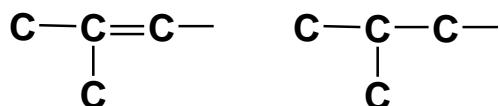
Известно, что винильной группе свойственен отрицательный индукционный эффект, то есть она обладает слабыми электроноакцепторными свойствами. Это можно подтвердить уменьшением рК<sub>a</sub> винилуссной кислоты по сравнению с уксусной 4.35 и 4.76, соответственно:

	pK <sub>a</sub>
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -COOH	4,35
CH <sub>3</sub> -COOH	4,76

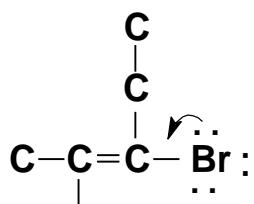
Поэтому в соединениях аллильного типа на атакуемом атоме углерода дельта плюс больше, чем в бромистом пропиле, что должно ускорять реакцию, протекающую по механизму S<sub>N</sub>2:



Кроме того, имеющая плоское строение диметилвинильная группа оказывает меньшее экранирующее действие, чем изобутильная группа при атаке нуклеофильного реагента с тыльной стороны молекулы:



Наименьшая склонность 3-бром-2-метил-2-пентена к реакциям нуклеофильного замещения обусловлена наличием у атома брома положительного мезомерного эффекта:



Наличие у винильной группы, с одним атомом углерода которой связан атом брома, электроноакцепторных свойств обуславливает указанной стрелкой смещение неподеленных пар р-электронов атома брома. Наличие такого смещения можно обнаружить, сравнивая дипольные моменты бромистых этила и винила – 2.01 и 1.41 дебай, соответственно:



Так как у галоидов отрицательный индуктивный эффект больше, чем положительный мезомерный, отрицательный конец диполя в бромистом виниле все равно находится на атоме галоида, однако дельта плюс на атакуемом атоме углерода оказывается значительно сниженным, а атом брома становится несколько сильнее, чем одновалентно, связанным с винильной группой. Это должно приводить к уменьшению реакционной способности галоидов по сравнению с галоидными алкилами.

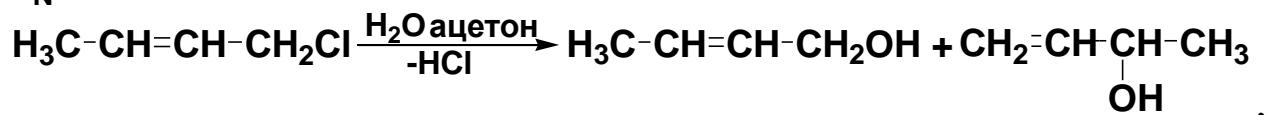
**Задача 5.** Какие соединения могут получиться при гидролизе хлористого кротила (1-хлор-2-бутен): а) водным раствором KOH; б) водой в ацетоне?

**Решение.** При гидролизе хлористого кротила водным раствором едкого кали реакция идет предпочтительно механизму  $S_N2$ , поэтому образуются преобладающие количества кротилового спирта:

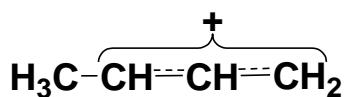


При гидролизе водой образуются приблизительно равные количества кротилового спирта и 1-бутен-3-ола ввиду того, что в данном случае реакция протекает согласно механизму  $S_N1$ :

**S<sub>N</sub>1**



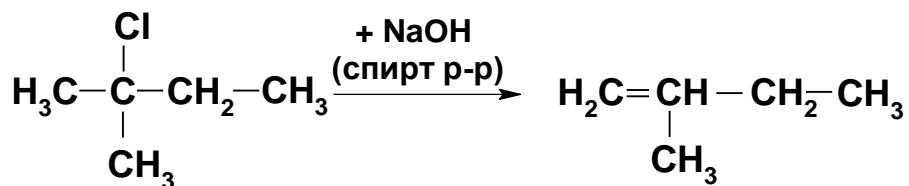
и, собственно, реакции замещения предшествует гетеролиз исходного вещества с образованием карбкатиона, в котором вода может равновероятно атаковать два атома углерода:



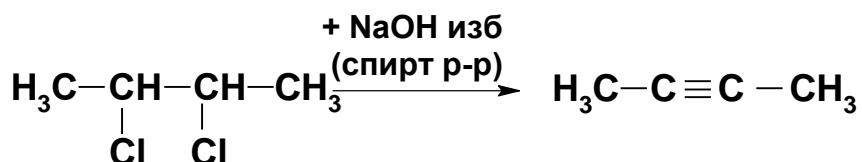
В данной задаче демонстрируется влияние нуклеофильного реагента на механизм реакции замещения и, соответственно, продукты реакции.

**Задача 6.** Напишите уравнения реакции и назовите конечные продукты взаимодействия спиртового раствора щелочи с 2-хлор-2-метилбутаном, 2,3-дихлорбутаном, 3-бром-2-метилпентаном.

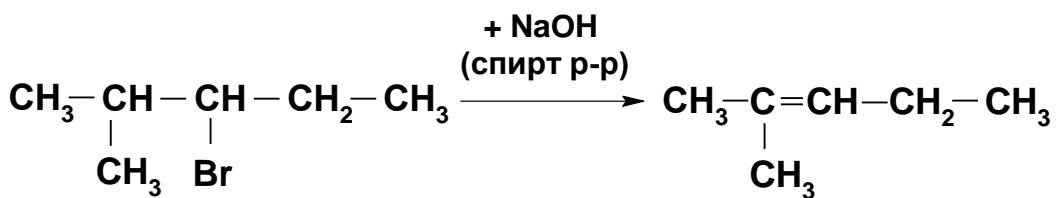
**Решение.** Взаимодействие спиртового раствора щелочи с 2-хлор-2-метилбутаном приводит к образованию 2-метил-2-бутена:



Взаимодействия избытка спиртового раствора щелочи с 2,3-дихлорбутаном приводит к образованию 2-бутина:

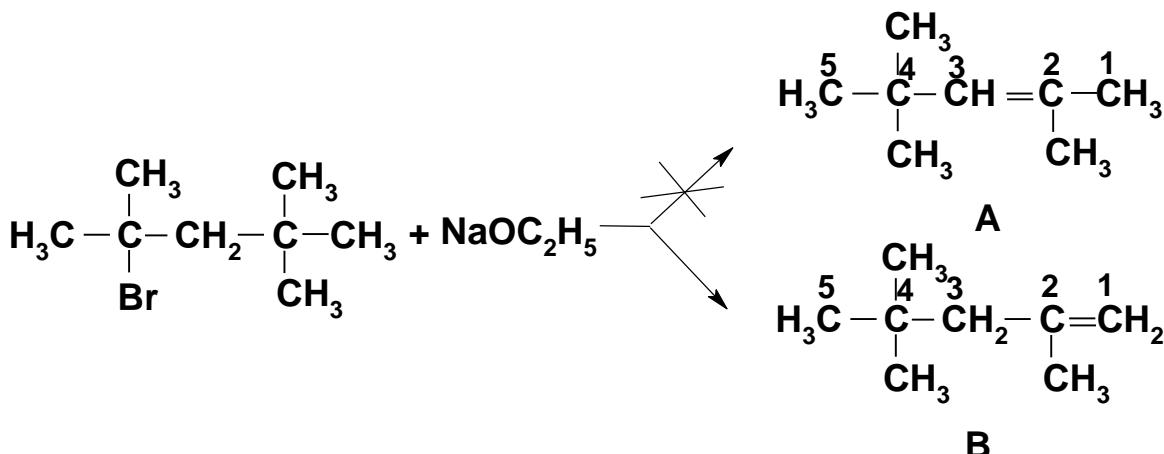


Взаимодействия спиртового раствора щелочи с 3-бром-2-метилпентаном приводит к образованию 2-метил-2-пентена:



**Задача 7.** Какой олефин образуется при действии алкоголята натрия на 2-бром-2,4,4- trimетилпентан? Объясните причину.

**Решение.** При проведении реакции элиминирования 2-бром-2,4,4- trimетилпентана вместо ожидаемого в соответствии с правилом Зайцева более разветвленного олефина 2,4,4- trimетил-2-пентена (A) получается в основном 2,4,4- trimетил-1-пентен (B):



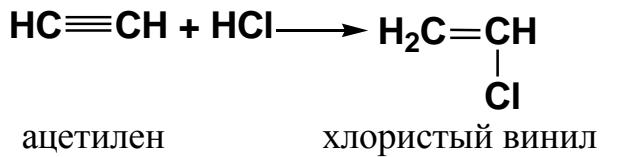
Этот результат объясняется тем, что в образовавшемся олефине все заместители должны расположиться в одной плоскости. При образовании олефина (A) такое расположение затруднено взаимным отталкиванием объемистой *трет*-бутильной группы и находящейся в *цис*-положении метильной группы.

**Задача 8.** Приведите характеристики связи углерод-галоген (длина, энергия, полярность, поляризуемость, направленность) на примере молекул  $\text{CH}_3\text{-X}$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Установите зависимость реакционной способности моногалогеналкилов от природы галогена.

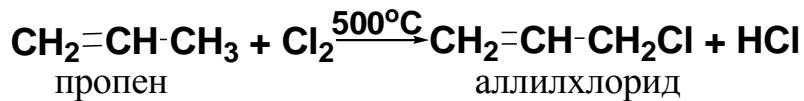
**Решение.** Связь углерод-галоген отличается высокой полярностью, легкой поляризуемостью и направленностью в сторону более электроотрицательного атома галогена ( $-\text{I}_{\text{эфф}}$ ). Поляризуемость и длина связей  $\text{C-X}$  уменьшаются в ряду  $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl} > \text{C-F}$ . Реакционная способность моногалогеналкилов уменьшается в той же последовательности, совпадающей с увеличением энергии соответствующих связей. Фторалкилы не всегда подчиняются общим закономерностям.

**Задача 9.** Получите хлористый винил, хлористый аллил и хлоропрен. Какое практическое значение имеют эти соединения?

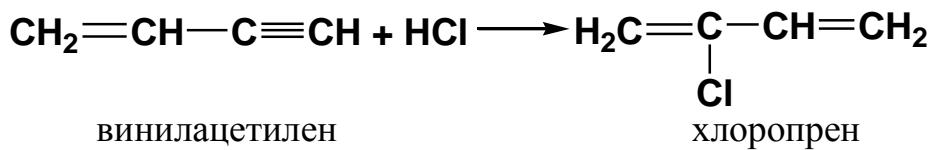
**Решение.** Винилгалогениды получают взаимодействием алкинов с галогенводородами:



Аллилхлорид получают путём хлорирования пропилена при 500°C:



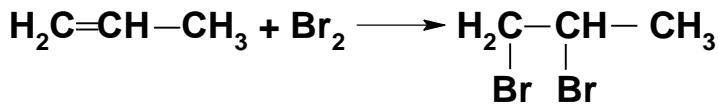
Хлоропрен получают гидрохлорированием винилацетиlena, катализатором служит раствор хлорида меди (I) и аммония в соляной кислоте:



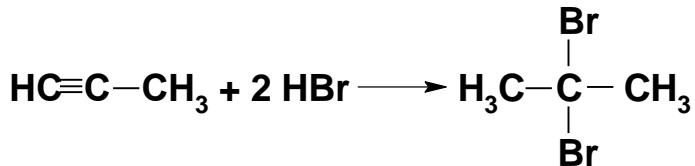
Хлористый винил и хлоропрен легко полимеризуются с образованием полихлорвинала и хлоропренового каучука, соответственно. Хлористый аллил является исходным продуктом получения аллилового спирта и глицерина.

**Задача 10.** Напишите реакции и назовите галогенпроизводные предельных углеводородов, которые образуются в результате: бромирования пропилена, гидробромирование (избыток) пропина, взаимодействия ацетона и пятихлористого фосфора, гидробромирование (2 моля) дивинила.

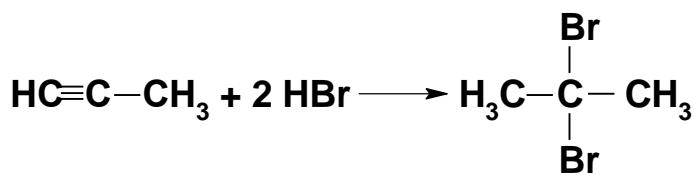
**Решение.** Бромирование пропилена приводит к образованию 1,2-дигидропропана:



Гидробромирование пропина приводит к образованию 2,2-дигидропропана:



В этой реакции работает правило Марковникова. Взаимодействие ацетона с пятихлористым фосфором дает 2,2-дихлорпропан:

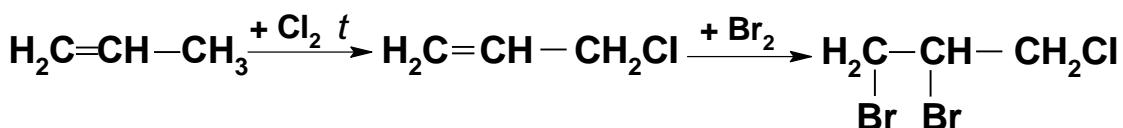


Дивинил в избытке бромистого водорода образует 2,3-дибромбутан:

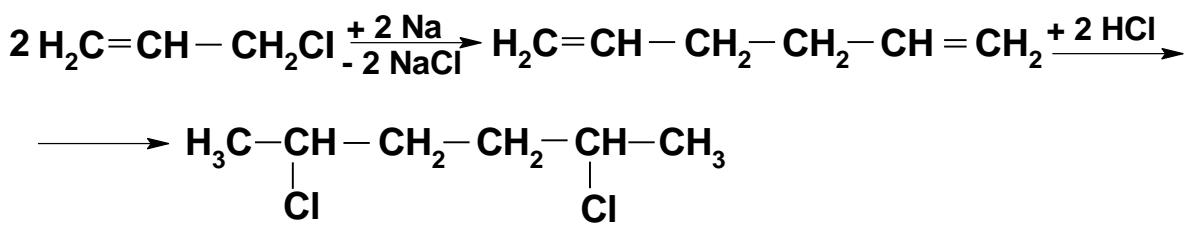


**Задача 11.** Предложите способы получения из пропилена следующих соединений: а) 1,2-дибром-3-хлорпропан; б) 2,5-дихлоргексан; в) 1,2,4-трибром-4-метилпентан.

**Решение.** а) 1,2-дибром-3-хлорпропан можно получить следующим образом: 1 стадия – хлорирование пропилена на свету при высокой температуре в  $\alpha$ -положение по отношению к двойной связи; 2 стадия – полученный хлористый аллил бромируют в условиях реакции электрофильного присоединения:

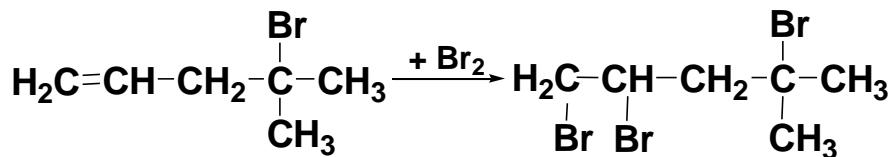
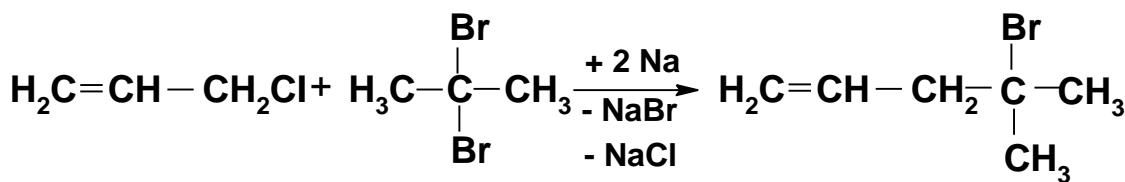


б) 2,5-дихлоргексан получают исходя из уже полученного в предыдущей реакции хлористого аллила. Его вводят в реакцию Вюрца, затем, полученный гесадиен-1,5 подвергают действию хлористого водорода (избыток):



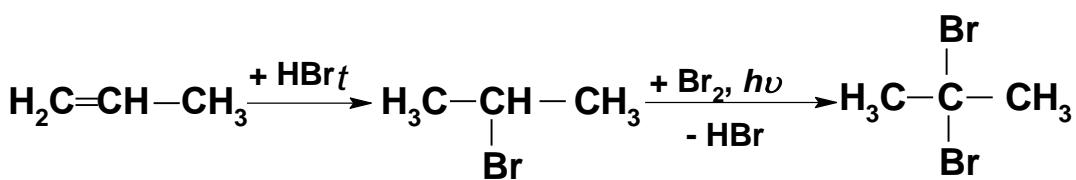
В этой реакции работает правило Марковникова.

в) 1,2,4-Трибром-4-метилпентан получают следующим образом:  
1) в реакцию Вюрца вводится полученный ранее хлористый аллил и 2,2-дибромпропан; 2) полученный 4-бром-4-метил-1-пентен бромируют в условиях реакции электрофильного присоединения:



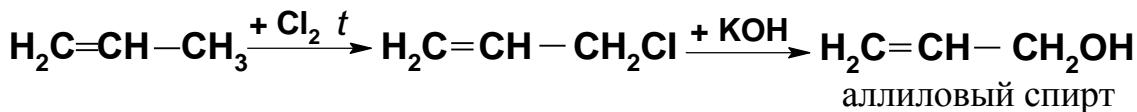
1,2,4-трибром-4-метилпентан .

2,2-Дибромпропан получают в две стадии – гидробромированием пропилена с последующим бромированием на свету 2-бромпропана:

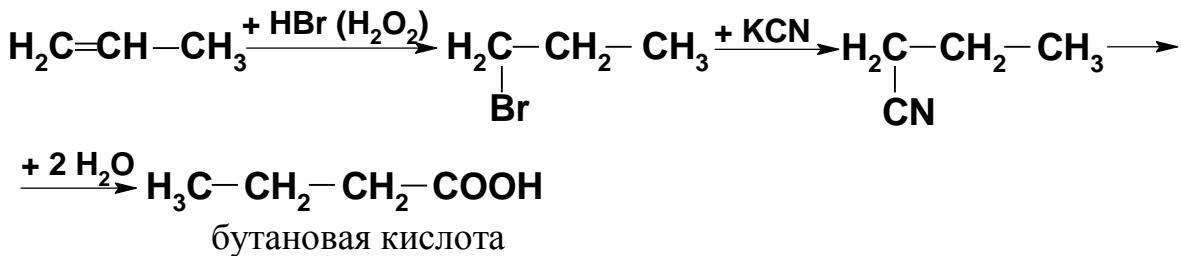


**Задача 12.** Из пропилена, применяя доступные органические растворители и неорганические реагенты, получите: а) аллиловый спирт; б) нормальную масляную кислоту; в) йодистый изопропил; г) 2-нитропропан; д) изопропилнитрит. Напишите схемы использованных реакций.

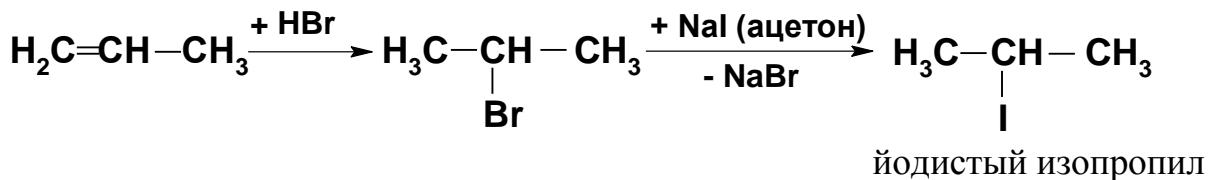
**Решение.** а) Для получения аллилового спирта пропилен хлорируют на свету при повышенной температуре, затем омыляют:



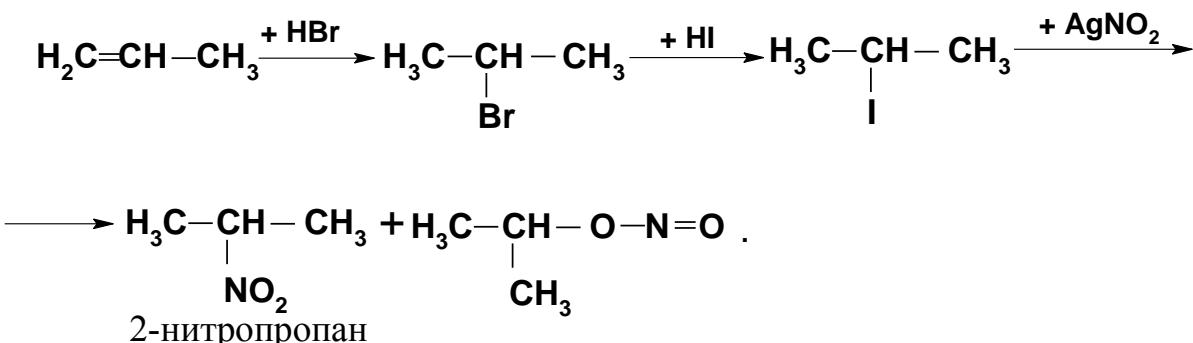
б) К пропилену в присутствии перекиси или при облучении УФ светом присоединяют против правила Марковникова бромистый водород. Полученный бромистый нормальный пропил как первичный алкилгалогенид реагирует с цианидами щелочных металлов по механизму  $S_N2$  даже в таких растворителях, как спирт; нежелательного образования изонитрилов при этом практически не происходит. Приготовленный таким образом бутанитрил гидролизуют:



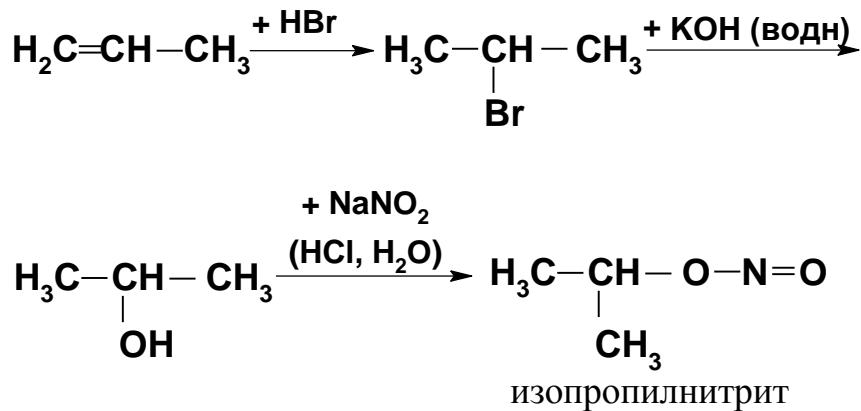
в) Присоединением бромистого водорода к пропилену получают бромистый изопропил. Последний вводят в реакцию с йодистым натрием, растворенным в ацетоне по реакции Финкельштейна:



г) Для получения нитроалканов из первичных и вторичных алкилбромидов и йодидов соответствующие галогениды вводят в реакцию нитритами натрия и калия в растворителях типа ДМФА (диметилформамид) или ДМСО (диметилсульфоксид). При использовании вторичных галогенидов для повышения растворимости нитрита в диметилформамид добавляют мочевину. Из бромистого изопропила, таким образом может быть синтезирован 2-нитропропан. Следует отметить, что наряду с нитросоединением всегда образуется соответствующий эфир азотистой кислоты. Синтез можно проводить и без растворителей: для этого нитрит серебра (он не растворим в воде, и готовится слиянием растворов нитрата серебра и нитрита натрия) тщательно смешивают с трехкратным по весу количеством чистого мелкого песка и к смеси добавляют соответствующий йодистый алкил. При применении этого метода, из йодистого изопропила получают смесь равных количеств 2-нитропропана и изопропилнитрита (суммарный выход 60%). Изопропилнитрит кипит при температуре на 70°C ниже, чем 2-нитропропан и легко отделяется перегонкой:



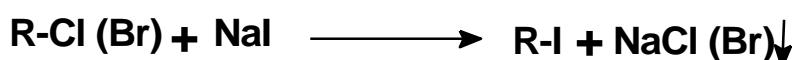
д) Для синтеза изопропилнитрита, помимо предыдущего способа, можно использовать изопропиловый спирт, действуя на него нитритом натрия и соляной кислотой. Изопропиловый спирт легко получить гидролизом бромистого или йодистого изопропила:



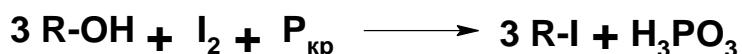
**Задача 13.** Назовите методы синтеза йодистых алкилов.

**Решение.** Следует иметь в виду, что йодистые алкилы нельзя получать прямым йодированием алканов. Это объясняется тем, что йодистый водород (он должен выделяться в результате реакции замещения) очень сильный восстановитель и будет превращать первоначально образовавшиеся йодистые алкилы в соответствующие углеводороды. Наиболее распространены три метода:

а) Обменная реакция хлористых или бромистых алкилов с йодистым натрием в ацетоне или метилэтилкетоне. Образующийся при обмене хлористый или бромистый натрий нерастворим в ацетоне и выпадает в осадок, благодаря этому реакция доходит до конца (это реакция Финкельштейна), выходы составляют 80-95%:



б) Обработка спиртов трехйодистым фосфором или смесью йода и красного фосфора. Во втором случае реакцию проводят, добавляя тонкоизмельченный йод к хорошо перемешанной смеси спирта и красного фосфора (трехйодистый фосфор образуется в процессе реакции):



в) Из спирта обработкой хлористым сульфурилом или хлорсульфоновой кислотой получают соответствующий диалкилсульфат:



Последний обрабатывают насыщенным раствором йодистого натрия или калия при нагревании:



Вместо диалкилсульфатов можно использовать алкиловые эфиры 4-метилбензолсульфоновой кислоты (тозилаты):

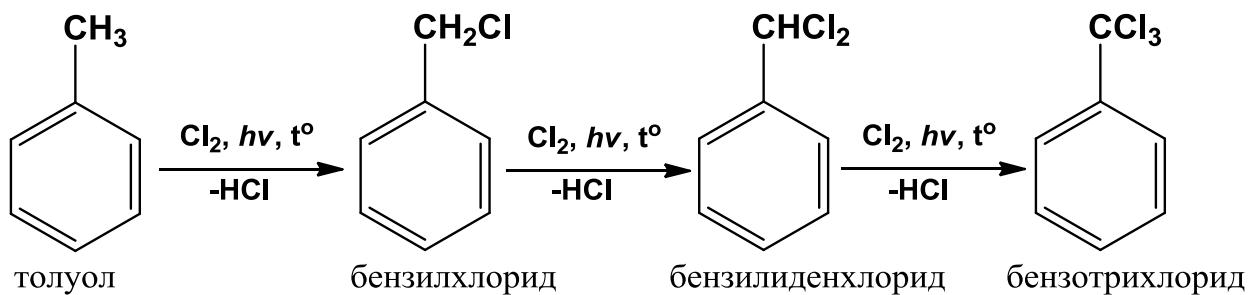


Тозилаты легко получают обработкой соответствующих спиртов 4-метилбензолсульфохлоридом в присутствии оснований (пиридин):



**Задача 14.** Получите из толуола, не прибегая к реакциям окисления: бензиловый спирт; бензальдегид; бензойную кислоту; перекись бензоила.

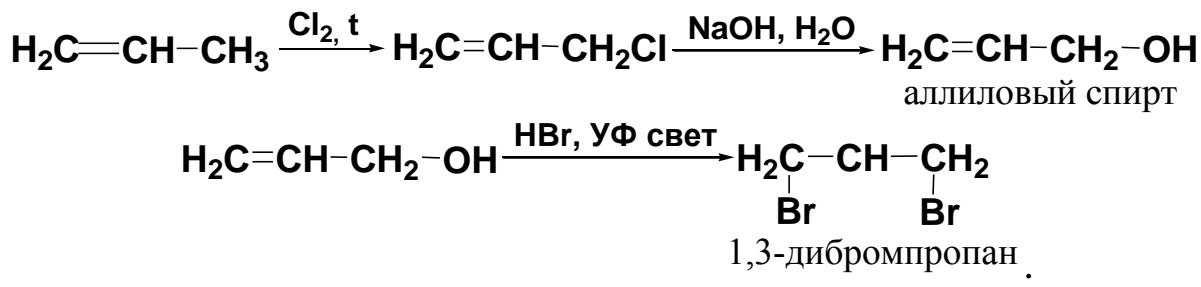
**Решение.** Из толуола свободнорадикальным хлорированием можно в зависимости от продолжительности реакции и количества введенного в реакцию хлора получать продукты разной степени замещения – хлористый бензил, хлористый бензилиден, бензотрихлорид:



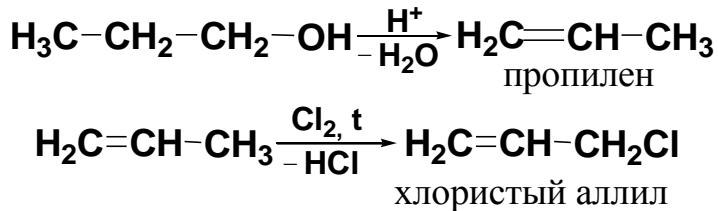
Гидролизом этих хлоридов получают, соответственно, бензиловый спирт, бензальдегид и бензойную кислоту.

Гидролиз хлористого бензила проводят водным раствором поташа:

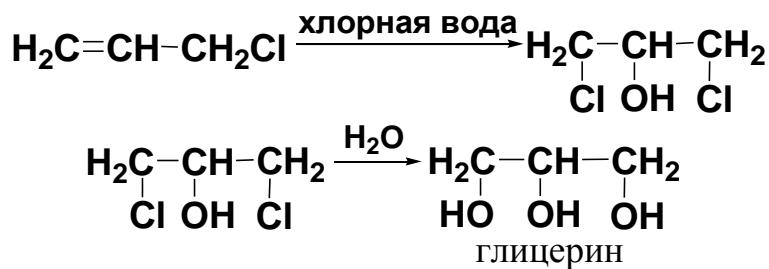




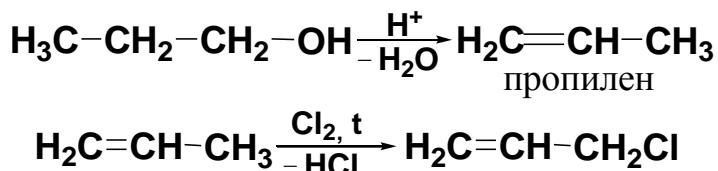
б) Нормальный пропиловый спирт сначала превращают в пропилен, а затем в хлористый аллил:



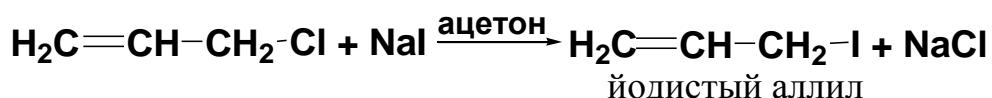
Обработка последнего хлорной водой дает 1,3-дихлорпропанол, в результате гидролиза которого получается глицерин:



в) Из нормального пропилового спирта сначала получают хлористый аллил:



Хлористый аллил обрабатывают раствором йодистого натрия в ацетоне:



## 1.8. Решите самостоятельно

**Задача 1.** Из 2-метил-2-бутена получите 2-метил-3-хлор-2-бутен. Каков механизм этих реакций?

**Задача 2.** Образования каких продуктов следует ожидать, при монобромировании толуола; бромбензола; бензойной кислоты. Приведите структурные формулы и назовите продукты.

**Задача 3.** Из соответствующих алкана, олефина, спирта получите 2-хлорбутан.

**Задача 4.** Получите бромистый этил из ацетилена и напишите для него реакции: а) с нитритом серебра, б) с магнием в среде абсолютного эфира.

**Задача 5.** Напишите уравнения последовательных реакций:



**Задача 6.** Напишите формулы соединений: 1) *мета*-хлорфенол; 2) *пара*-хлорстиrol; 3) *ортo*-хлор-*α*-хлорэтилбензол; 4) 1-хлор-3,5-диметилбензол; 5) 1-хлор-2-*α*-хлорэтилбензол.

**Задача 7.** Расположите соединения в ряд по уменьшению реакционной способности в  $S_N$ -реакции (щелочной гидролиз): 1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ; 2)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ ; 3)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; 4)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ .

**Задача 8.** Напишите реакцию гидролиза для следующих галогенпроизводных: 3-метил-2,2-дихлорпентана.

**Задача 9.** 4-хлор-1-метилбензол подвергли хлорированию при нагревании в отсутствии катализатора. Полученное соединение, содержащее два атома хлора, кипятили с водой в присутствии соды. Напишите схемы реакций.

**Задача 10.** Из йодистого изопропила получите: магниййодизопропил, 2,3-диметилбутан, 2-нитропропан.

**Задача 11.** Получите дигалогенпроизводное из пропионового альдегида  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(O)H}$  и ацетона.

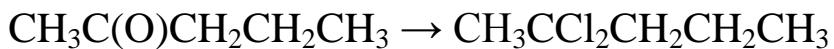
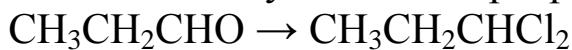
**Задача 12.** Напишите реакции бромистого метила в водной среде со следующими соединениями:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;  $\text{KI}$ ;  $\text{KOH}$ .

**Задача 13.** Какие соединения образуются при действии хлора на толуол: при нагревании в отсутствии катализатора на ярком свету, в присутствии  $\text{FeCl}_3$  при комнатной температуре?

**Задача 14.** Какие соединения образуются в реакции брома с *мета*-ксилолом: при нагревании в отсутствие катализатора, в присутствии железа?

**Задача 15.** Из бензола, используя реакцию хлорметилирования (Фриделя-Крафтса с использованием  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ ) получите бензиловый спирт и метилбензиловый эфир.

**Задача 16.** Осуществите превращение:



**Задача 17.** Из толуола синтезируйте хлористый бензил и *пара*-хлортолуол. Приведите условия реакций.

**Задача 18.** По реакции Гриньяра получите *пара*-этилбензойную кислоту.

**Задача 19.** Напишите схемы реакций хлористого бензила с водой; с аммиаком; с этилатом натрия.

**Задача 20.** Напишите реакции гидролиза 4-метилбромбензола и 1-бром-1-фенилпропана. В каком случае гидролиз идет легче и почему?

## 2. СПИРТЫ

*Спиртами* называются гидроксипроизводные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу - OH. Такие группы, определяющие характерные свойства веществ, называются функциональными группами.

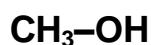
Классификация спиртов:

1) спирты можно классифицировать по количеству гидроксильных групп, входящих в состав молекулы: предельные одноатомные, предельные двухатомные и предельные трехатомные.

Спирты с двумя гидроксильными группами при одном атоме углерода называются геминальными диолами; они неустойчивы, легко отщепляют воду и превращаются в соответствующие альдегиды или кетоны.

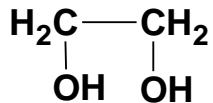
По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

одноатомные



метанол

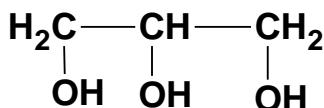
двуатомные



этиленгликоль

(1,2 -этандиол)

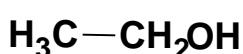
трехатомные



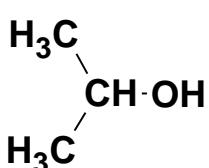
глицерин

(1,2,3 -пропантриол).

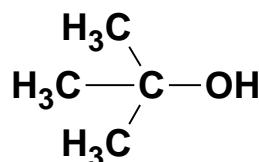
2) Другой способ классификации спиртов по тому, с каким типом атома углерода соединена гидроксильная группа. Известно, что атомы углерода бывают: первичные, вторичные, третичные и четвертичные. Таким образом, и спирты подразделяют на первичные, вторичные и третичные, четвертичных спиртов не бывает:



первичный

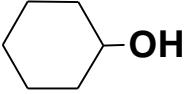
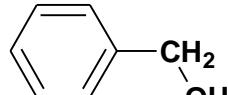


вторичный



третичный .

3) И еще один способ классификации спиртов по характеру углеводородного радикала, входящего в состав молекулы спирта: насыщенные, ненасыщенные и ароматические. Соединения, содержащие связь  $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-OH}$  подразделяются на:

насыщенные	ненасыщенные	ароматические
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ 	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	
(алканолы и циклоалканолы)	(алкенолы и алкинолы)	(арилалканолы)

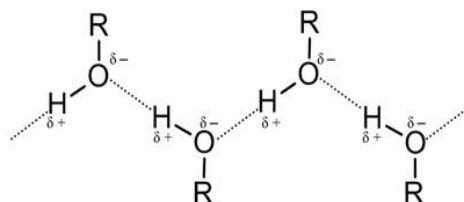
## 2.1. Физические свойства

Спирты до  $\text{C}_{15}$  при нормальных условиях являются жидкостями. Начиная с  $\text{C}_{15}$  и выше спирты, при нормальных условиях, являются твердыми веществами. Спирты  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$  имеют характерный запах. Твердые спирты лишены запаха. Жидкие спирты являются хорошими растворителями многих органических веществ.

Спирты с низкой молекулярной массой хорошо растворимы в воде («подобное растворяется в подобном»). Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала. Метанол, этанол, пропанолы смешиваются с водой в любых соотношениях. Начиная с бутилового спирта растворимость спиртов в воде быстро уменьшается. Высшие спирты в воде не растворимы.

Гидроксильная группа – это гидрофильная часть молекулы, – обладает сродством к воде.

Другой особенностью спиртов является аномально высокие температуры кипения, что обусловлено ассоциацией молекул за счет образования водородных связей:



Водородной называется связь, обусловленная электростатическим притяжением между протонированным водородом одной молекулы и электроотрицательным атомом второй молекулы. Спирты – ассоциированные жидкости.

Физические свойства многоатомных спиртов. Низшие члены ряда гликолов – густые жидкости, высшие – кристаллические вещества. Температура кипения гликолов значительно выше температуры кипения одноатомных спиртов, что является следствием усиления ассоциации молекул – образование водородных связей из-за наличия в гликолях двух гидроксильных групп. Гликоли хорошо растворимы в воде; лучше, чем одноатомные спирты. Глицерин – нейтральная, вязкая жидкость; трудно кристаллизуется, очень гигроскопична; смешивается с водой в любых соотношениях.

## 2.2. Предельные одноатомные спирты

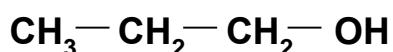
Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу  $C_nH_{2n+1}OH$ .

### 2.2.1. Изомерия и номенклатура

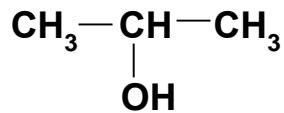
*Изомеры* – это соединения, имеющие одинаковую формулу, но разное химическое строение. Структурные изомеры отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Такой вид структурной изомерии называется *изомерией углеродного скелета*.

В ряду спиртов проявляются различные виды изомерии:

- изомерия положения гидроксильной-группы: начиная со спирта, в состав которого входит три и более атомов углерода. Например, изомеры 1-пропанол и 2-пропанол:

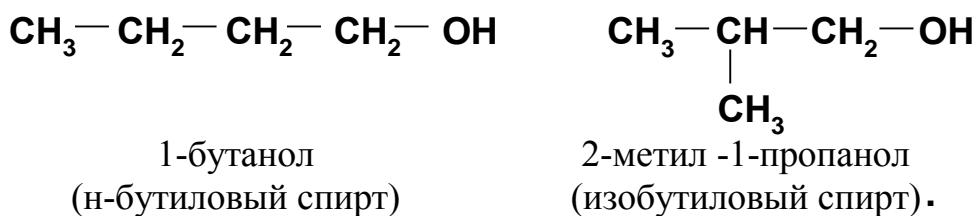


1- пропанол  
(н-пропиловый спирт)



2- пропанол  
(изопропиловый спирт).

- изомерия углеродного скелета: начиная со спирта, в состав которого входит четыре и более атомов углерода. С этим видом изомерии уже сталкивались, когда изучали углеводороды:



- межклассовая изомерия с простыми эфирами: начиная со спирта, в состав которого входит два и более атомов углерода. Например, межклассовые изомеры этанол и диметиловый эфир:



Для спиртов действуют радикально-функциональная и систематическая номенклатуры. По радикально-функциональной номенклатуре названия спиртов производят от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт». Например: метиловый спирт, этиловый спирт, нормальный-пропиловый спирт, изопропиловый спирт. В систематической номенклатуре, принятой IUPAC гидроксильная группа обозначается суффиксом «ол». Суффикс ол добавляется к названию родоночальной структуры, т.е углеводорода: метан - метанол; этан – этанол и т.д. Эти спирты образуют гомологический ряд, который представлен в таблице 2.1.

*Таблица 2.1*  
**Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов**

Формула	Название		
	Радикально-функциональная номенклатура	Рациональная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
$\text{H}_3\text{C-OH}$	метиловый спирт	карбинол	метанол
$\text{CH}_3[\text{CH}_2\text{OH}]$	этиловый спирт	метилкарбинол	этанол
$\text{CH}_3\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{OH}]$	пропиловый спирт	этилкарбинол	1-пропанол
$\text{CH}_3\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]$	изопропиловый спирт	диметилкарбинол	2-пропанол

Окончание табл. 2.1

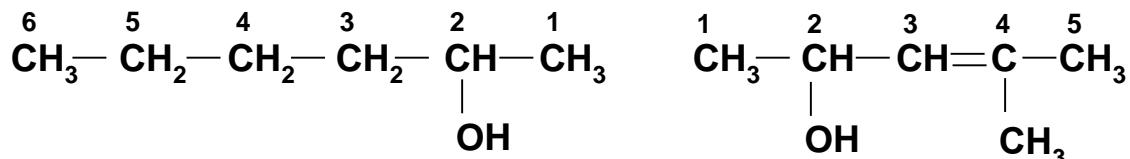
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{OH}]$	<i>n</i> -бутиловый спирт	пропилкарбинол	1-бутанол
$\text{CH}_3[\text{CH}[\text{OH}]\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>втор</i> -бутиловый спирт	метилэтилкарбинол	2-бутанол
$\text{CH}_3-\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]\text{CH}_3$	изобутиловый спирт	изопропилкарбинол	3-метил-1-пропанол
$\text{CH}_3[\text{OH}]\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	<i>трет</i> -бутиловый спирт	триметилкарбинол	2-метил-2-пропанол

Спирты по систематической номенклатуре (*IUPAC*) называют следующим образом:

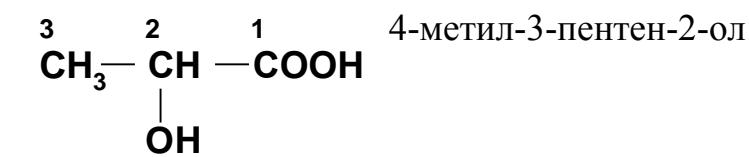
1) Выбирают родоначальную структуру, т.е. самую длинную углеводородную цепь, содержащую гидроксильную группу. Она формирует базовое название (по числу атомов углерода).

2) Нумеруют цепь в таком направлении, чтобы локант гидроксила был наименьший.

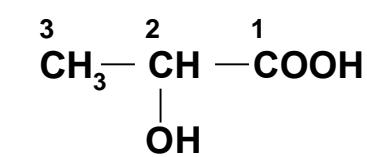
3) Если гидроксильная группа старшая в соединении она обозначается суффиксом «ол», если младшая, то префиксом «гидрокси»:



2-гексанол



4-метил-3-пентен-2-ол



2-гидроксипропановая кислота

## 2.2.2. Строение гидроксильной группы

Свойства спиртов определяются строением гидроксильной группы (рис. 2.1), характером связей кислород-водород и углерод-кислород, строением углеводородных радикалов и взаимным влиянием атомов в молекулах. Атому кислорода в спиртах свойственна  $sp^3$ -гибридизация. Валентный угол углерод-кислород-водород близок к тетраэдрическому  $109^\circ$ .

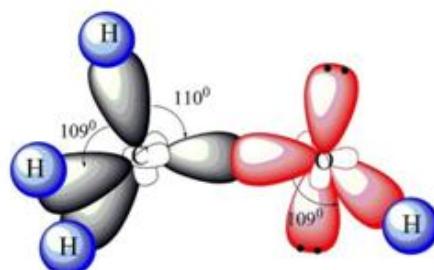
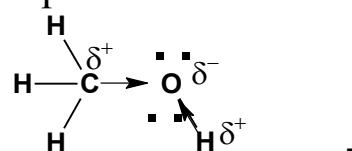


Рис. 2.1. Строение молекулы метанола

Связи кислород-водород и углерод-кислород полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и насыщенного углерода (2,5). Электронная плотность обеих связей смещена к кислороду, как к более электроотрицательному элементу.

Атом водорода оказывается как бы более свободным от электронов, менее связанным с молекулой и поэтому может легко вытесняться натрием.

В реакциях разрыв этих связей происходит преимущественно гетеролитически (несимметричным типом разрыва связи) и образованием ионных частиц (положительно заряженные частицы - катионы и отрицательно заряженные частицы - анионы):

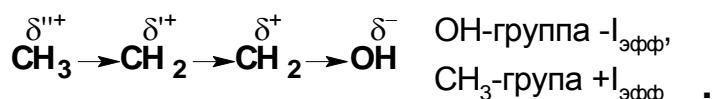


Электронные эффекты гидроксильной группы. Группа – OH проявляет отрицательный индуктивный эффект ( $-I_{\text{эфф}}$ ) по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как электроотрицательный заместитель.

Смещение электронного облака вдоль линии  $\sigma$ -связи за счет различия в значениях электроотрицательностей атомов называется *индуктивным эффектом*.

Индуктивный эффект изображают прямой стрелкой вдоль  $\sigma$ -связи, которая указывает направление смещения электронной плотности.

Заместители, притягивающие электроны к себе, проявляют *отрицательный индуктивный эффект* ( $-I_{\text{эфф}}$ ); заместители, отталкивающие электроны от себя, проявляют *положительный индуктивный эффект* ( $+I_{\text{эфф}}$ ):

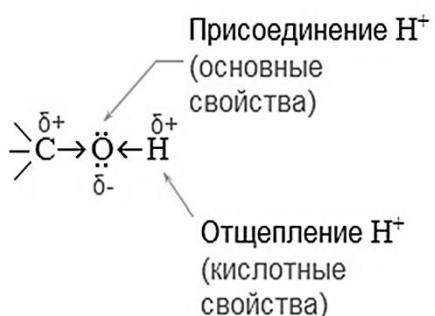


### 2.2.3. Химические свойства одноатомных спиртов

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием гидроксильной группы. Реакции с участием этой группы протекают либо с разрывом связи углерод-кислород, либо с разрывом связи кислород-водород.

#### Амфотерность спиртов

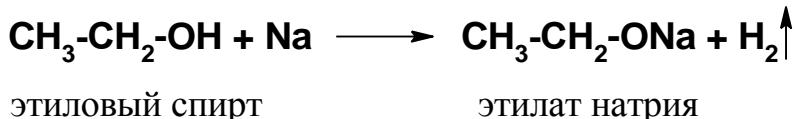
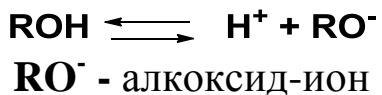
Спирты являются амфотерными соединениями, что определяется подвижностью водородного атома в О-Н группе (кислотность) и наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода (основность). При разрыве связи кислород-водород с отщеплением протона ( $\text{H}^+$ ) проявляются слабые *кислотные свойства*:



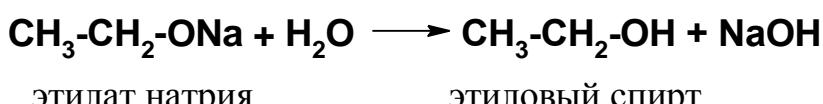
#### Кислотные свойства

Обладая кислотными свойствами спирты способны взаимодействовать со щелочными и щелочноземельными металлами с

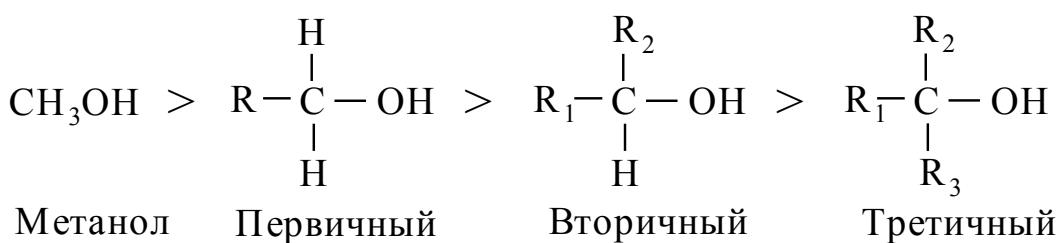
замещением атома водорода гидроксильной группы на катион металла. При этом выделяется водород и образуется *алкоголят*:



Алкоголяты под действием воды легко гидролизуются:

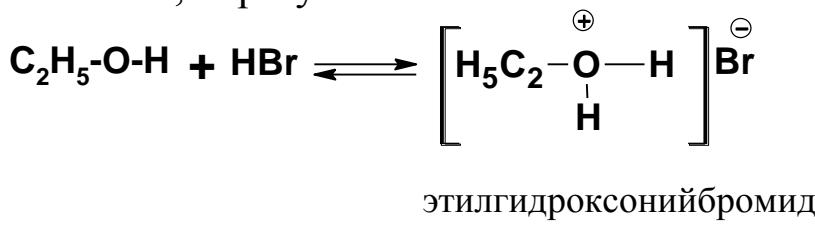


Кислотные свойства спиртов понижаются в ряду метиловый, первичный, вторичный, третичный, что обусловлено электронодонорными свойствами алкильных групп, понижающих стабильность аниона:



### **Основные свойства**

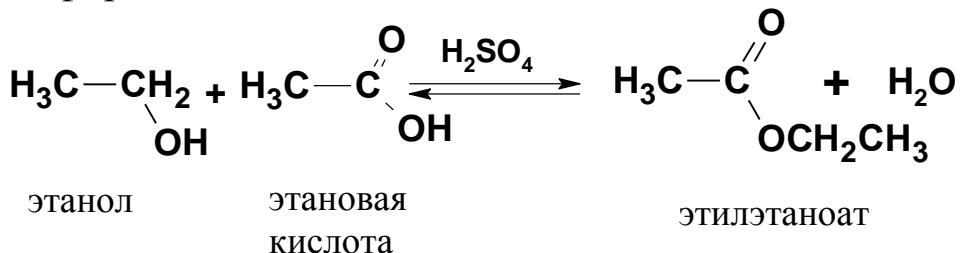
За счет неподеленной пары электронов на атоме кислорода спирты проявляют *основные свойства*, они реагируют на холода с сильными кислотами, образуя оксониевые соли:



Основность спиртов тем выше, чем выше электронная плотность на атоме кислорода за счет электронодонорных свойств алкильных групп. Основные свойства возрастают в ряду: метиловый, первичный, вторичный, третичный, что обусловлено электронодонорными свойствами алкильных групп.

## Образование эфиров

Реакция спирта с кислотами, приводящая к образованию сложного эфира, называется реакцией этерификации. Эта реакция обратима. Из-за низкой электрофильности углерода карбоксильной группы карбоновые кислоты, как правило, реагируют со спиртами медленно. При взаимодействии этанола с уксусной кислотой образуется сложный эфир – этилэтаноат:



Этерификацию можно существенно ускорить применением катализаторов – сильных кислот (серная кислота, хлористый водород). При этом следует помнить, что катализаторы повышают скорость реакции этерификации, но не сдвигают равновесие. Роль катализатора заключается в том, что протон, присоединяясь к кислороду карбонильной группы за счет его неподеленной пары электронов и образуя оксониевое соединение, усиливает смещение электронов к кислороду и увеличивает положительный заряд на углероде карбоксильной группы. Благодаря этому увеличивается скорость присоединения нуклеофила-спирта с образованием в равновесии промежуточных соединений, одно из которых теряет воду и превращается в сложный эфир, регенерируя при этом катализатор. Механизм реакции этерификации представлен на рис. 2.2.

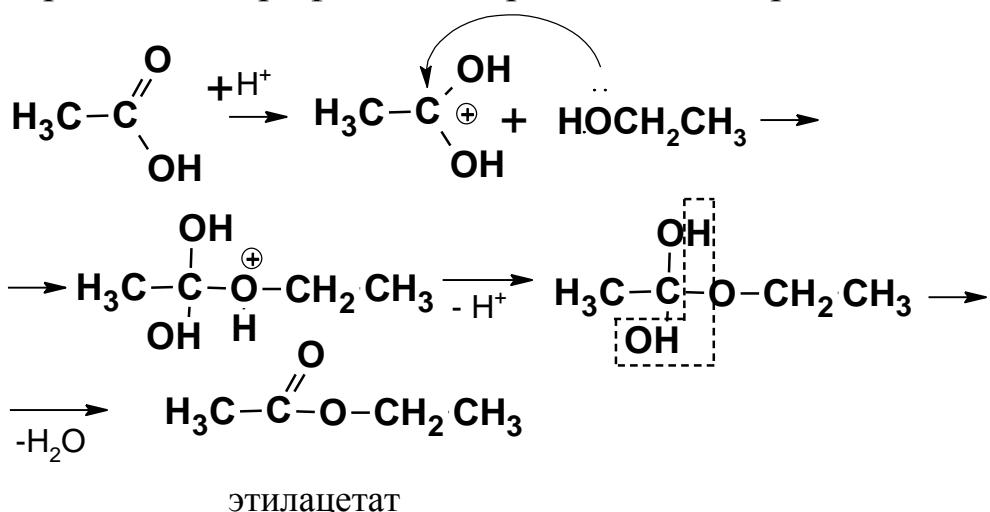
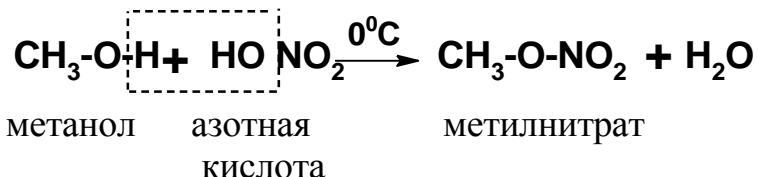
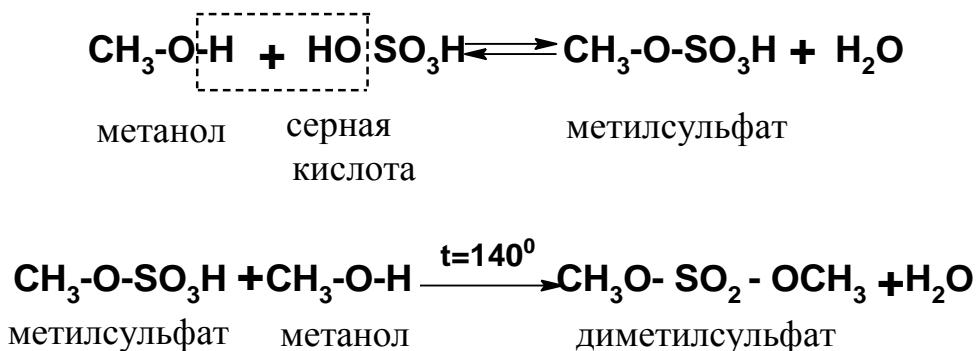


Рис. 2.2. Механизм реакции этерификации

Сложные эфиры могут образовываться в результате взаимодействия спиртов с минеральными одноосновными и многоосновными кислотами. Название сложного эфира строится по названию анионного остатка кислоты (нитрат, сульфат, ацетат и т.д.):

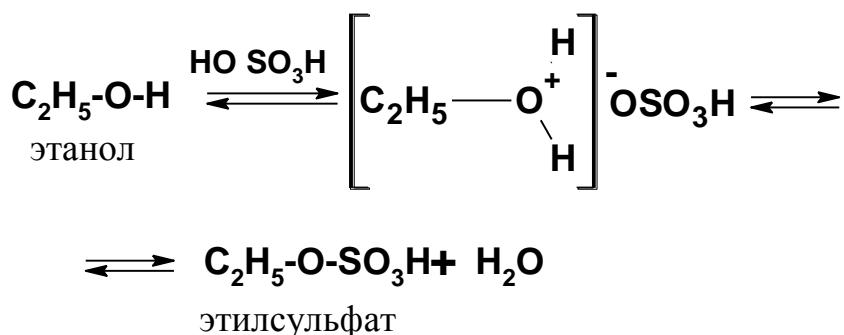


Многоосновные кислоты дают как кислые, так и средние эфиры. Этот метод непригоден для получения эфиров высших спиртов, особенно вторичных и третичных, которые под действием серной кислоты легко дают алкены:



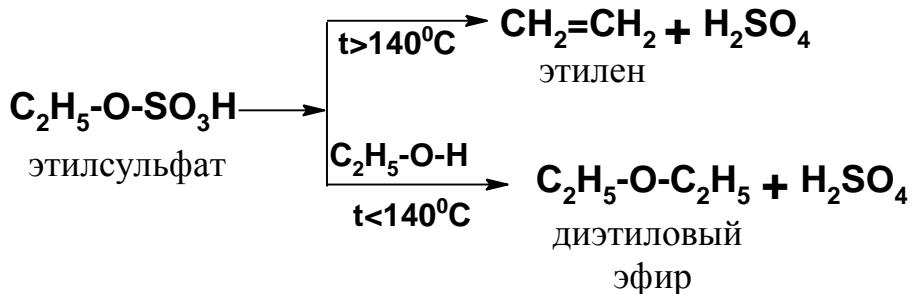
### Дегидратация

Реакция дегидратации протекает при действии на спирты водоотнимающими веществами (например, серной и фосфорной кислоты, оксида алюминия) при нагревании. Дегидратация этилового спирта проходит по схеме через образование этилсульфата:



Далее происходит отщепление молекулы серной кислоты, которое может протекать как внутримолекулярно, с образованием алкена, так и межмолекулярно, при этом образуется простой эфир.

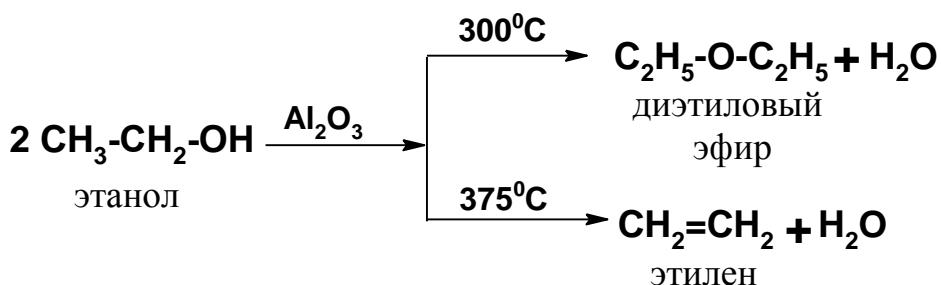
Межмолекулярная дегидратация спиртов осуществляется при пониженной температуре 130-140°C, внутримолекулярная при 160-180°C, при этом водород отщепляется в соответствии с правилом Зайцева, от соседнего менее гидрогенизированного (меньшее число водородов) атома углерода:



При получении диэтилового эфира в качестве промежуточного соединения образуется этилсульфат, который вступает в S<sub>N</sub>2 реакцию с молекулой спирта. Для реакции берут 9 частей спирта и 4 части серной кислоты, нагревают до 135-140°C, отгоняют диэтиловый эфир и воду, чтобы сделать невозможной обратную реакцию. По мере отгонки продуктов реакции добавляют все новые количества спирта.

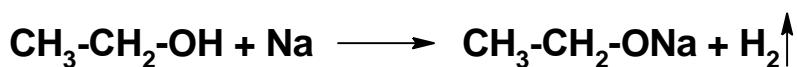
При получении высших эфиров из спиртов, например, дибутилового эфира, используют каталитические количества серной кислоты и отгоняют воду. Побочной реакцией является дегидратация спирта с образованием алкена.

Большинство первичных спиртов превращается в простые эфиры также в присутствии твердых катализаторов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



### Алкилирование спиртов

Спирты являются реагентами с незначительной нуклеофильностью, и скорость реакции с ними низка, поэтому, чтобы увеличить нуклеофильность атакующего агента, алкилируемое соединение превращают в алкоголят, который затем обрабатывают галоидным алкилом (реакция Вильямсона):



этиловый спирт

этилат натрия

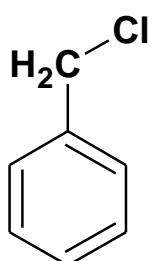


этилат натрия

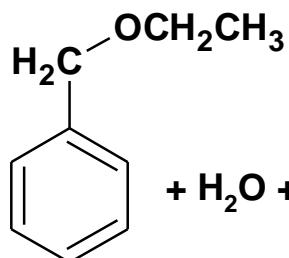
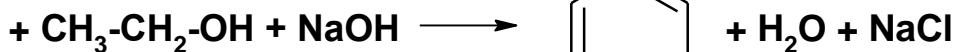
бромистый  
пропил

пропилэтиловый  
эфир

Активные аллил- и бензилгалогениды алкилируют спирты в присутствии щелочи благодаря тому, что в равновесии со спиртом находится алкоголят:



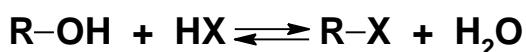
хлористый бензил



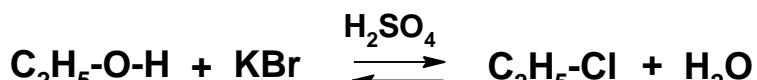
бензилэтиловый эфир

### Образование галогенпроизводных

Спирты реагируют с галогеноводородами с образованием галогенпроизводных и воды. Реакция спиртов с галогеноводородами является обратимой. Замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген, называется реакцией нуклеофильного замещения. Нуклеофил – частица, предоставляющая пару электронов на образование ковалентной связи, например хлор, бром. Третичные спирты вступают в реакцию легче, чем вторичные, а вторичные легче, чем первичные, причем, эти спирты реагируют по разным механизмам:



(X=Cl, Br, I)

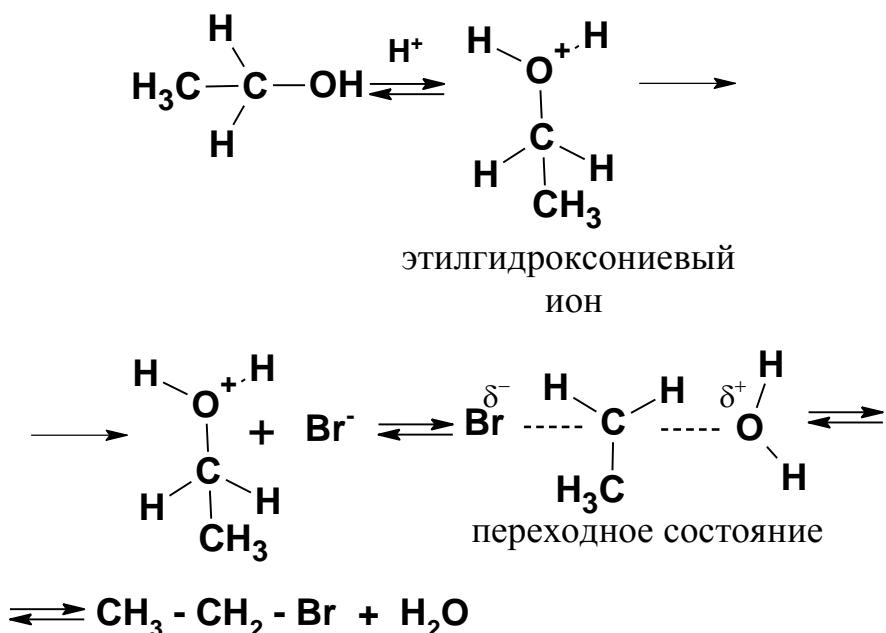


этанол

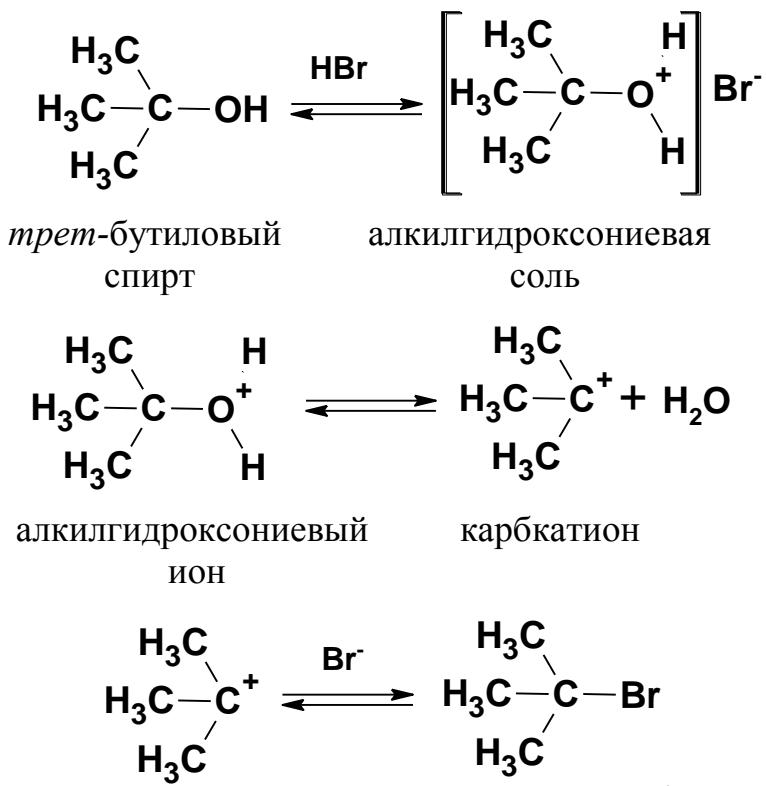
хлорэтан, хлористый  
этил

Для метанола и большинства пространственно незатрудненных спиртов реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Под действием нуклеофила происходит разрыв связи углерод-кислород и замещение гидроксильной группы. Гидроксил плохо уходящая группа. Обладает низкой поляризуемостью. Для повышения поляризуемости, соответственно, для более легкого разрыва связи углерод-кислород действуют кислотами, что приводит к образованию оксониевого иона и легкому отщеплению воды.

Поэтому, в отличие от реакций нуклеофильного замещения в галогеналканах, замещение гидроксигруппы проводят в присутствии кислотных катализаторов. Механизм включает следующие стадии: образование алкилгидроксониевого иона и замещение молекулы воды на атом брома:



По механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения реагируют все спирты, кроме метанола и большинства первичных спиртов. Третичные спирты активно реагируют с галогеноводородами уже при комнатной температуре с образованием галогеналканов. Механизм взаимодействия третичного спирта с бромоводородом включает следующие стадии: образование алкилгидроксониевой соли, образование карбкатиона и присоединение бромид-иона:



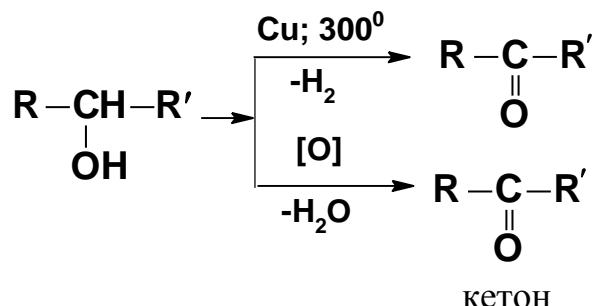
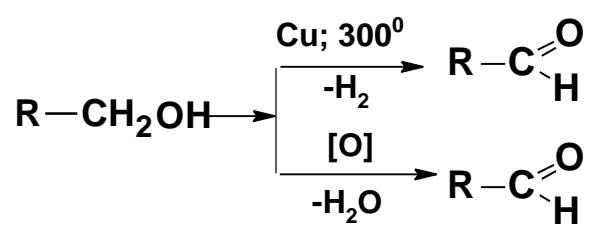
Для получения галогенпроизводных из спиртов более эффективно использование галогенидов фосфора и серы:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  (хлористый тионил):



Реакции протекают быстро, с высокими выходами, без побочных процессов.

### Окисление

В качестве окислителей спиртов могут быть использованы: хромовый ангидрид, хромовая кислота, бихромат калия, перманганат калия, двуокись марганца и т.д. Во всех случаях первичные спирты дают альдегиды и далее карбоновые кислоты, а вторичные – кетоны. Кроме того, при пропускании паров первичного или вторичного спирта над медным катализатором при температуре  $300^\circ\text{C}$  протекает реакция дегидрогенизации (дегидрирования) спиртов. В этом случае также из первичных спиртов получаются альдегиды, а из вторичных – кетоны:

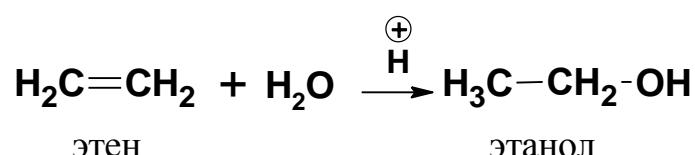


Третичные спирты окисляются трудно, при этом происходит разрыв углерод-углеродных связей и образуется смесь кислот и кетонов.

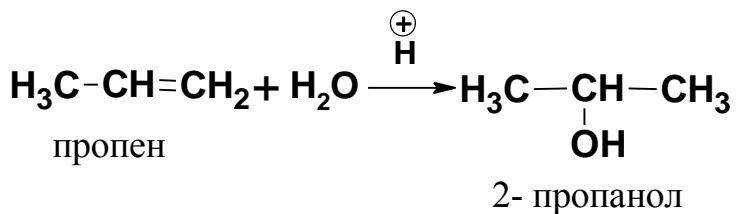
#### 2.2.4. Способы получения

##### Реакция гидратации алканов

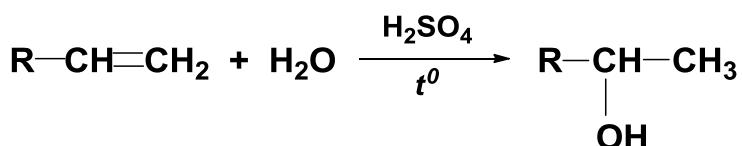
Гидратация алканов – присоединение воды по кратным связям. Гидратация алканов протекает в присутствии кислот (серной или фосфорной) при повышенной температуре. Этим способом в промышленности получают этанол для технических целей:



Очевидно, что таким способом нельзя получить метанол, так как нет соответствующего ему алкена. Таким же способом получают 2-пропанол, изопропиловый спирт:



Реакция идет в соответствии с правилом Марковникова: при взаимодействии галогенводородов или воды с несимметричными алкенами водород присоединяется к атому углерода двойной связи, содержащему большее число атомов водорода. Остальные алкены в результате гидратации будут давать вторичные или третичные спирты:



### Щелочной гидролиз галогеналканов

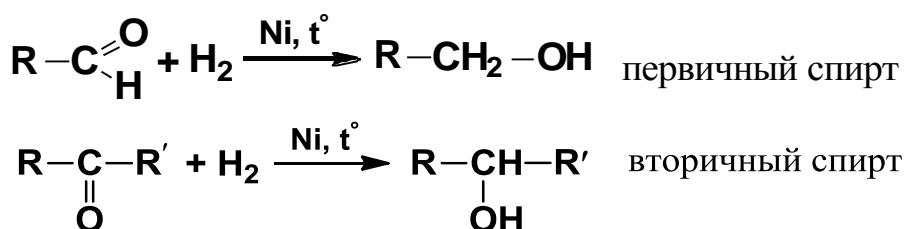
Данную реакцию обычно проводят в присутствии щелочи (щелочной гидролиз):



Гидролиз галогеналканов является реакцией нуклеофильного замещения и может протекать по мономолекулярному ( $S_N1$ ) и бимолекулярному ( $S_N2$ ) механизмам. Данные механизмы подробно рассматривались в разделе 1 «Галогенпроизводные углеводородов».

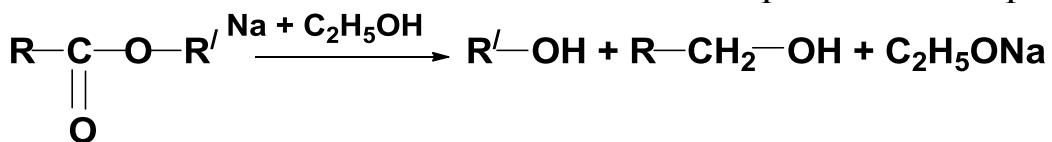
### Восстановление карбонильных соединений

Следующий способ получения спиртов, который также можно отнести к лабораторным способам получения, – это восстановление карбонильных соединений. Восстановление альдегидов и кетонов происходит с участием водорода под действием катализаторов – Pt, Ni или других восстановителей. При этом из альдегидов получаются первичные спирты, а из кетонов – вторичные:



## Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот

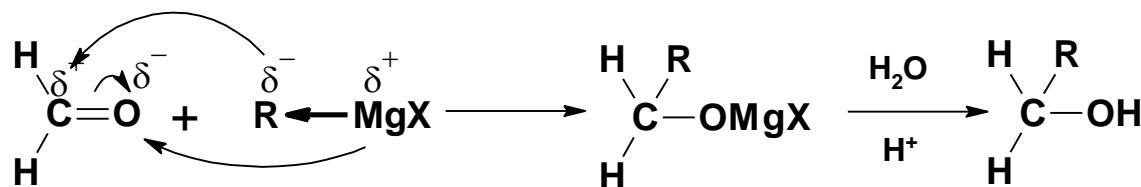
Сложные эфиры восстанавливаются с разрывом связи между карбонильным атомом углерода и кислородом алcoxигруппы. При этом ацильный остаток восстанавливается до первичного спирта:



Широко известен метод Буво-Блана – восстановление сложных эфиров карбоновых кислот действием натрия в кипящем спирте. Этот способ дает особенно хорошие результаты при восстановлении эфиров алифатических кислот.

## Присоединение к альдегидам и кетонам металлоорганических соединений

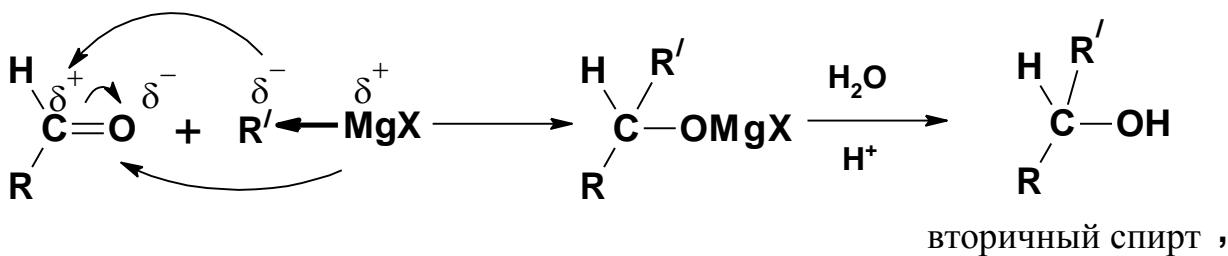
Присоединение металлоорганических соединений – реактива Гриньяра (магний-, литий-, цинк-, натрийорганических соединений) к альдегидам и кетонам. При присоединении реактива Гриньяра к формальдегиду происходит образование первичных спиртов:



формальдегид

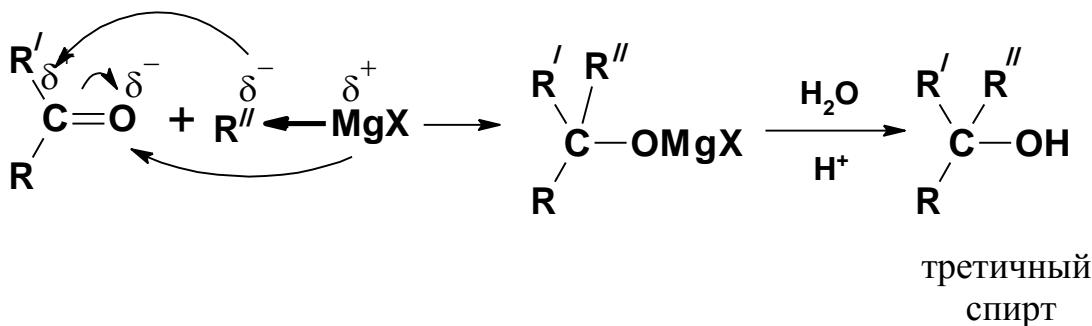
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  первичный спирт ,

к другим альдегидам приводит к образованию вторичных спиртов:



вторичный спирт ,

а при присоединении к кетонам образуются третичные спирты:

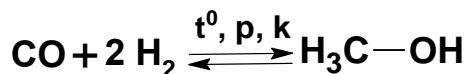


Подобно двойной углерод-углеродной связи карбонильная группа не насыщена и вступает в реакции присоединения. Поскольку электроны двойной углерод-кислородной связи смещены в сторону электроотрицательного атома кислорода, а связь углерод-магний в реактиве Гриньяра сильно полярна, причем углерод является отрицательным относительно электроположительного магния, не удивительно, что в результате присоединения к карбонильному соединению органическая группа образует связь с углеродом, а магний с кислородом. Продукт представляет собой магниевую соль слабокислого спирта и легко превращается в спирт при прибавлении более сильной кислоты – воды.

Для метанола и этанола существуют отдельные способы получения. Производство метанола и этанола в промышленности имеет огромное значение, так как метиловый и этиловый спирты являются исходными веществами в получении других органических соединений.

### Получение метанола из синтез-газа

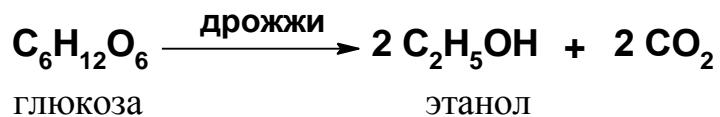
Для производства метанола используется синтез газ – смесь угарного газа и водорода:



Синтез-газ для получения метанола получают в трубчатых печах паровой конверсией углеводородов при давлении от полутора до двух мега паскаль и в шахтных реакторах парокислородной конверсией углеводородов при давлении до семи с половиной мега паскаль. Иногда эти процессы совмещают, проводя процесс конверсии в две ступени при давлении до четырех мега паскаль.

## **Получение этанола брожением**

Самым древним и самым естественным способом получения этилового спирта было и остается ферментативное брожение органических продуктов, содержащих углеводы:



Брожению подвергается в основном глюкоза. Глюкоза известна человеку с древних времён, поскольку она кристаллизуется из мёда. Однако в чистом виде её выделили гораздо позже: немецкий химик Andreas Marggraf получил её в 1747 году из виноградного сока. Благодаря этим экспериментам за глюкозой закрепилось название виноградного сахара.

Под действием ферментов, дрожжей и бактерий в теплой среде происходит химическая реакция, в результате которой и выделяется этанол. Ферментативное брожение, т.е. распад молекул на осколки под действием различных ферментов. Структурная формула глюкозы довольно сложная, поэтому при записи ограничимся молекулярной формулой.

### **2.2.5. Применение**

Наибольшее значение для народного хозяйства имеют метиловый и этиловый спирты, которые применяются в основном органическом синтезе в качестве алкилирующих средств и растворителей. Метанол расходуется в производстве муравьиной кислоты, а также в значительных количествах для получения формальдегида, применяемого для получения фенолформальдегидных смол. В последнее время метанол рассматривают как перспективное моторное топливо. Большие объемы метанола используют при добыче и транспорте природного газа. Метанол – наиболее токсичное соединение среди всех спиртов, смертельная доза при приеме внутрь – 30-100 миллилитров.

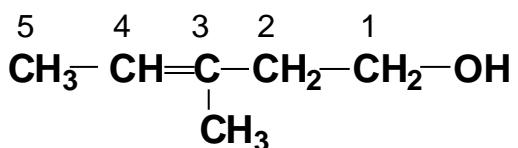
Этанол используют в производстве дивинила, этилацетата, целлозользов и других органических веществ. Этанол – важное сырье пищевой промышленности.

## 2.3. Непредельные одноатомные спирты

Непредельные одноатомные спирты могут содержать двойную связь (алкенолы) или тройную связь (алкинолы).

### 2.3.1. Номенклатура

По систематической номенклатуре ненасыщенные спирты называются как производные соответствующего непредельного углеводорода с добавкой суффикса –ол и указанием его локанта. При этом предпочтение отдают гидроксилу. Например, при нумерации атомов углерода родоначальной структуры предпочтение отдается гидроксилу:



3-метил-3-пентен-1-ол

Важнейшие представители непредельных одноатомных спиртов представлены в таблице 2.2.

*Таблица 2.2*

### Представители непредельных одноатомных спиртов

Формула	Название		
	Радикально-функциональная номенклатура	Рациональная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$	виниловый спирт		этенол
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	аллиловый спирт	винилкарбинол	2-пропен-1-ол

*Окончание табл. 2.2*

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$		аллилкарбинол	3-бутен-1-ол
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	пропаргиловый спирт	этинилкарбинол	2-пропин-1-ол

### 2.3.2. Строение

Непредельные спирты – енолы; их отличительной чертой является неустойчивость (рис. 2.3). В момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом  $\pi$ -связь между атомами углерода разрывается, и образуется  $\sigma$ -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи  $\text{C} = \text{O}$  по сравнению с двойной связью  $\text{C} = \text{C}$ :

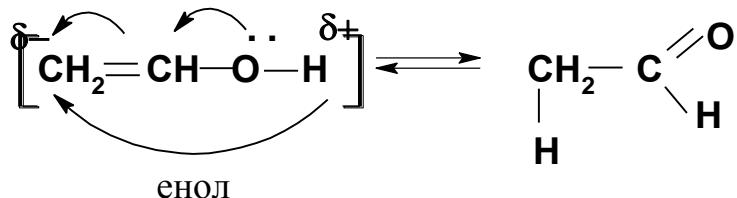


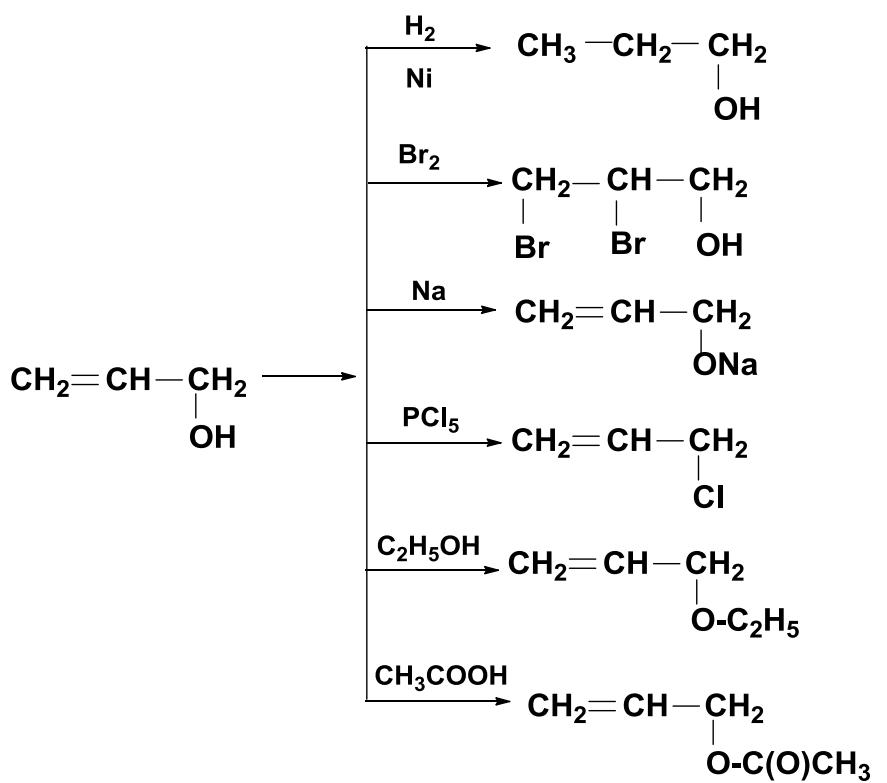
Рис.2.3. Кето-енольная таутомерия

В обычном случае кетонная форма устойчивее енольной примерно на 15 ккал/моль, т.е. кетонная форма энергетически более выгодна.

*Кето-енольная таутомерия* – это миграция протона от атома кислорода гидроксильной группы к соседнему атому углерода, образующему двойную связь.

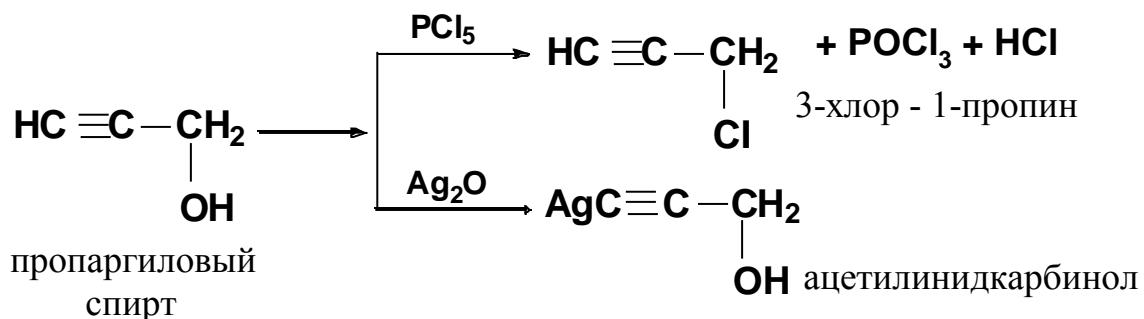
### 2.3.3. Химические свойства

Химические свойства алкенолов и алкинов определяются наличием гидроксильной группы и двойных или тройных связей:



Реакции могут протекать как по двойной связи: реакции присоединения (например, бромирования), так и по гидроксильной группе (например, реакция этерификации). Для этих соединений характерны обычные свойства предельных одноатомных спиртов.

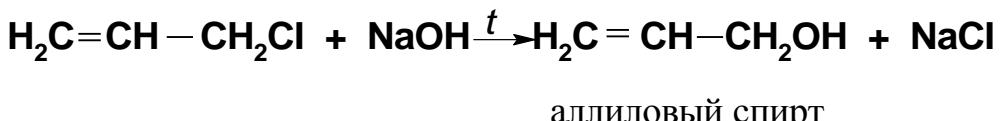
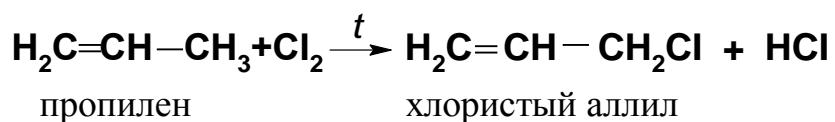
Непредельные спирты, содержащие тройную связь, обладают свойствами ацетилена и спирта:



Если на пропаргиловый спирт подействовать оксидом серебра, произойдет замещение водорода на металл, при этом образуются соли, называемые ацетилинидами, в нашем случае ацетилинидкарбинол. Данная реакция характерна для алкинов с концевой тройной связью, так как они проявляют слабые кислотные свойства. При взаимодействии пропаргилового спирта с пентахлоридом фосфора, происходит замещение гидроксильной группы на галоген.

### ***2.3.4. Способы получения***

Для получения алкенолов и алкинолов применяются такие же подходы, как для получения алканолов – предельных одноатомных спиртов:



Чтобы получить аллиловый спирт, сначала пропен галогенируется по механизму радикального замещения. Реакция протекает с замещением водорода в аллильном положении. Полученный хлористый аллил подвергается гидролизу.

Технический пропаргиловый спирт получается действием ацетилена на формальдегид в присутствии катализаторов, содержащих ацетиленид меди:

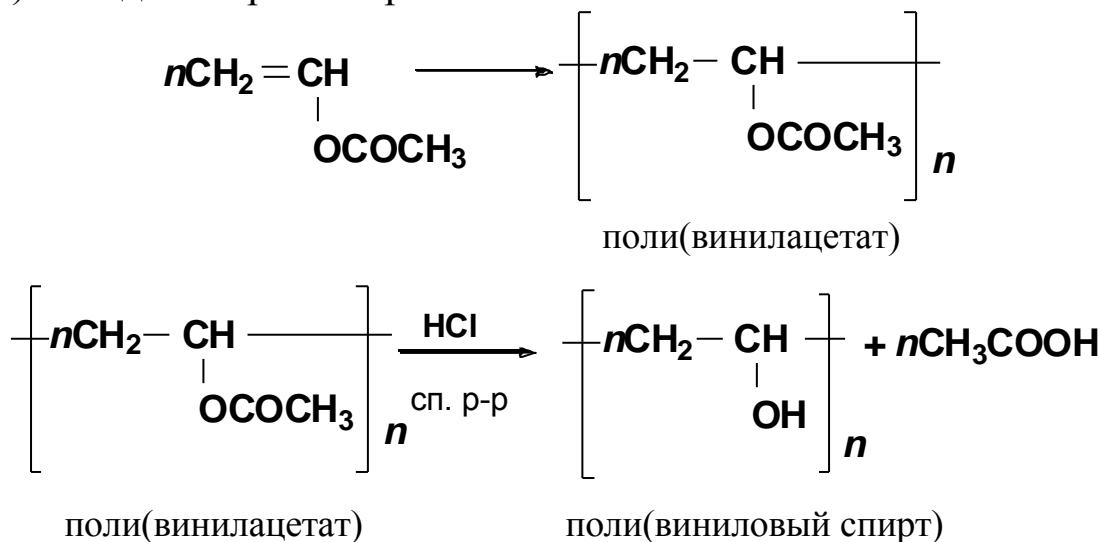


### ***2.3.5. Применение***

Несмотря на неустойчивость виниловых спиртов, их эфиры вполне устойчивые вещества, находят большое применение в технике – в производстве пластмасс, синтетических волокон, в медицине, пищевой промышленности.

Поли(винилацетат) при омылении превращается в поливиниловый спирт – устойчивый (в отличие от винилового

спирта) полимерный продукт. Поли(винилацетат) и поливиниловый спирт) находят широкое применение:



Например, на основе поливинилового спирта получают синтетическое волокно винол. Жидкие низкомолекулярные продукты полимеризации винилацетата или растворы поливинилацетата в органических растворителях, а также его водные дисперсии используют в качестве клеев (клей ПВА), обладающих высокой адгезией.

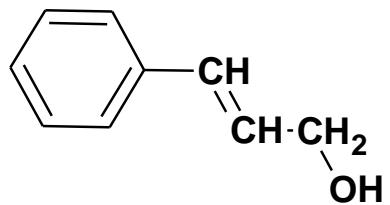
## 2.4. Ароматические спирты

Ароматические спирты – это вещества, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным кольцом не напрямую, а через атомы углерода.

### 2.4.1. Номенклатура

Систематическое название ароматических спиртов строится так: выбирается родоначальная структура, в которой находится гидроксильная группа, а бензольное ядро упоминается как радикал «фенил». Например, бензиловый спирт в систематической

номенклатуре: «фенилметанол», однако гораздо чаще его называют по радикально-функциональной номенклатуре, используя название его углеводородной части бензил, как радикал.



Важнейшие представители ароматических одноатомных спиртов представлены в таблице 2.3.

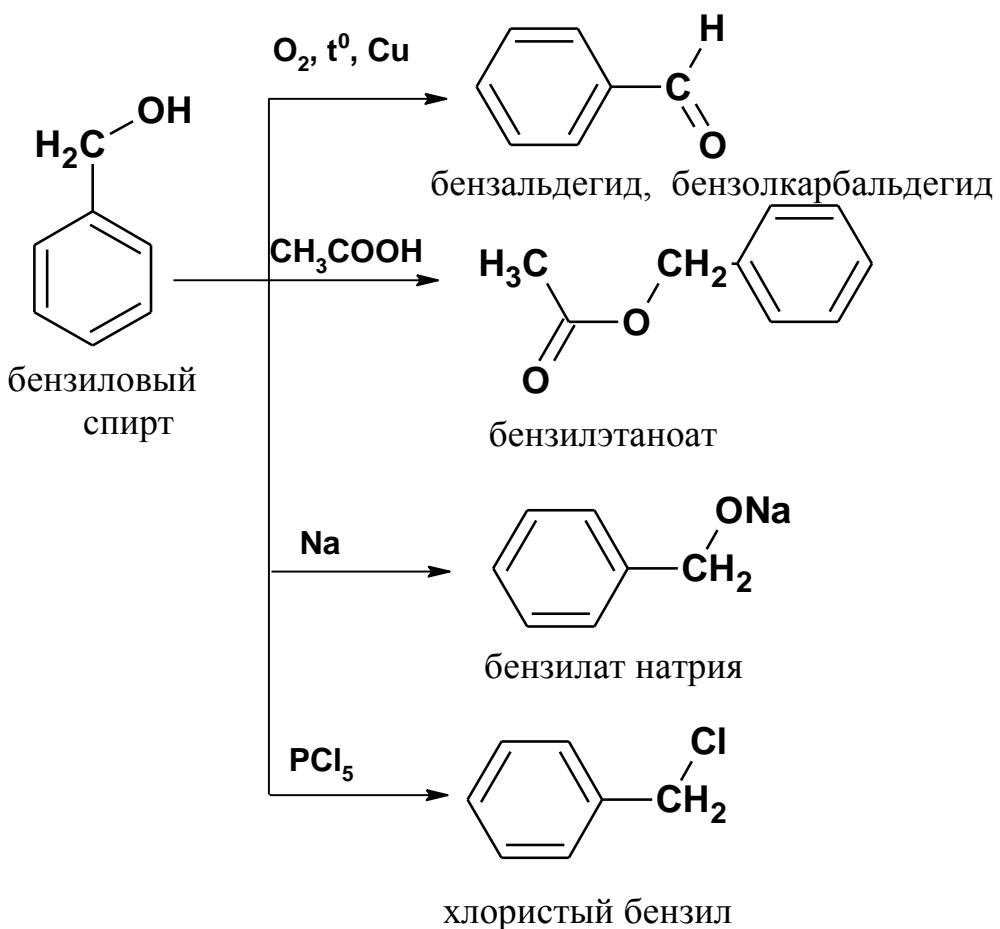
*Таблица 2.3.*

### Представители ароматических спиртов

Формула	Название		
	Радикально функциональная номенклатура	Рациональная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
	бензиловый спирт фенилметиловый спирт	фенилкарбинол	фенилметанол
	2-фенилэтиловый спирт	бензилкарбинол	2-фенил-1-этанол
	метилфенилметиловый спирт	метилфенилкарбинол	1-фенил-1-этанол

#### 2.4.2. Химические свойства

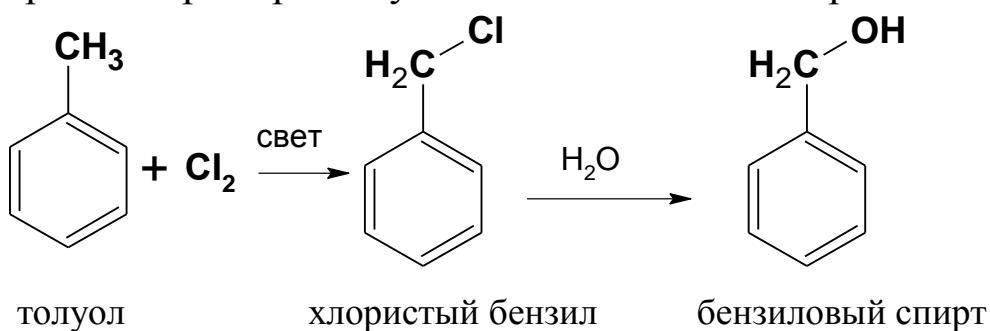
По своим химическим свойствам арилалканолы напоминают алканолы. Реакции по гидроксильной группе на примере бензилового спирта:



В результате окисления бензилового спирта образуется бензальдегид. Если бензиловый спирт ввести в реакцию этерификации с уксусной кислотой, получится сложный эфир бензилэтаноат.

#### 2.4.3. Способы получения

Способы получения ароматических одноатомных спиртов рассмотрим на примере получения бензилового спирта из толуола:



Сначала толуол галогенируется по механизму радикального замещения. Реакция протекает с замещением водорода у  $\alpha$ -углеродного атома в боковой цепи. Полученный хлористый бензил подвергается гидролизу.

#### **2.4.4. Применение**

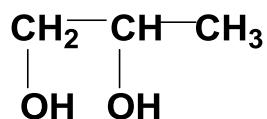
Ароматические спирты и их производные широко распространены в растительном мире, они имеют приятный запах и поэтому применяются в парфюмерной промышленности. Бензиловый спирт также применяется для обеззараживания масляных растворов препаратов для внутримышечного введения в фармакологии.

### **2.5. Многоатомные спирты**

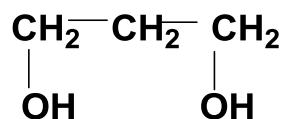
Многоатомные спирты – это органические соединения, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп.

#### **2.5.1. Номенклатура**

Для многоатомных спиртов перед суффиксом -ол указывается число гидроксильных групп (-диол, -триол, -тетраол и т.д.), например:



1,2-пропандиол



1,3-пропандиол.

Важнейшие представители многоатомных спиртов содержат от двух до шести гидроксильных групп, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

## Представители многоатомных спиртов

Формула	Название	
	Тривиальная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \qquad   \\ \text{HO} \qquad \text{OH} \end{array}$	этиленгликоль	1,2-этандиол
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad   \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OH} \qquad \text{OH} \end{array}$	глицерин	1,2,3-пропантриол
$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{HC} & -\text{CH} & -\text{CH}_2 \\   &   &   &   &   &   \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	ксилит	1,2,3,4,5-пентанпентаол
$\begin{array}{ccccccccc} \text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{HC} & -\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH}_2 \\   &   &   &   &   &   &   \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	сорбит	1,2,3,4,5,6-гексангексаол

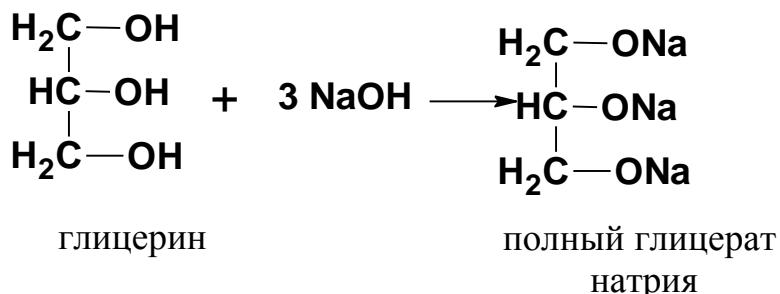
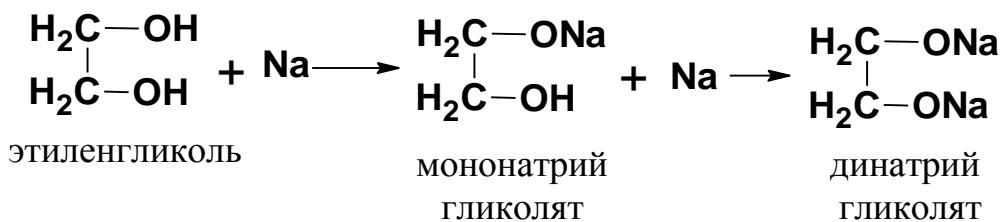
Двухатомные спирты (гликоли) или алкандиолы, содержащие две гидроксильные группы в своей молекуле, трехатомные спирты (алкантриолы) – три гидроксильные группы. Четырех-, пяти- и шестиатомные спирты (эритриты, пентиты и гекситы) содержат 4, 5 и 6 OH-групп, соответственно.

### 2.5.2. Химические свойства

Химические свойства многоатомных спиртов сходны со свойствами одноатомных спиртов.

#### Кислотные свойства

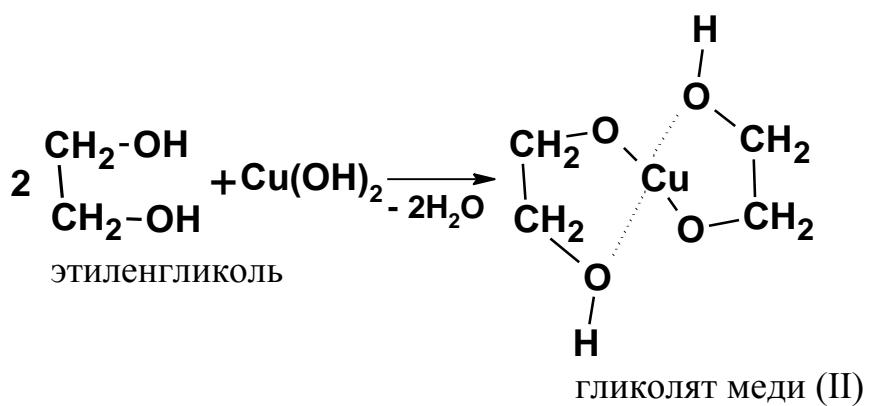
Наличие в молекулах многоатомных спиртов нескольких гидроксильных групп при соседних атомах углерода (*виц*-диолы) увеличивает их кислотность вследствие взаимного влияния этих групп (-I<sub>эфф</sub> одной гидроксильной-группы по отношению к другой). Поэтому разрыв связи O-H происходит легче, чем в одноатомных спиртах и они могут вступать в реакции с щелочами и с гидроксидами тяжелых металлов, образуя соли:

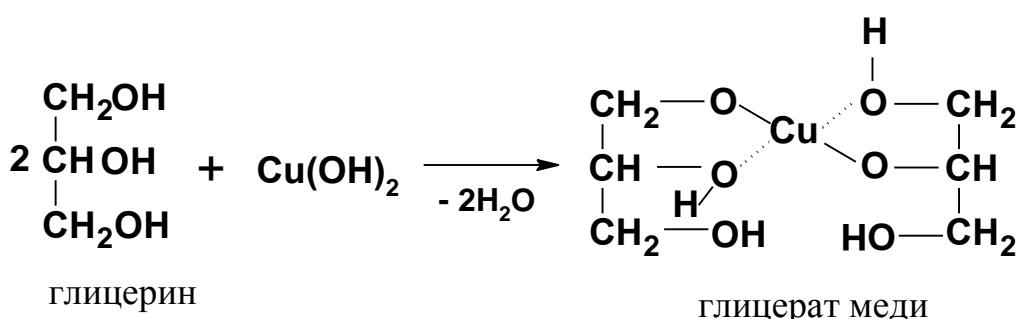


Многоатомные спирты с не соседними гидроксильными группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не передается влияние  $-I_{\text{эфф}}$  удаленных гидроксигрупп).

При взаимодействии этиленгликоля и глицерина с натрием и гидроксидом натрия образуются неполные (мононатрий) и полные (динаатрий) гликоляты и глицераты.

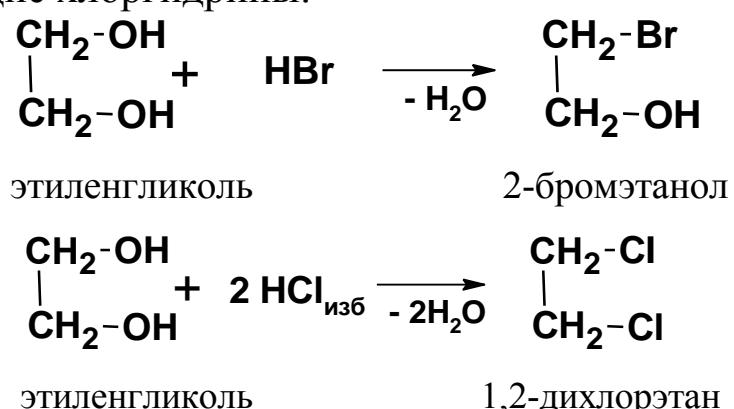
Гликоли и глицерин могут реагировать с гидроокисями тяжелых металлов с образованием комплексных соединений. При взаимодействии этиленгликоля и глицерина с гидроксидом меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  образуются окрашенные координационные соединения это качественная реакция на многоатомные спирты. В результате реакции образуется раствор гликолята или глицерата меди, окрашенный в синий цвет:





### Образование галогенпроизводных

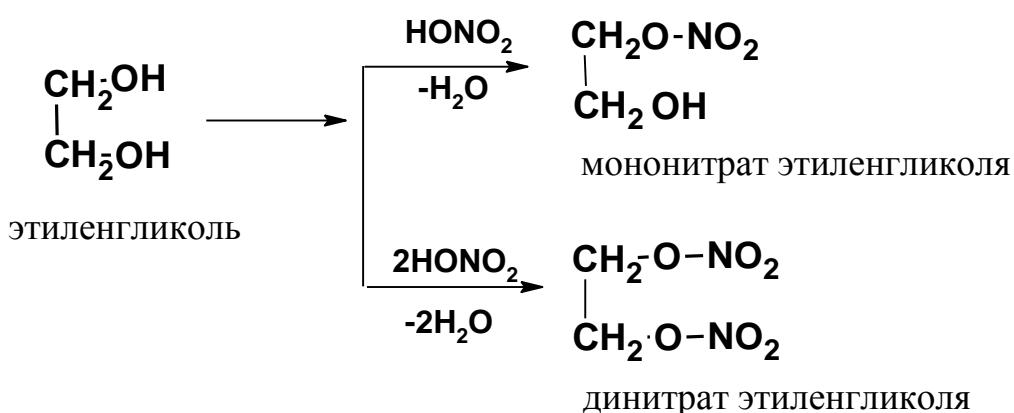
При взаимодействии с галогеноводородами образуются соответствующие хлоргидрины:



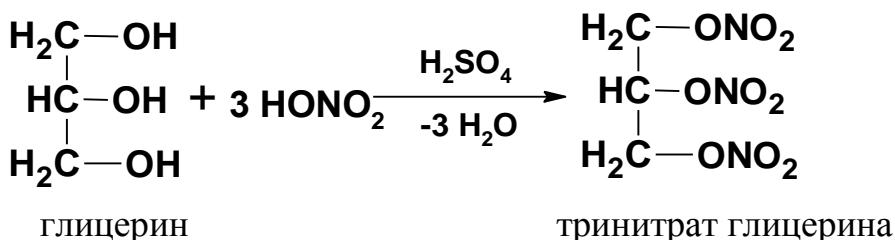
Замещение второй гидроксильной группы этиленгликоля происходит труднее под действием пятихлористого фосфора или хлористого тионила – замещение происходит легче.

### Образование эфиров

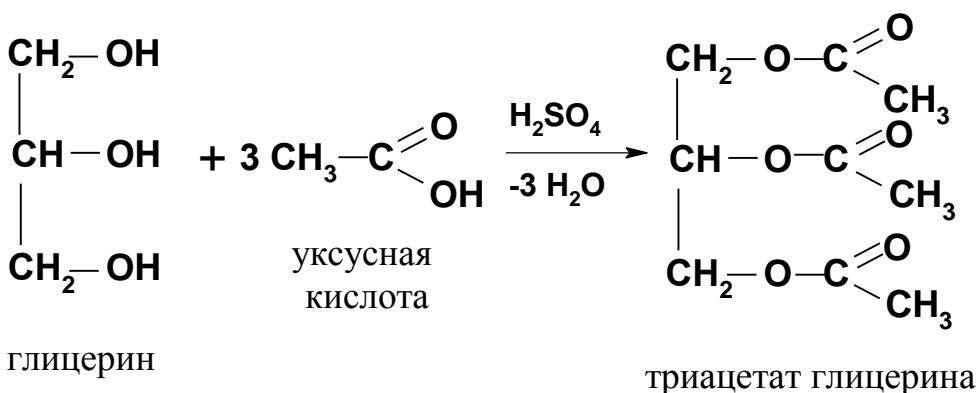
С минеральными и органическими кислотами гликоли и глицерин образуют сложные эфиры. В образовании сложноэфирной системы могут участвовать одна или несколько гидроксильных групп, при этом образуются полные и неполные эфиры:



Данные соединения являются взрывчатыми веществами; на основании тринитрата глицерина изготавливают динамит и порох. Тринитрат глицерина, кроме этого, используют в медицине в качестве лечебного препарата:

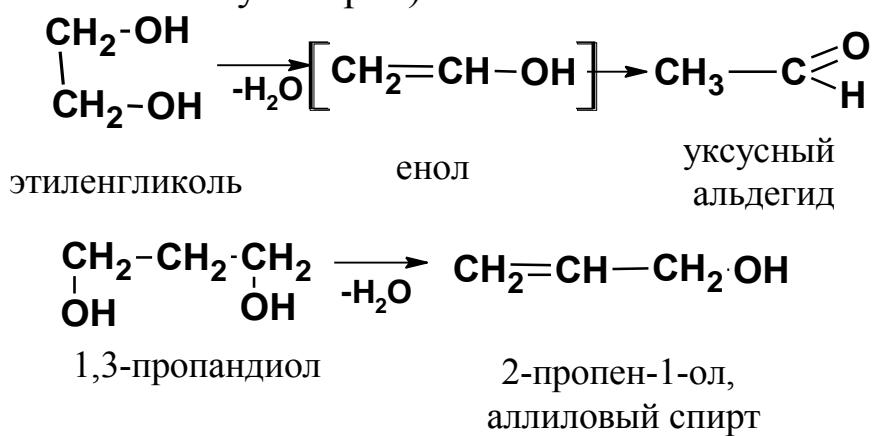


Для глицерина важнейшим свойством является его способность образовывать с карбоновыми кислотами полные сложные эфиры:

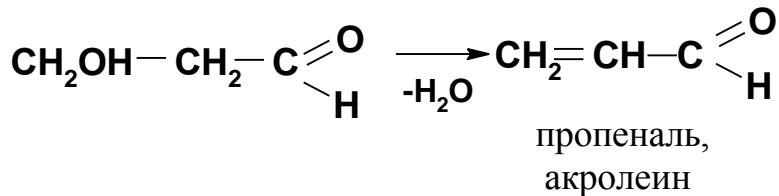
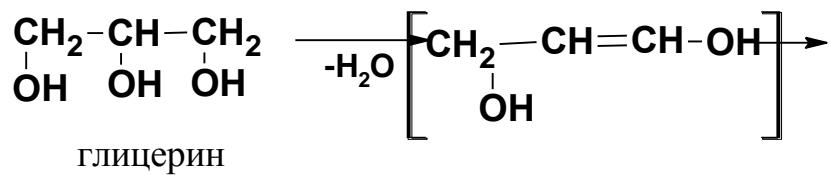


### Дегидратация

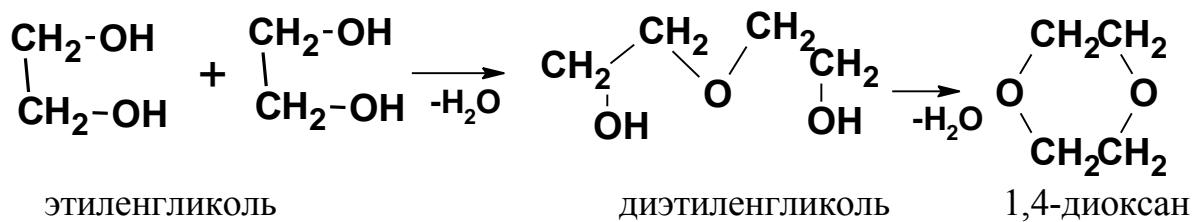
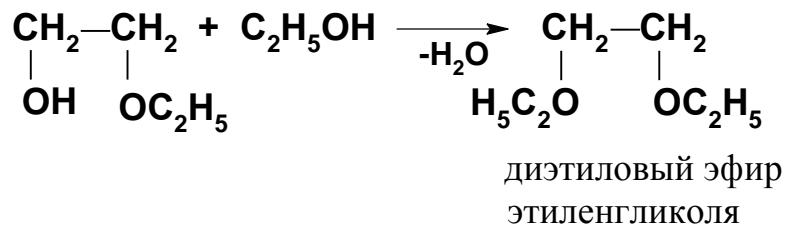
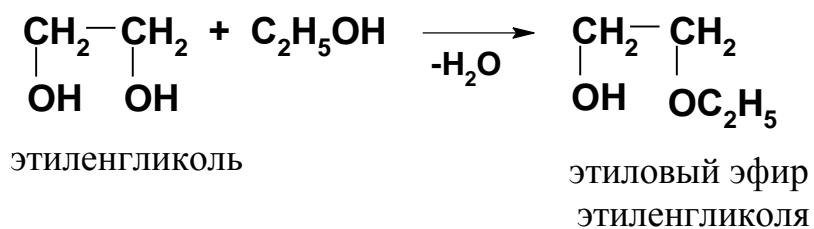
Отщепление воды от гликолов может иметь внутримолекулярный и межмолекулярный характер. При внутримолекулярной дегидратации этиленгликоля получается соединение, имеющее две таутомерные формы (кето-енольная таутомерия):



При дегидратации глицерина образуется простейший непредельный альдегид пропеналь – акролеин:



Межмолекулярная дегидратация диолов приводит к образованию ациклических и циклических эфиров. Например, из этиленгликоля в результате межмолекулярной дегидратации можно получить диэтиловый эфир и 1,4-диоксан:



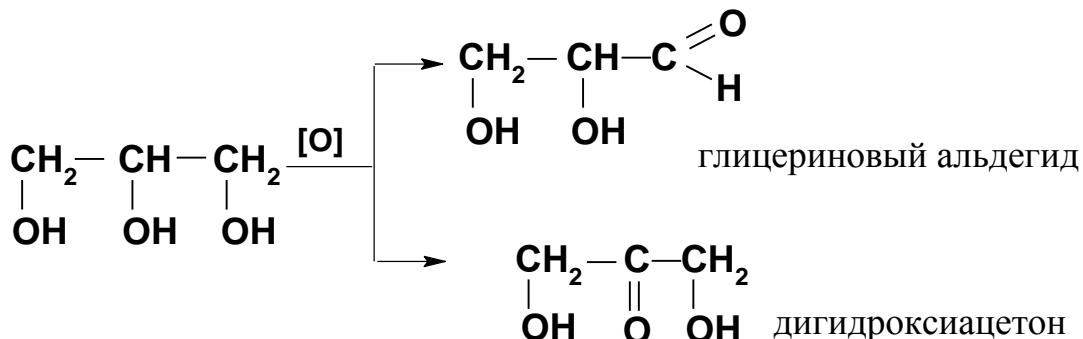
## Окисление

Окисление многоатомных спиртов приводит к образованию альдегидов или кетонов.

При окислении этиленгликоля вначале получается гликолевый альдегид, далее глиоксаль, который при дальнейшем окислении переходит в дикарбоновую кислоту – щавелевую:



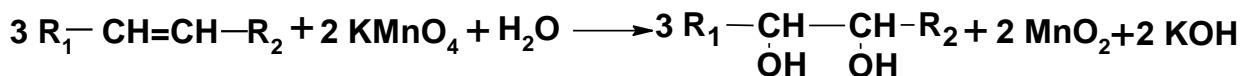
При мягком окислении глицерина образуются глицериновый альдегид и диоксиацетон:



### 2.5.3. Способы получения

#### Реакция окисления алканов

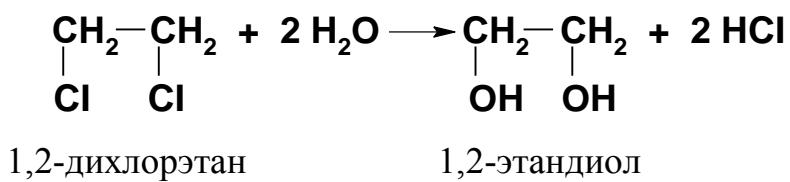
Реакция окисление алканов по Вагнеру:



Под действием холодного разбавленного пятипроцентного раствора перманганата калия (реакция Вагнера) из олефинов образуются вицинальные диолы.

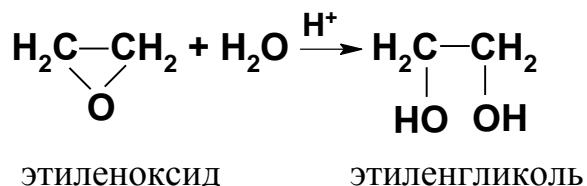
#### Гидролиз дигалогеналканов

Этиленгликоль можно получить гидролизом дигалогенпроизводных углеводородов, в частности 1,2-дихлорэтана:



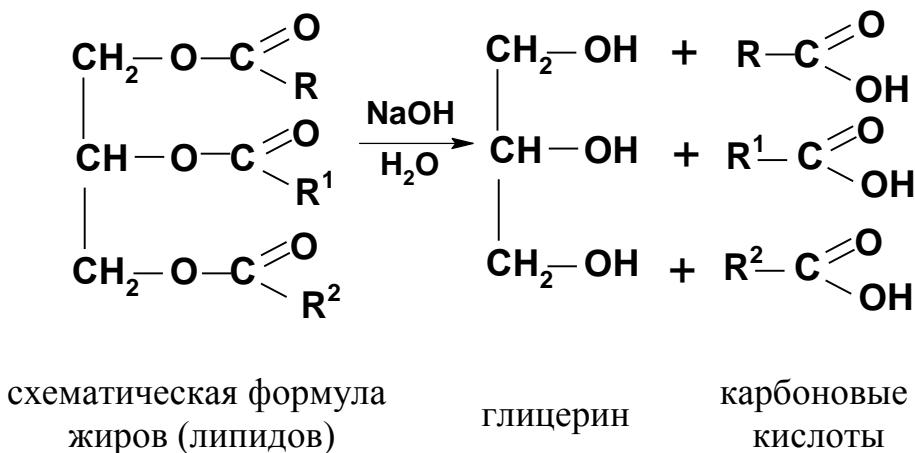
### Гидролиз эпоксидов

В результате гидролиза оксида этилена образуется этиленгликоль:



### Омыление жиров

Получение глицерина щелочным гидролизом сложных эфиров высших жирных кислот - омыление жиров.



Эфиры могут отличаться друг от друга природой кислотного остатка и их взаимным расположением в молекуле жира. Жиры входят в состав клеточных мембран организма, защищающих клетку от внешних воздействий, и накапливаются в виде свободных отложений. В качестве кислот в зависимости от вида жиров выступают предельные одноосновные кислоты – стеариновая, пальмитиновая, масляная и др.

#### **2.5.4. Применение**

Применение многоатомных спиртов рассмотрим на примере наиболее важных – этиленгликоле, сорбите и глицерине.

Этиленгликоль используется в качестве сырья в органическом синтезе, а также для производства лавсана и антифризов.

Сorbit (сорбитол) используется в производстве аскорбиновой кислоты, часто применяется как заменитель сахара для больных диабетом и людей, страдающих от ожирения.

Глицерин широко используется в парфюмерной, пищевой, фармацевтической, текстильной промышленности при отделке кож и тканей. Наиболее важной областью применения глицерина является производство нитроглицерина.

#### **2.6. Вопросы для самоконтроля по теме «Спирты»**

1. Какие соединения называют спиртами?
2. Как можно классифицировать спирты?
3. Какие виды изомерии характерны для спиртов?
4. Какими свойствами обладают спирты?
5. По какому механизму протекает реакция замещения гидроксильной группы в одноатомных спиртах?
6. Какой метод используют для производства метанола?
7. Древний способ получения этанола?
8. Какие виды нуклеофильного замещения при щелочном гидролизе?
9. Почему у спиртов аномально высокие температуры кипения?
10. Гидратацией какого класса соединений получают спирты?
11. Какие соединения называют непредельными спиртами?
12. Чем определяются химические свойства непредельных спиртов?
13. Какие представители ароматических спиртов вам известны?
14. Какое применение имеет глицерин?
15. Какой качественной реакцией можно отличить

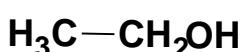
многоатомные спирты?

## 2.7. Задачи с решениями по теме «Спирты»

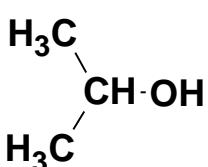
**Задача 1.** Напишите структурные формулы, укажите *первичные, вторичные, третичные* спирты: а) пропенол; б) пропинол; в) этанол; г) 2-метил-2-пропанол; д) фенилметанол; е) изопропиловый.

**Решение.** а)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$  пропенол, б)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$  пропинол, в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$  этанол, г)  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_3$  2-метил-2-пропанол, д)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$  фенилметанол; е)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  изопропиловый спирт.

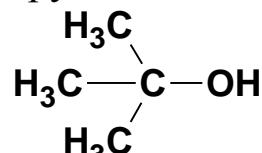
Спирты классифицируются в зависимости от типа атома углерода, с которым связана гидроксильная (функциональная) группа OH:



первичный



вторичный



третичный

Четвертичных спиртов не бывает.

Итак, к первичным спиртам относятся: пропенол пропинол, этанол, фенилметанол; ко вторичным спиртам относится изопропиловый спирт; к третичным 2-метил-2-пропанол.

**Задача 2.** Приведите структурные формулы одноатомных спиртов с атомами углерода  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  и назовите их по радикально-функциональной и систематической номенклатурам.

**Решение.** Для начала нужно построить брутто-формулы одноатомных спиртов, подчиняющихся общей формуле  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ . Так как это первые представители гомологического ряда предельных одноатомных спиртов, то получаются следующие структурные формулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Далее нужно вспомнить изомерию спиртов и построить изомеры и назвать их. *Изомеры* – это соединения, имеющие одинаковую брутто формулу, но разное химическое строение. В ряду спиртов проявляются различные виды изомерии:

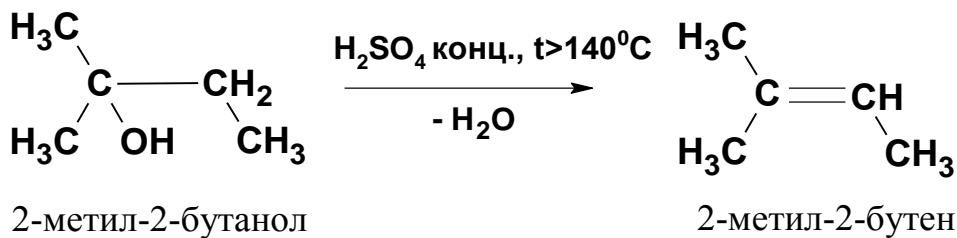
- изомерия положения OH-группы - начиная со спирта, в состав которого входит три и более атомов углерода, например, 1-пропанол и 2-пропанол;
- структурные изомеры отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Такой вид структурной изомерии называется *изомерией углеродного скелета и начинается со спирта*, в состав которого входит четыре и более атомов углерода.

Полученные изомеры называем по двум видам номенклатуры по радикально-функциональной и систематической. Вот что получается:

- метанол (метиловый спирт); – этанол (этиловый спирт); – 1-пропанол (пропиловый спирт); – 2-пропанол (*изопропиловый спирт*);
- 1-бутанол (бутиловый спирт); – 2-бутанол (*вторичный-бутиловый спирт*); – 2-метил-1-пропанол (*изобутиловый спирт*); – 2-метил-2-пропанол (*третичный-бутиловый спирт*).

**Задача 3.** Какое соединение образуется при дегидратации 2-метил-2-бутанола (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t > 140^\circ\text{C}$ )?

**Решение.** Реакция дегидратации – действие на спирты водоотнимающими веществами (например, серной кислотой) при нагревании, при этом происходит отщепление молекулы воды, которое может протекать как внутримолекулярно, с образованием алкена, так и межмолекулярно, при этом образуется простой эфир. Межмолекулярная дегидратация спиртов осуществляется при пониженной температуре 130-140 $^\circ\text{C}$ , внутримолекулярная при 160-180 $^\circ\text{C}$ , при этом водород отщепляется в соответствии с правилом Зайцева, от соседнего менее гидрогенизированного (меньшее число водородов) атома углерода. В нашем случае в условии задания указана температура больше 140 $^\circ\text{C}$ , значит, спирт 2-метил-2-бутанол нужно ввести во внутримолекулярную дегидратацию, получается алкан 2-метил-2-бутен:

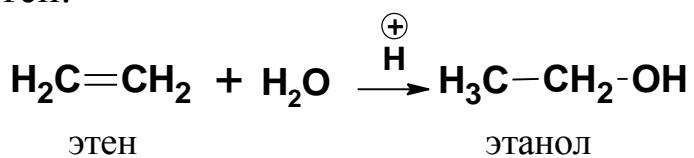


**Задача 4.** Получите следующие спирты двумя способами – из алкена и галогенпроизводного: а) этанол; б) 2-пропанол; в) 2-метил-2-пропанол; г) циклогексанол.

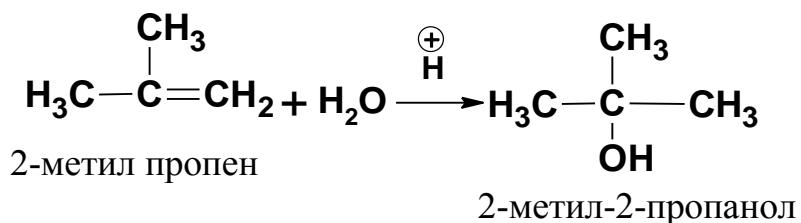
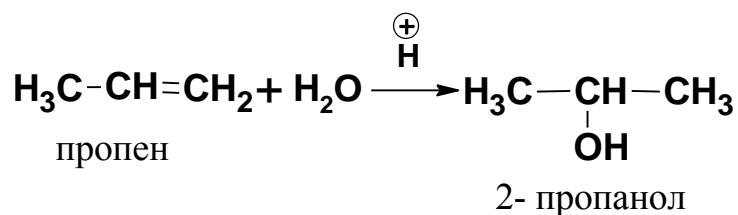
**Решение.** Из алканов – это реакцией гидратации – присоединение воды по кратным связям. Гидратация алканов протекает в присутствии кислот (серной или фосфорной) при повышенной температуре. Этим способом в промышленности получают этанол для технических целей. Очевидно, что таким способом нельзя получить метанол, так как нет соответствующего ему алкана. Присоединение воды к несимметричным алкенам идет в соответствии с правилом Марковникова: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному (гидрированному) углеродному атому, т.е. к атому углерода, связанному с большим числом атомов водорода, а гидроксильная группа – к наименее гидрогенизированному. Из галогенпроизводного, применяя щелочной гидролиз:

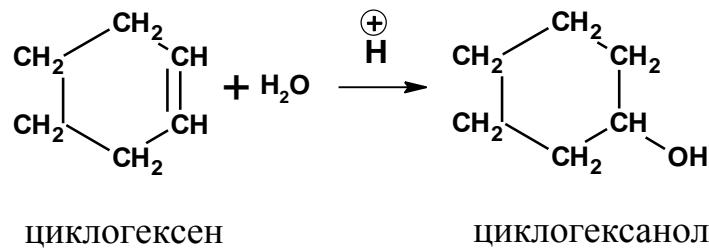


Для получения этанола нужно взять алкан, содержащий два атома углерода, – это этен:



Для получения 2-пропанола в качестве исходного алкена используется пропен, а для получения 2-метил-2-пропанола – 2-метилпропен. В данных реакциях используются несимметричные алкены, поэтому для присоединения воды нужно применить правило Марковникова:



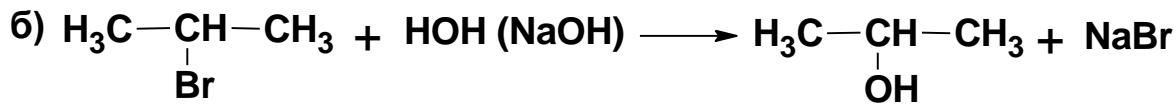


**Получение спиртов гидролизом галогенпроизводных.** Данную реакцию, которая является реакцией нуклеофильного замещения, обычно проводят в присутствии щелочи (щелочной гидролиз). Для получения спиртов методом гидролиза галогенпроизводных, необходимо взять соответствующие галогенпроизводные: для получения этанола бромэтан, для 2-пропанола – 2-бромпропан. При гидролизе 2-бром-2-метилпропана получается 2-метил-2-пропанол, а из хлорциклогексана – циклогексанол:



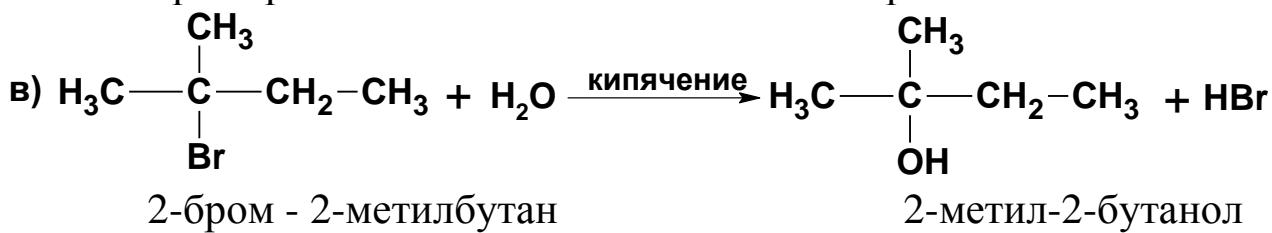
бромэтан

этанол



2-бромпропан

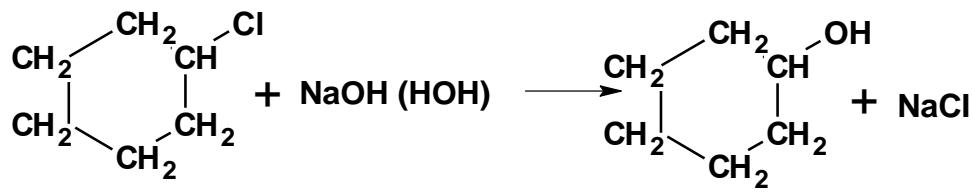
2-пропанол



2-бром - 2-метилбутан

2-метил-2-бутилол

г)



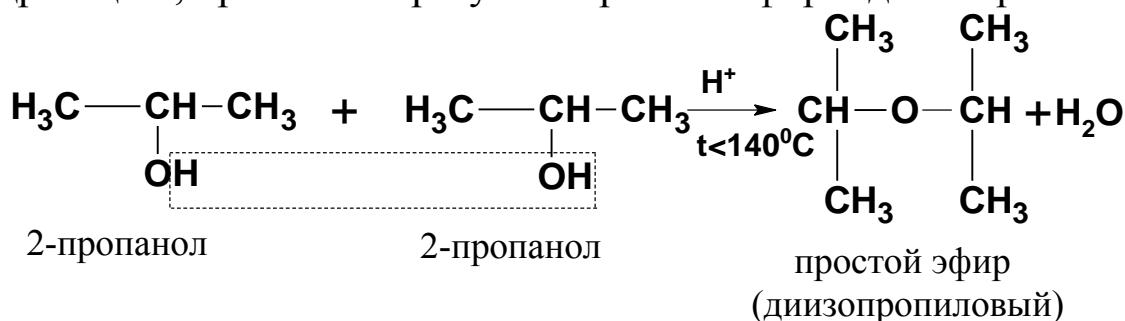
хлорциклогексан

циклогексанол.

**Задача 5.** Что образуется при действии на 2-пропанол концентрированной серной кислотой при  $130^\circ\text{C}$ ?

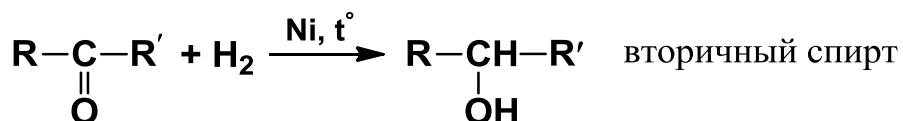
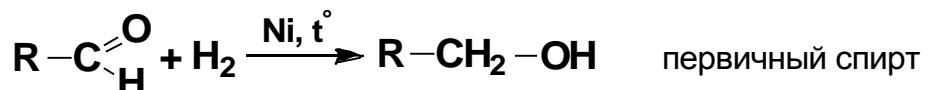
**Решение.** Действие на спирт серной кислотой при нагревании – это условие реакции дегидратации. Об этой реакции мы говорили выше. В данном задании в условии указана температура меньше

140°С, значит, спирт 2-пропанол нужно ввести в межмолекулярную дегидратацию, при этом образуется простой эфир – дизопропиловый:

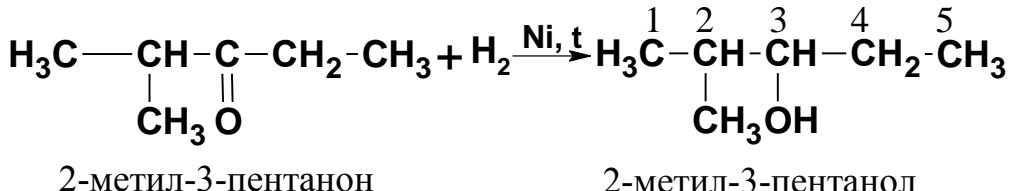
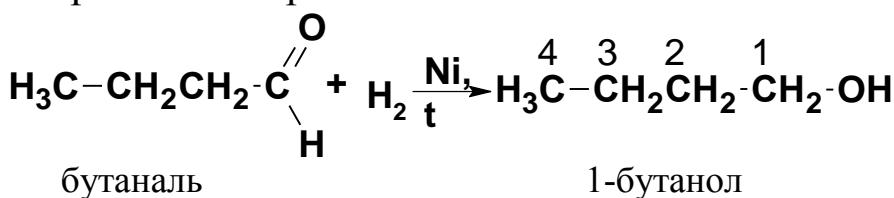


**Задача 6.** Какие спирты получаются в результате восстановления следующих карбонильных соединений?

**Решение.** Восстановление карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) проходит водородом под действием катализаторов – Pt, Ni или других восстановителей. При этом из альдегидов получаются первичные спирты, а из кетонов – вторичные:

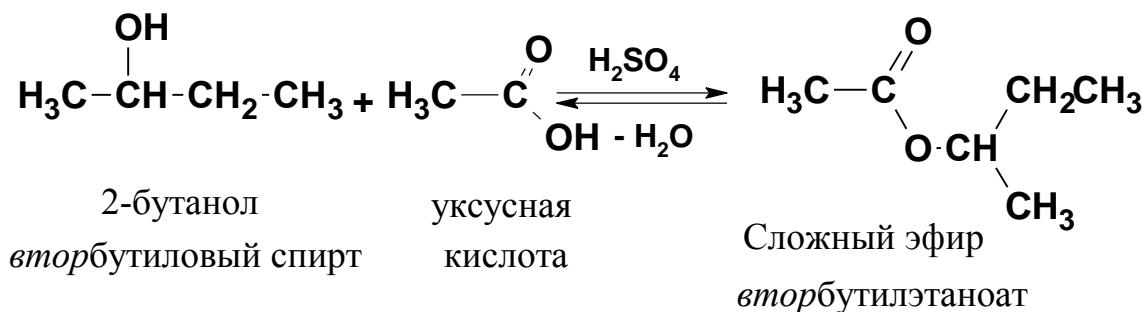


В нашем случае восстановлением бутаналя образуется 1-бутанол – первичный спирт, а из 2-метил-3-пентанона получается 2-метил-3-пентанол – вторичный спирт:



**Задача 7.** Напишите схему реакции, протекающей при действии уксусной кислоты на 2-бутанол.

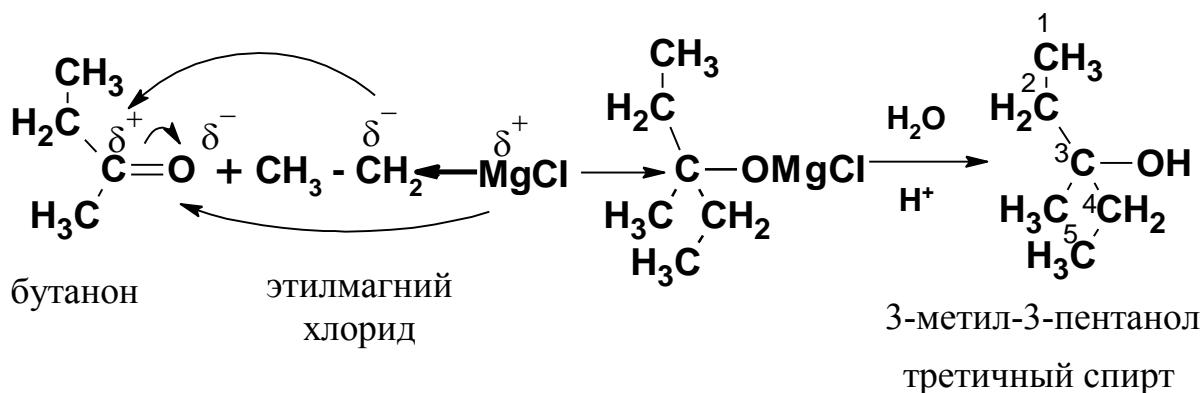
**Решение.** Реакция спирта с кислотами, приводящая к образованию сложного эфира, называется реакцией этерификации. Эта реакция обратима. Из-за низкой электрофильности углерода карбоксильной группы карбоновые кислоты, как правило, реагируют со спиртами медленно. Этетификацию можно существенно ускорить применением катализаторов – сильных кислот (серная кислота, хлористый водород). При взаимодействии 2-бутинала с уксусной кислотой образуется сложный эфир – вторбутилэтаноат:



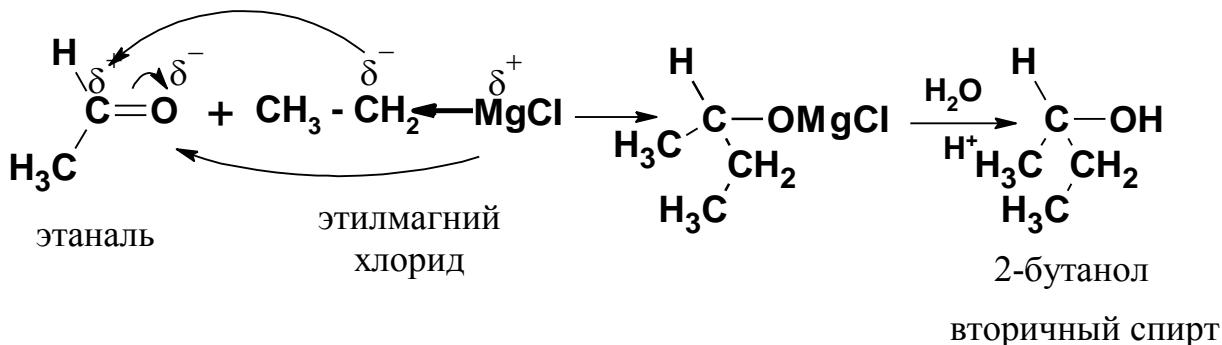
**Задача 8.** Получите следующие спирты с помощью реактива Гриньара. Назовите их всеми известными способами: 1) 3-метил-3-пентанол; 2) втор-бутиловый спирт; 3) 1-пропанол.

**Решение.** Спирты можно синтезировать присоединением металлоганических соединений – реактива Гриньара (магний-, литий-, цинк-, натрийорганических соединений) к альдегидам и кетонам. При присоединении реактива Гриньара к формальдегиду происходит образование первичных спиртов, к другим альдегидам – к образованию вторичных спиртов, а при присоединении к кетонам к образованию третичных спиртов.

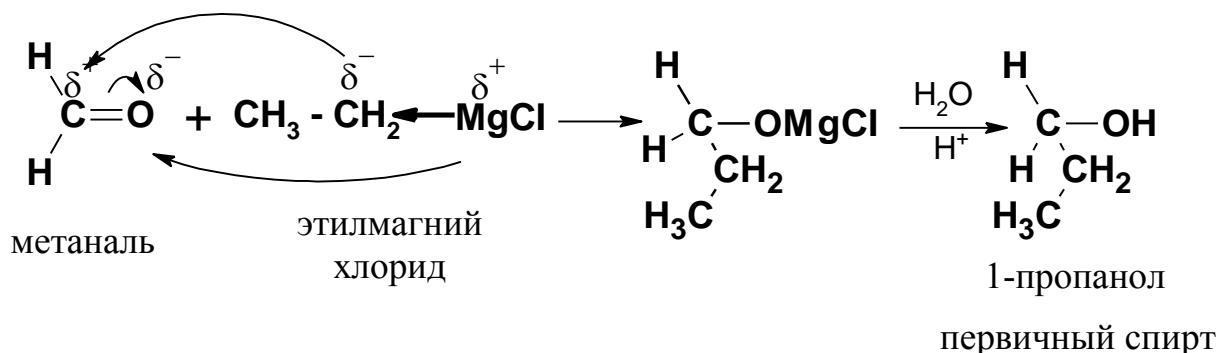
3-Метил-3-пентанол относится к третичным спиртам, поэтому для его получения в качестве карбонильного соединения нужно взять кетон – бутанон (метилэтилкетон), а в качестве реактива Гриньара – этилмагний хлорид:



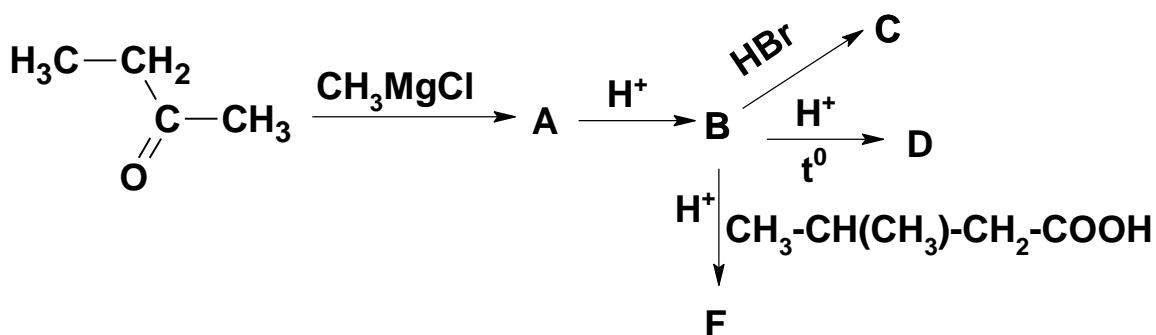
Вторичный спирт 2-бутанол получается в результате взаимодействия этанала (уксусного альдегида) и этилмагний хлорида:



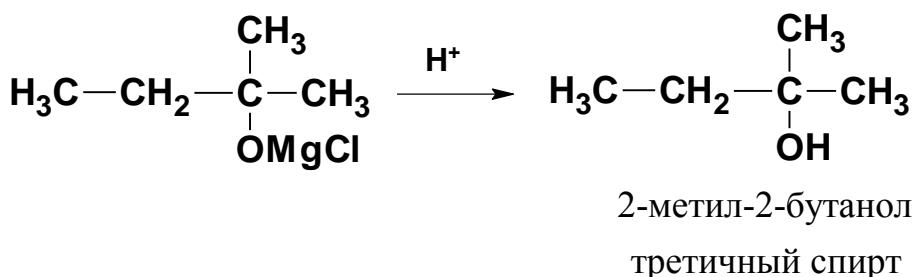
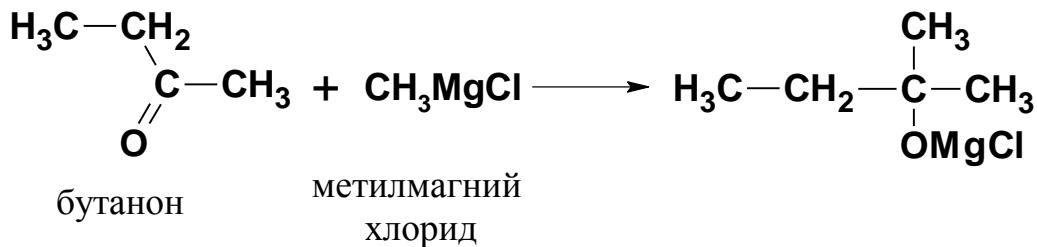
Первичный спирт – 1-пропанол получается при взаимодействии метанала (формальдегида) и этилмагний хлорида:



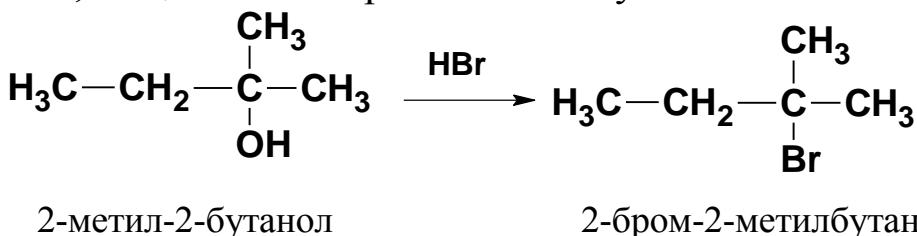
**Задача 9.** Осуществите следующие превращения:



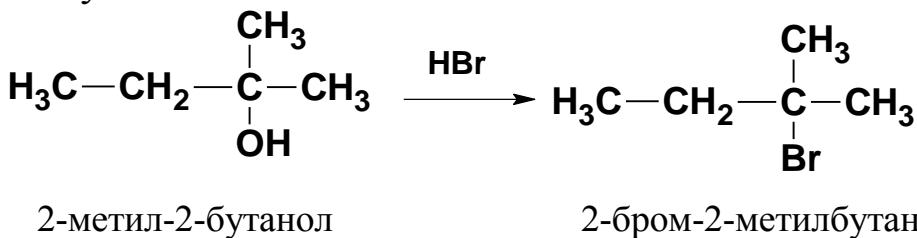
**Решение.** Присоединение реагентов Гриньяра к карбонильным соединениям на первой стадии приводит к образованию алкооксидов магния, которые на второй стадии легко гидролизуются до спиртов. При взаимодействии бутанона с метилмагний хлоридом образуется продукт третичный спирт 2-метил-2-бутанол:



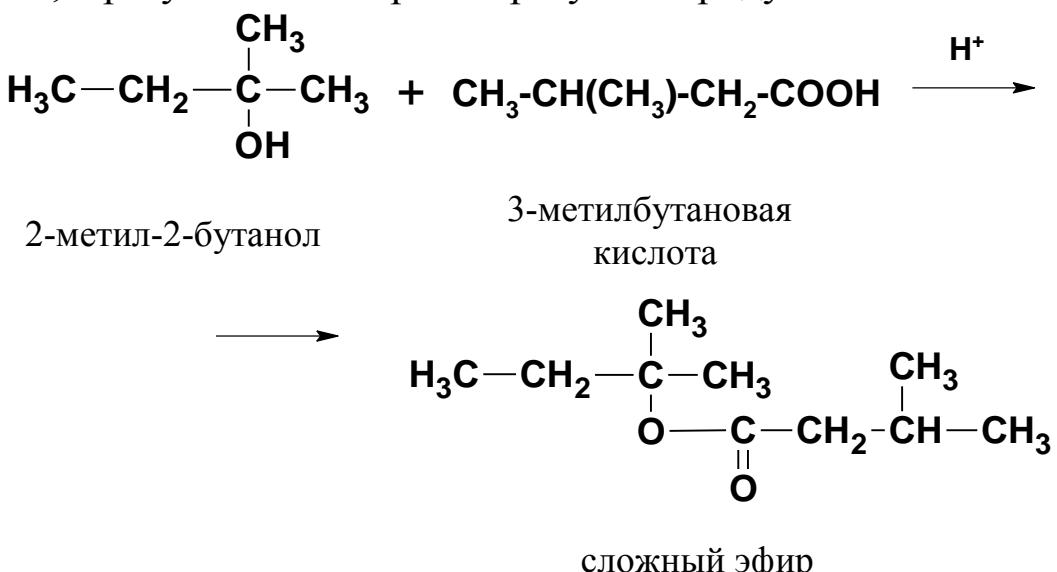
Далее третичный спирт реагирует с бромистым водородом уже при комнатной температуре. Продуктом этой реакции является галогеналкан, вещество – 2-бром-2-метилбутан:



Для получения продукта **D** вещество 2-метил-2-бутанол нужно ввести в реакцию дегидратации под действием сильных минеральных кислот; при этом образуются алкены. Реакция протекает по правилу Зайцева с образованием термодинамически более устойчивого алкена – 2-метил-2-бутена:

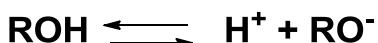


Последнее направление - это реакция этерификации, катализируемая кислотами 2-метил-2-бутанола с 3-метилбутановой кислотой, в результате которой образуется продукт F – сложный эфир:



**Задача 10.** В какой зависимости находятся кислотно-основные свойства спиртов (амфотерность) от строения радикала?

**Решение.** Спирты являются амфотерными соединениями. Амфотерность спиртов определяется подвижностью водородного атома в О-Н группе (кислотность) и наличием неподеленной электронной пары на атоме кислорода (основность). При разрыве связи О-Н с отщеплением протона ( $\text{H}^+$ ) проявляются слабые *кислотные свойства*:

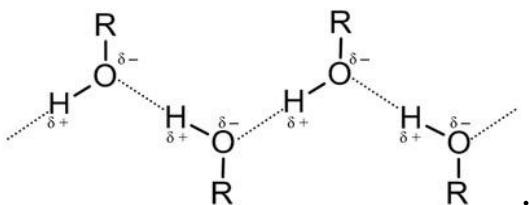


Введение в радикал акцепторных заместителей повышают кислотность и понижает основность спиртов. Электронодонорные заместители вызывают противоположные изменения кислотно-основных свойств. В ряду первичные-вторичные-третичные спирты уменьшаются кислотные и повышаются основные свойства.

**Задача 11.** Каковы особенности физических свойств спиртов?

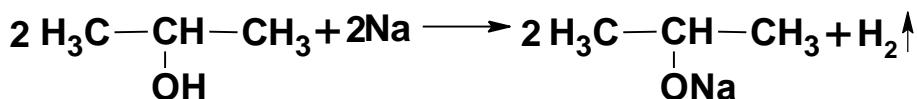
**Решение.** Спирты до  $C_{10}$  при нормальных условиях являются жидкостями. Начиная с  $C_{11}$  и выше спирты, при нормальных условиях, являются твердыми веществами. Спирты  $C_1 - C_2$  имеют характерный запах. Твердые спирты лишены запаха. Жидкие спирты являются хорошими растворителями многих органических веществ.

Группа OH - гидрофильная часть молекулы; обладает сродством к воде. Другой особенностью спиртов является аномально высокие температуры кипения, что обусловлено ассоциацией молекул за счет образования водородных связей. Спирты – ассоциированные жидкости:



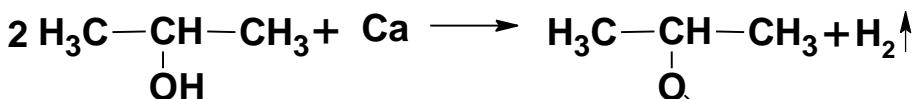
**Задача 12.** Напишите уравнения реакций образования алкоголятов при взаимодействии изопропилового спирта с: 1) натрием; 2) кальцием.

**Решение.** Обладая кислотными свойствами, спирты способны взаимодействовать со щелочными и щелочноземельными металлами (магний) с замещением атома водорода гидроксильной группы на катион металла. При этом выделяется водород и образуется *алкоголят*, в нашем примере алкоголят натрия и алкоголят кальция:



2- пропанол  
изопропиловый  
спирт

изопропилат  
натрия

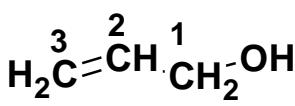


2- пропанол  
изопропиловый  
спирт

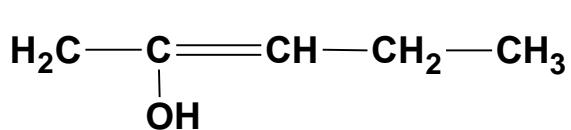
изопропилат  
кальция

**Задача 13.** Напишите структурные формулы следующих спиртов: 2-пропен-1-ол; 2-бутин-1-ол; 1,4-бутандиол; 1,2,3-пропантриол; 2-фенилэтанол; 2,2-пропандиол; 2-пентен-2-ол. Какие из представленных спиртов неустойчивы? Что с ними происходит?

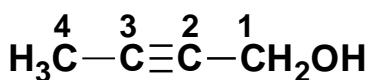
**Решение.** Из представленных спиртов два спирта будут неустойчивы – это 2,2-пропандиол и 2-пентен-2-ол:



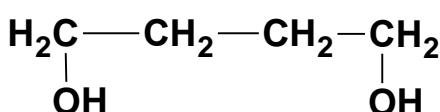
2-пропен-1-ол



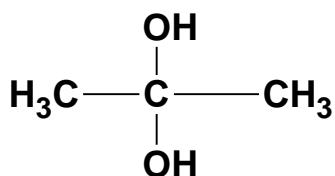
2-пентен-2-ол



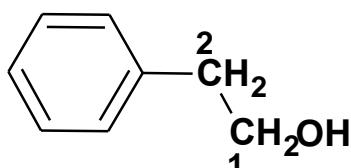
2-бутин-1-ол



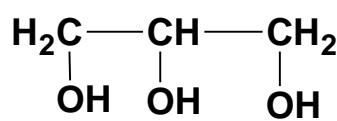
1,4-бутандиол



2,2 -пропандиол

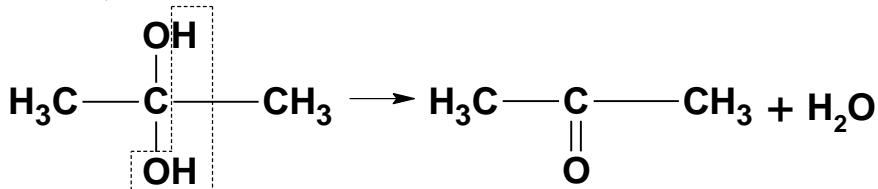


2-фенилэтанол



1,2,3 -пропантриол

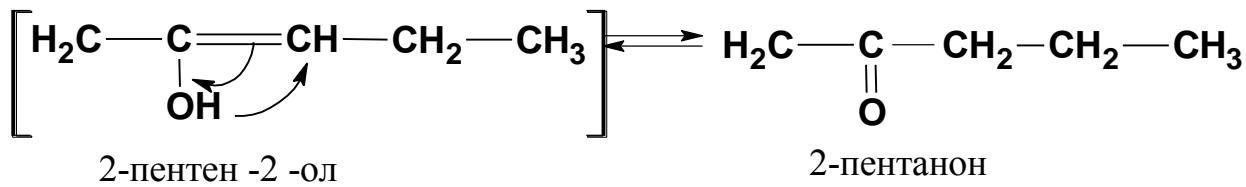
Причина неустойчивости 2,2-пропандиола. Это спирт относится к геминальным диолам – когда две гидроксильные группы расположены у одного атома углерода, такие спирты нестабильны и разлагаются с отщеплением воды и образованием карбонильных соединений – альдегидов или кетонов. В нашем случае образовался кетон – пропанон или ацетон:



2,2 -пропандиол

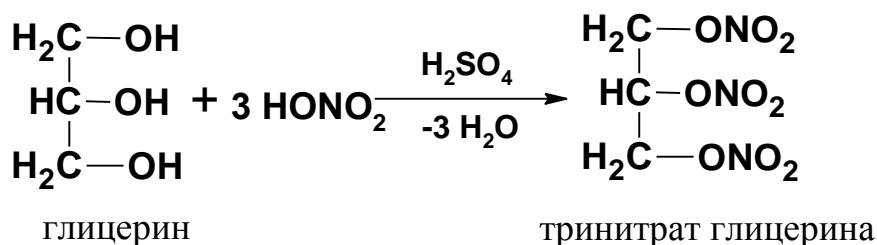
пропанон

Неустойчивость спирта -2-пентен-2-ол объясняется с помощью правила Эльтекова - соединения, у которых гидроксильная группа находится при углеродном атоме, образующем кратную углерод-углеродную связь, такие соединения называются енолами, они неустойчивы и изомеризуются в карбонильные соединения – альдегиды или кетоны. *Кето-енольная таутомерия* – это миграция протона от атома кислорода гидроксильной группы к соседнему атому углерода, образующему двойную связь:



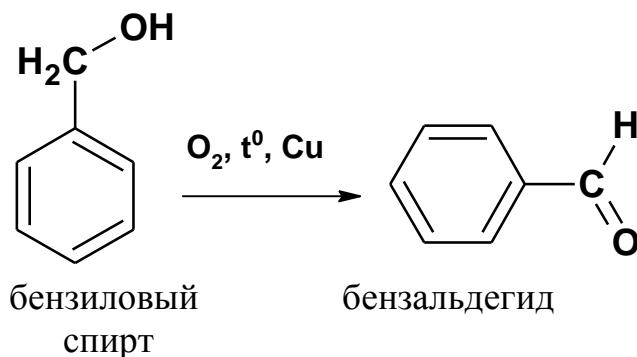
**Задача 14.** Приведите структурную формулу нитроглицерина. К какому классу соединений он относится и как его правильно назвать?

**Решение.** С минеральными и органическими кислотами глицерин образует сложный эфир. В образовании сложноэфирной системы могут участвовать одна или несколько гидроксильных групп, при этом образуются полные и неполные эфиры. Нитроглицерин – это сложный эфир тринитрат глицерина:



**Задача 15.** Приведите схему и назовите соединение, образующееся при окислении бензилового спирта?

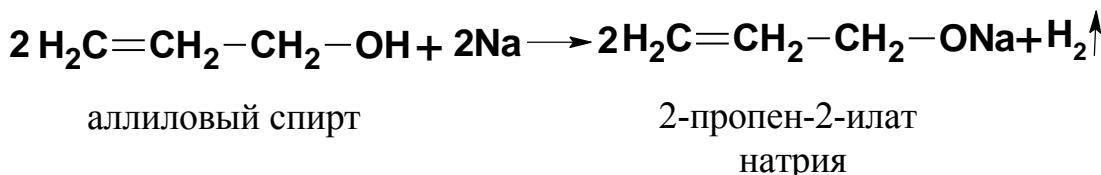
**Решение.** Данная реакция относится к реакции окисления. В качестве окислителей спиртов могут быть использованы: хромовый ангидрид, хромовая кислота, бихромат калия, перманганат калия, двуокись марганца и т.д. Во всех случаях первичные спирты дают альдегиды и далее карбоновые кислоты, а вторичные – кетоны. Кроме того, при пропускании паров первичного или вторичного спирта над медным катализатором при  $300^{\circ}\text{C}$  протекает реакция дегидрогенизации (дегидрирования) спиртов. В этом случае также из первичных спиртов получаются альдегиды, а из вторичных – кетоны. Третичные спирты окисляются трудно, при этом происходит разрыв углерод-углеродных связей и образуется смесь кислот и кетонов. В нашем случае окисление бензилового спирта как ароматического первичного спирта приведет к получению ароматического альдегида – бензальдегида:



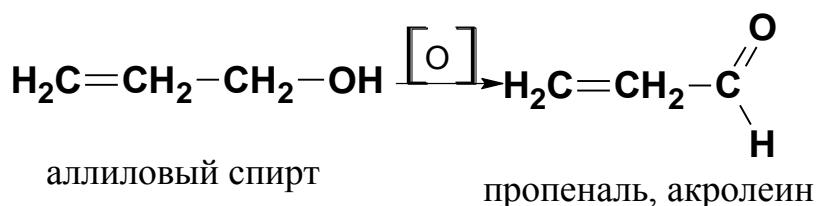
**Задача 16.** Напишите для аллилового спирта следующие реакции:

- 1) действие металлического натрия;
- 2) окисление спиртовой группы;
- 3) присоединение брома;
- 4) окисление по двойной связи (действием марганцовокислого калия в щелочной среде).

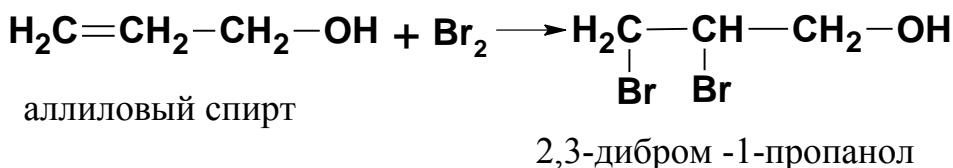
**Решение.** Первая реакция на кислотные свойства спиртов они способны взаимодействовать со щелочными и щелочноземельными металлами с замещением атома водорода гидроксильной группы на катион металла. При этом выделяется водород и образуется *алкоголят*. При взаимодействии аллилового спирта с металлическим натрием образуется натриевый алкоголят аллилового спирта:



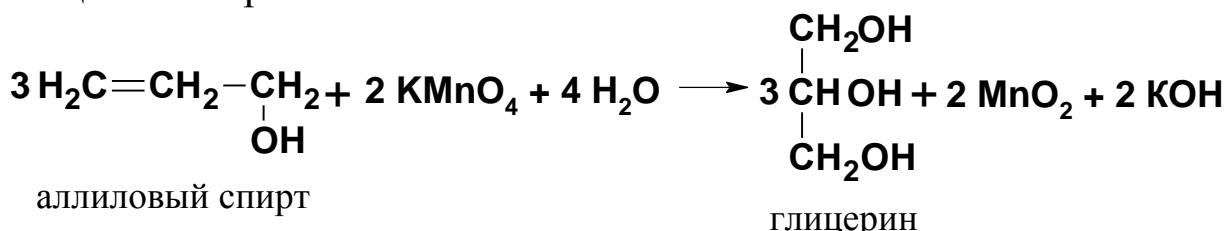
Вторая реакция – это окисление спиртов. Аллиловый спирт относится к первичному непредельному спирту, поэтому при его окислении получается соответствующий непредельный альдегид – акролеин:



Третья реакция протекает по кратной связи – реакция присоединения:



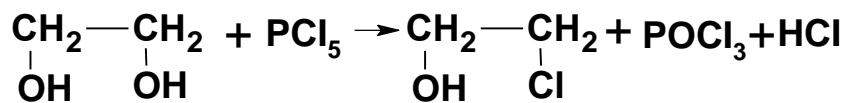
Четвертая реакция относится к мягкому окислению алканов, реакция Вагнера:



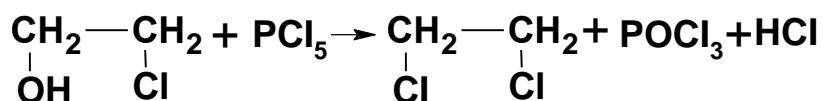
Итак, первая и вторая реакции протекают по гидроксильной группе аллилового спирта, третья и четвертая реакции - по кратной связи.

**Задача 17.** Напишите схемы реакций последовательного замещения гидроксидов на галоген при действии пятихлористого фосфора на спирты: 1) 1,2-этандиол; 2) 2,3-бутандиол; 3) 1,3-пропандиол. Назовите образующиеся продукты.

**Решение.** Если на 1,2-этандиол подействовать одним молем пятихлористого фосфора получается 2-хлор-1-этанол, при дальнейшем действии пятихлористого фосфора замещается вторая гидроксильная группа и получается 1,2-дихлорэтан:

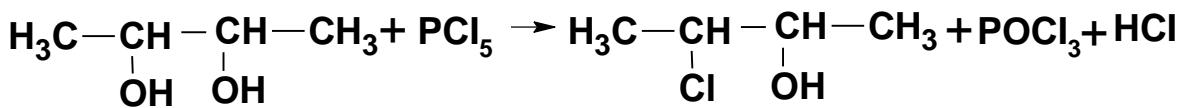


1,2 - этандиол                                2 - хлор -1- этанол

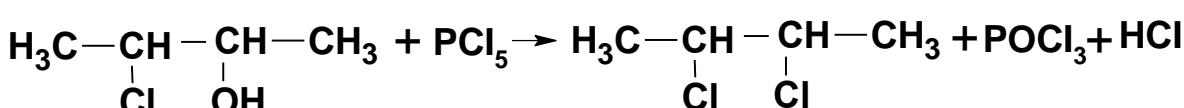


2 - хлор -1- этанол                        1, 2 - дихлор этан

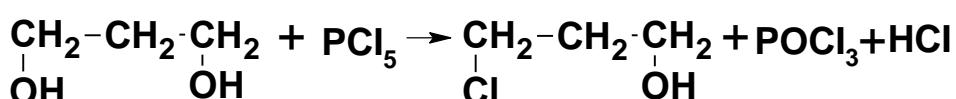
Реакция пентахлорида фосфора с 2,3-бутандиолом и 1,3-пропандиолом протекает аналогично с замещением сначала одной гидроксильной группы, потом другой, и образуется 2,3-дихлорбутан и 1,3-дихлорпропан:



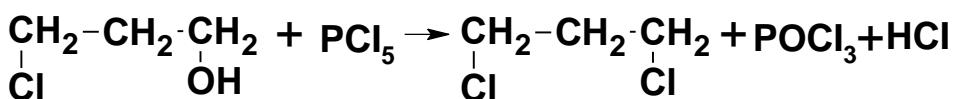
3-хлор-2-бутанол



2,3-дихлор бутан



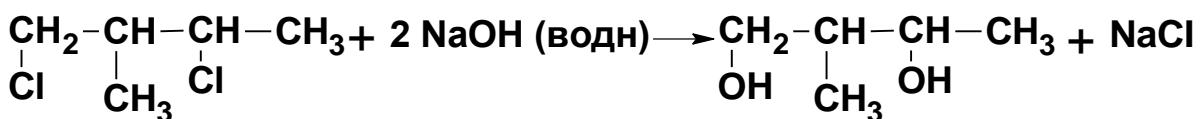
3-хлор-1-пронанол



1,3-дихлор пронан

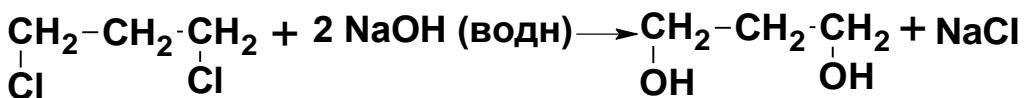
**Задача 18.** Напишите реакции получения гликолей 2-метил-1,3-бутандиола и 1,3-пропандиола путем гидролиза соответствующих галогенпроизводных.

**Решение.** Для получения гидролизом 2-метил-1,3-бутандиола необходимо в качестве галогенпроизводного взять 2-метил-1,3-дихлорбутан:



2-метил-1,3-бутандиол

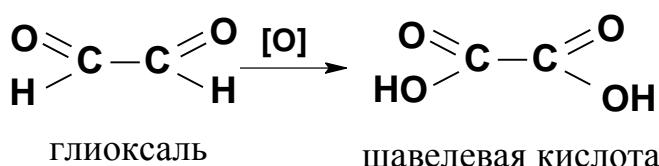
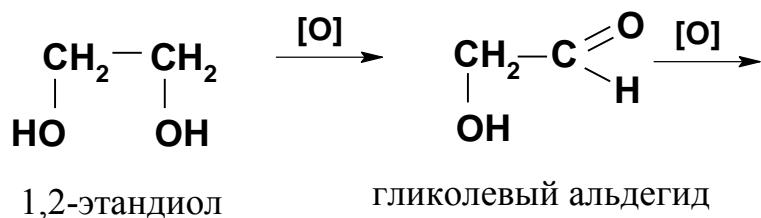
В случае 1,3-пропандиола – 1,3-дихлорпропан:



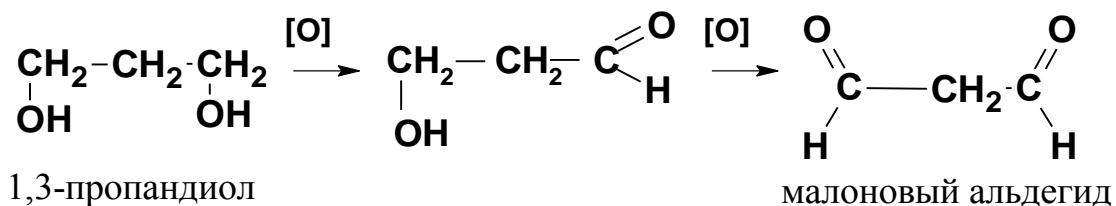
**Задача 19.** Напишите схемы реакций последовательного окисления спиртовых групп в 1,2-этандиоле и 1,3-пропандиоле.

**Решение.** Окисление многоатомных спиртов приводит к образованию альдегидов или кетонов.

При окислении этиленгликоля вначале получается гликолевый альдегид, далее глиоксаль, который при дальнейшем окислении переходит в дикарбоновую кислоту – щавелевую:



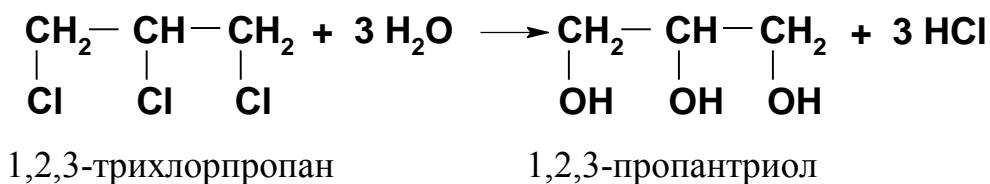
При последовательном окислении 1,3-пропандиола сначала окисляется одна спиртовая группа и образуется альдегидоспирт, при дальнейшем окислении окисляется вторая гидроксильная группа и образуется диальдегид:



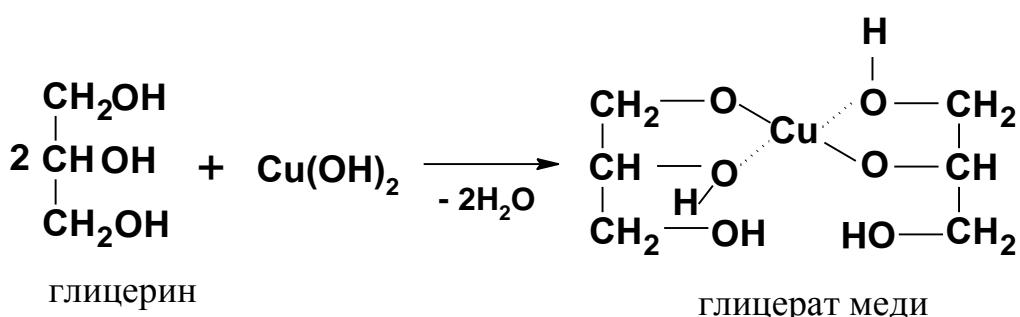
**Задача 20.** Решите цепочку уравнений:

1,2,3-трихлорпропан → глицерин → глицерат меди (II).

**Решение.** Глицерин из 1,2,3-трихлорпропана получают гидролизом тригалогенпроизводного:



Глицерин может реагировать с гидроокисями тяжелых металлов с образованием комплексных соединений:

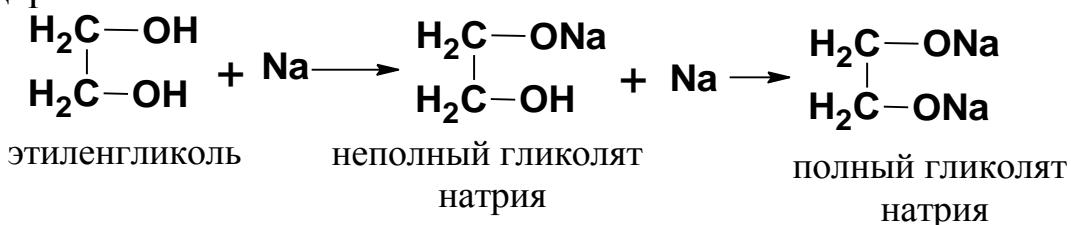


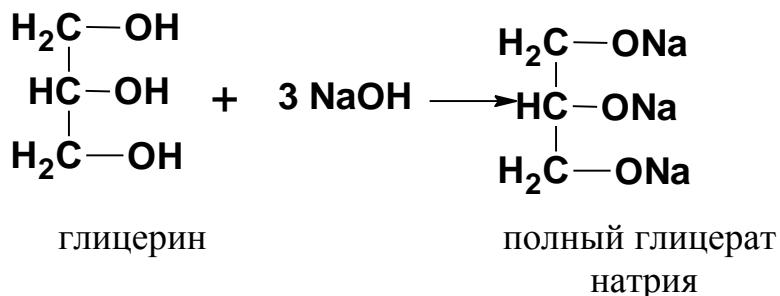
При взаимодействии глицерина с гидроксидом меди  $\text{Cu(OH)}_2$  образуются окрашенные координационные соединения – это качественная реакция на многоатомные спирты. В результате реакции образуется раствор глицерата меди, окрашенный в синий цвет.

**Задача 21.** Напишите реакции образования полных и неполных натриевых алкоголятов следующих спиртов: 1) этиленгликоля; 2) глицерина.

**Решение.** Химические свойства многоатомных спиртов сходны со свойствами одноатомных спиртов. Однако наличие в молекулах многоатомных спиртов нескольких гидроксильных групп при соседних атомах углерода (*вич*-диолы) увеличивает их кислотность, вследствие взаимного влияния этих групп ( $-\text{I}_{\text{эфф}}$  одной  $\text{OH}$ -группы по отношению к другой). Поэтому разрыв связи  $\text{O}-\text{H}$  происходит легче, чем в одноатомных спиртах и они могут вступать в реакции с щелочами и с гидроксидами тяжелых металлов, образуя соли (алкоголяты). Легкость образования алкоголятов зависит от кислотности спиртов: чем выше кислотность, тем легче образуется алкоголят.

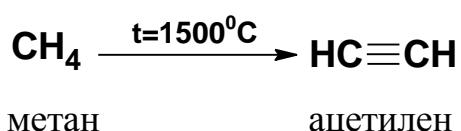
При взаимодействии этиленгликоля и глицерина с натрием и гидроксидом натрия образуются соли – неполные и полные гликоляты и глицераты:



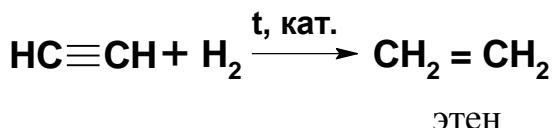


**Задача 22.** Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить последовательно следующие превращения: метан  $\rightarrow$  1,2-этандиол.

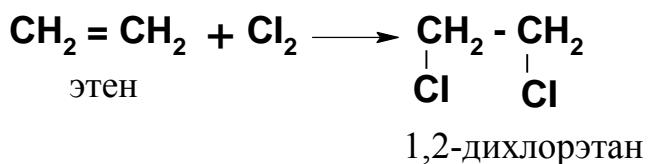
**Решение.** Пиролизом метана получается ацетилен:



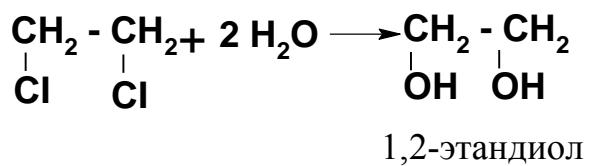
Ацетилен далее восстанавливаем до этена в условиях гетерогенного катализа. В качестве катализатора используются металлы (Pd, Pt, Ni). Чтобы из алкина получить алкен применяют специальные («отравленные») катализаторы, например палладий и оксид свинца:



Далее этен вводится в реакцию хлорирования, получается 1,2 - дихлорэтан:

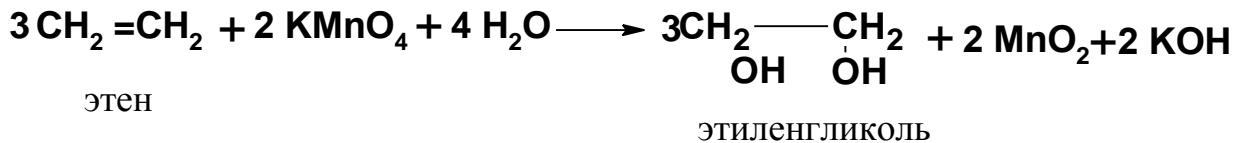


Полученный 1,2-дихлорэтан подвергается гидролизу и получается 1,2-этандиол:

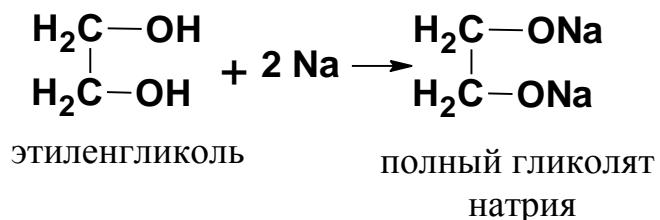


**Задача 23.** Окислите этен водным раствором перманганата калия. Введите полученное соединение последовательно в реакции с металлическим натрием (2 моля), а затем с 2-йодпропаном.

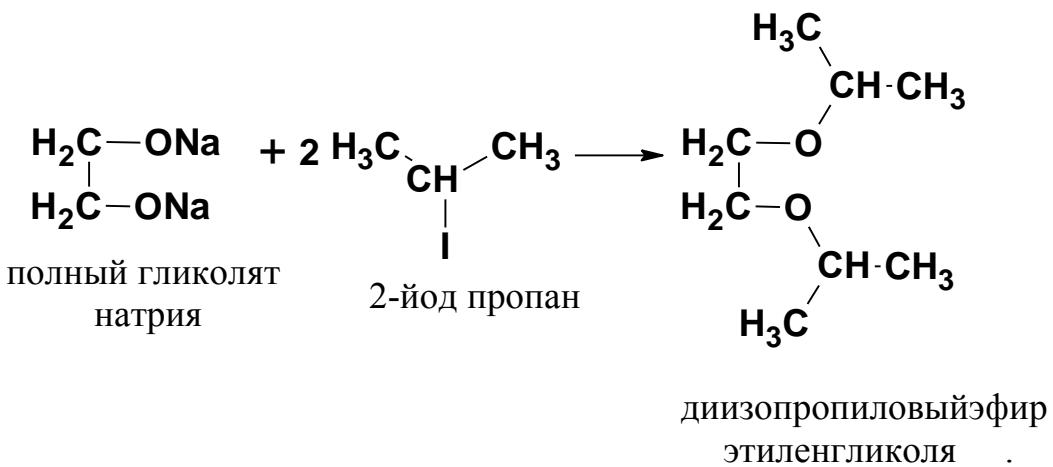
**Решение.** При окислении этена водным раствором перманганата калия получается этиленгликоль:



Далее этиленгликоль реагирует с двумя молями металлического натрия, при этом образуется полный гликолят натрия:



Затем гликолят натрия вступает в реакцию с двумя молями 2-йодпропана, образуется дизопропиловый эфир этиленгликоля:



## 2.8. Решите самостоятельно

**Задача 1.** Напишите структурные формулы: 1) 2,3-диметил-3-этил-1-гексанола; 2) 1,3-бутандиола; 3) 2-бутина-1-ола.

**Задача 2.** Напишите структурные формулы всех изомерных спиртов состава  $C_3H_7OH$  и  $C_4H_9OH$ . Назовите их по систематической номенклатуре. Отметьте, какие из них являются первичными, вторичными и третичными.

**Задача 3.** Напишите уравнения реакций 2-пентанола с пятихлористым фосфором.

**Задача 4.** Напишите уравнения реакций 2-метил-3-пентанона с этилмагний бромидом, с последующим гидролизом. Назовите конечный продукт.

**Задача 5.** Проведите гидратацию пропена. Напишите для полученного соединения реакции: а) с этановой кислотой, б) межмолекулярной дегидратации.

**Задача 6.** Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза: а) бромистого этила; б) хлористого изобутила.

**Задача 7.** Синтезируйте, используя реактив Гриньяра вторичный спирт 2-пентанол, исходя из соответствующего альдегида.

**Задача 8.** Расположите в ряд следующие спирты по уменьшению их кислотных свойств: метиловый, *трет*-бутиловый, изопропиловый. Дайте объяснение.

**Задача 9.** Напишите схему этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

**Задача 10.** Напишите уравнения реакции межмолекулярной дегидратации 1-пропанола.

**Задача 11.** Напишите уравнения реакции внутримолекулярной дегидратации 2-бутанола.

**Задача 12.** Окислите 2-метилпропен водным раствором перманганата калия. Введите полученное соединение последовательно в реакции с металлическим натрием (2 моля), а затем с 2-йодпропаном.

**Задача 13.** Получите предложенный спирт  $CH_2=CH-CH_2OH$  из ацетилена и назовите его.

**Задача 14.** Получите предложенный спирт  $Ph-CH_2OH$  из бензола и назовите его. Введите спирт в реакцию с этановой кислотой.

**Задача 15.** Напишите для 3-метил-2-бутанола реакции:  
а) окисления, б) межмолекулярной дегидратации; в) взаимодействия с пропановой кислотой (катализатор серная кислота).

**Задача 16.** Получите 1-пентанол из альдегида и магнийорганического соединения. Введите полученный спирт во взаимодействие: а) с пятибромистым фосфором, б) с пропановой кислотой (катализатор серная кислота), в) с водоотнимающим агентом.

**Задача 17.** Сведите соединение 2-метил-2,3-пентандиол в реакции с: а)  $\text{PCl}_5$  (2 моля), б) 2-метилпропановой кислотой (2 моля).

**Задача 18.** Получите этиленгликоль из этилена. Приведите схему получения синтетического волокна «ЛАВСАН».

**Задача 19.** Получите глицерин любым способом и проведите для него качественную реакцию с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и реакцию этерификации с 3 молями  $\text{HNO}_3$ .

**Задача 20.** Гидролизуйте оксид пропилена. Назовите продукт реакции и введите его с реакцией межмолекулярной дегидратации с этиловым спиртом.

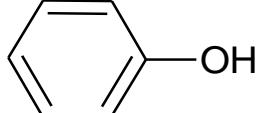
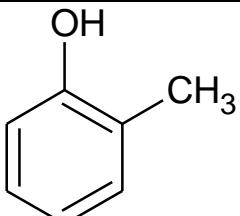
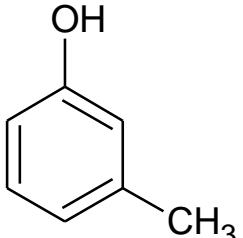
### 3. ФЕНОЛЫ

Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на гидроксильную группу – OH. Общая формула гомологического ряда одноатомных фенолов  $C_nH_{2n-7}OH$ .

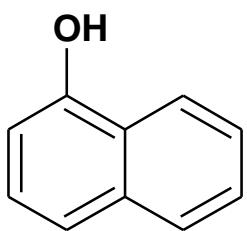
#### 3.1. Классификация, номенклатура, изомерия

В зависимости от числа гидроксильных групп, связанных с ароматическим циклом, фенолы делятся на *одноатомные, двухатомные и трехатомные* и т.д., представлены таблице 3.1.

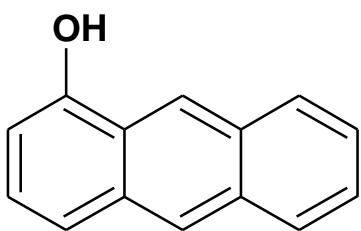
Таблица 3.1  
Важнейшие представители одноатомных фенолов

Формула	Название	
	Тривиальная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
	фенол	бензолол
	<i>ортого</i> -крезол	2-метилбензолол
	<i>мето</i> -крезол	3-метилбензолол
	<i>пара</i> -крезол	4-метилбензолол

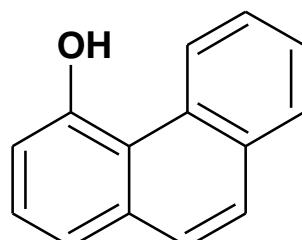
Фенолы бывают и двухядерные:



нафтол

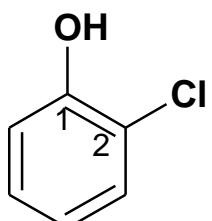


антранол

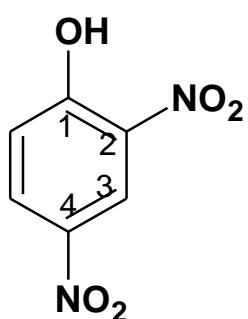


фенантрол

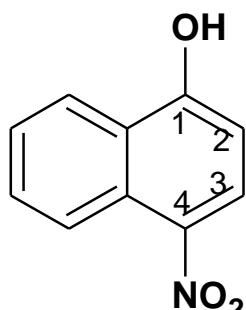
Нумерацию атомов в феноле начинают с углерода, связанного с гидроксильной группой, и ведут кратчайшим путем по направлению к заместителю. Тривиальное название фенол приняло и в номенклатуре IUPAC.



2-хлорфенол  
2-хлорбензолол



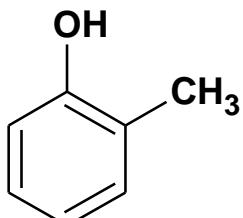
2,4-динитрофенол  
2,4-дinitробензолол



4-нитро-1-нафталиновол

Для фенолов характерна *структурная изомерия*:

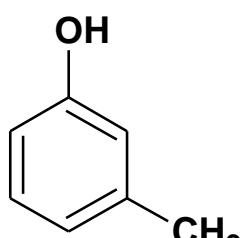
- изомерия положения гидроксигруппы (например, *ортото*-, *мета*-, *пара*-крезолы):



*ортото*-крезол

2-метилфенол

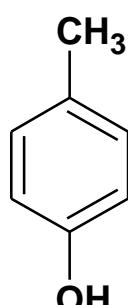
2-метилбензолол



*мета*-крезол

3-метилфенол

3-метилбензолол

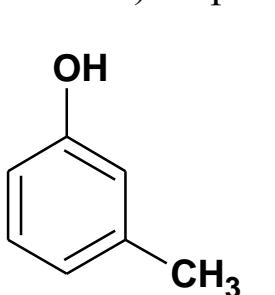


*пара*-крезол

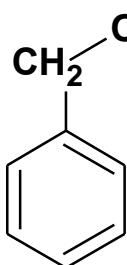
4-метилфенол

4-метилбензолол

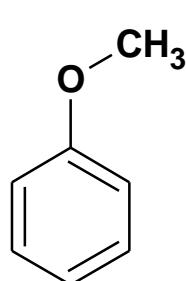
- межклассовая изомерия алкилфенолов с простыми эфирами (алоксибензолами) и ароматическими спиртами:



meta-крезол



бензиловый  
спирт



метилфениловый  
эфир

### 3.2. Физические свойства

Большинство одноатомных фенолов при нормальных условиях представляют собой бесцветные кристаллические вещества с невысокой температурой плавления и характерным запахом. Фенолы малорастворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях, токсичны, при хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления. Фенол  $C_6H_5OH$  (карболовая кислота) – бесцветное кристаллическое вещество на воздухе окисляется и становится розовым, при обычной температуре ограниченно растворим в воде, выше  $66^{\circ}C$  смешивается с водой в любых соотношениях. Фенол – токсичное вещество, вызывает ожоги кожи, является антисептиком.

### 3.3. Одноатомные фенолы

#### 3.3.1. Строение гидроксильной группы в одноатомных фенолах

В фенолах одна из неподеленных электронных пар кислорода участвует в сопряжении с  $\pi$ -системой бензольного кольца, это

является главной причиной отличия свойств фенола от спиртов (рис. 3.1).

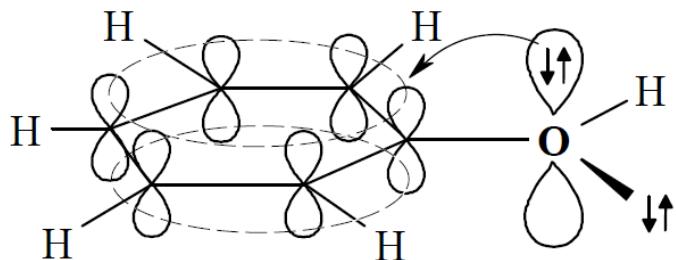
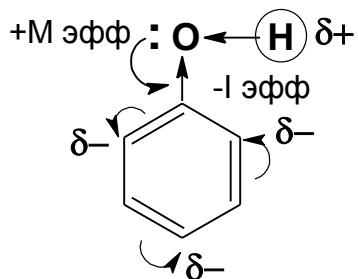


Рис. 3.1. Строение молекулы фенола

Несмотря на большую электроотрицательность кислорода, гидроксильная группа является электронодонорной, положительный мезомерный эффект преобладает над индуктивным эффектом (-I эффектом) по системе  $\sigma$ -связей:



В свою очередь, фенильный заместитель обедняет атом кислорода электронной плотностью, увеличивая тем самым полярность связи О-Н и кислотность фенолов по сравнению со спиртами.

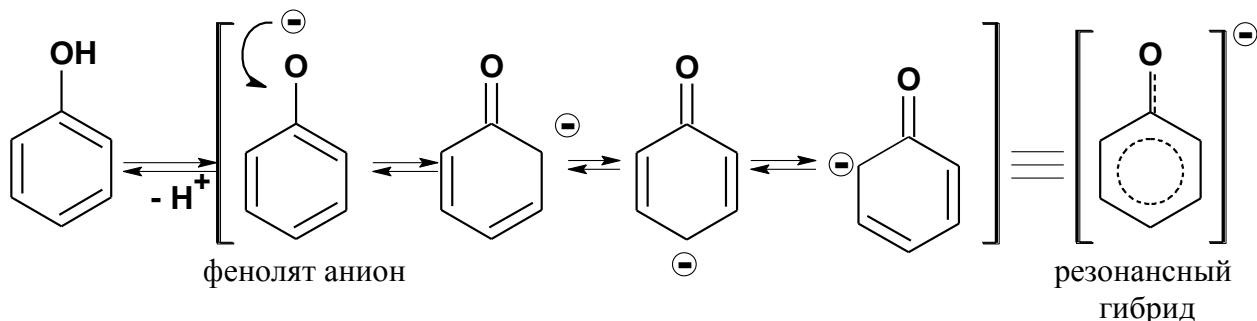
### 3.3.2. Химические свойства

При рассмотрении химических свойств фенолов можно найти общее и различие с химическими свойствами алканолов. Часть реакций определяется наличием полярной группы OH. В основном это реакции с сохранением атома кислорода в молекуле. Реакции с отщеплением атома кислорода от бензольного кольца трудно осуществимы (неподеленная пара кислорода участвует в сопряжении с  $\pi$ -системой бензольного кольца), поэтому малоизвестны. В то же время фенол относится к ароматическому углеводороду и будут характерны реакции электрофильтного замещения в ароматическом

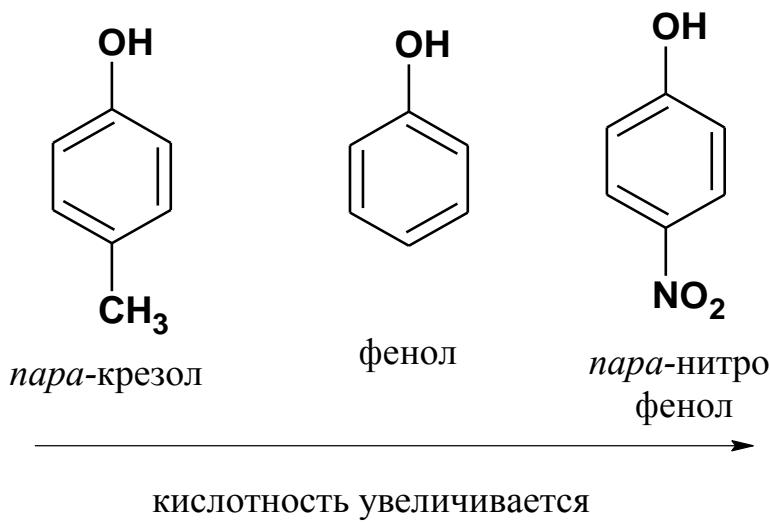
кольце под влиянием OH-группы – ориентанта I рода, активизирующим ядро. Новые заместители направляются в *ортоположения* и *пара-положения* относительно фенольного гидроксила – реакции замещения в ароматическом кольце (рассмотрены ниже).

### Кислотные свойства фенолов

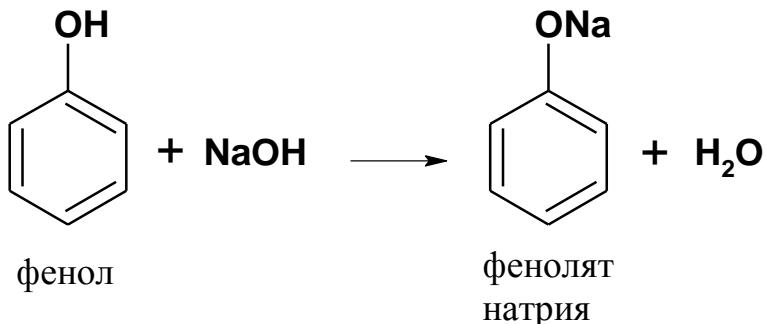
Фенолы – более сильные кислоты, чем спирты, поскольку связь –OH при бензольном кольце, как уже отмечалось ранее, обладает большей полярностью, а соответствующие фенолят-анионы – большей устойчивостью за счет делокализации отрицательного заряда. Для фенолят-аниона можно привести набор резонансных структур, наличие которых также свидетельствует об устойчивости фенолят-аниона и достаточно высоких кислотных свойствах фенола:



Электронодонорные заместители понижают кислотность, так как затрудняют делокализацию отрицательного заряда в феноксид-ионе и уменьшают его устойчивость (например,  $-\text{CH}_3$ ). Электроноакцепторные повышают кислотность фенолов, так как способствуют делокализации отрицательного заряда в феноксид-ионе за счет отрицательного мезомерного эффекта и увеличивают его устойчивость (например,  $-\text{NO}_2$ ). Особенно сильно сказывается влияние заместителя, если он находится в *ортоположении* или *пара-положении* к OH группе:

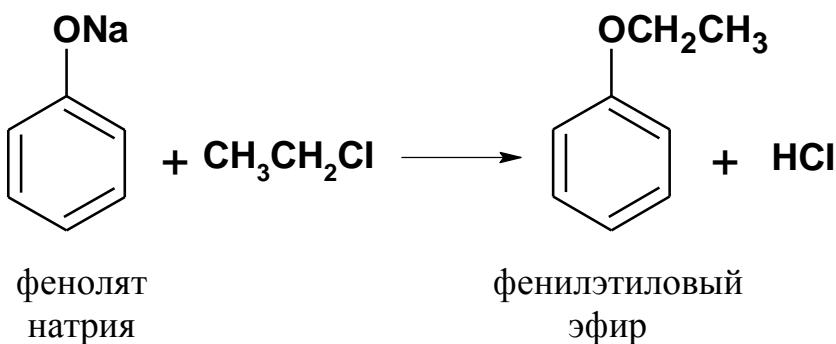


Фенолы реагируют как с активными металлами, так и с их гидроксидами, образуя соли – *феноляты*:

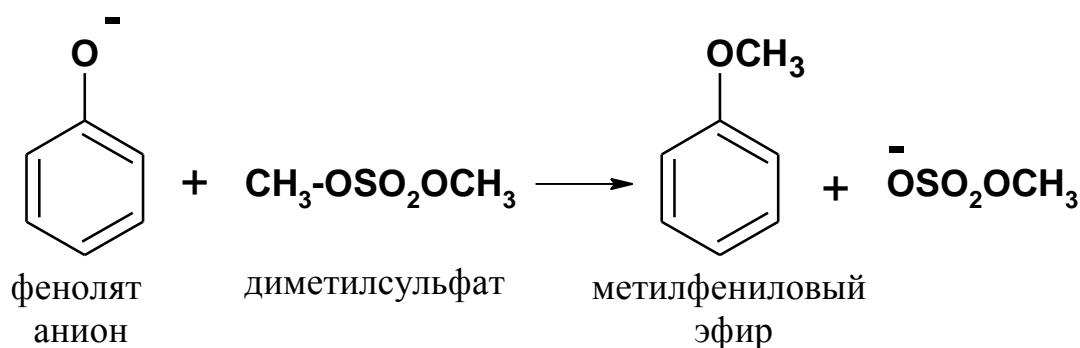


### О-алкилирование фенола

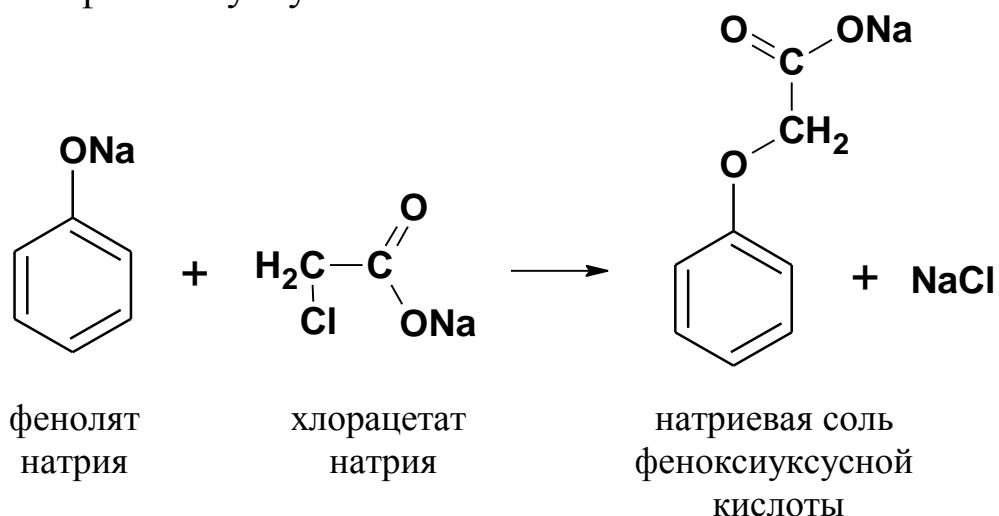
Простые эфиры фенолов нельзя получить простой межмолекулярной дегидратацией, как это наблюдается у спиртов. Фенолы являются реагентами с незначительной нуклеофильностью, и скорость реакции с ними низка, поэтому, чтобы увеличить нуклеофильность атакующего агента, алкилируемое соединение превращают в фенолят, который затем обрабатывают галоидным алкилом (реакция Вильямсона):



Вследствие кислого характера фенолов образование их натриевых солей происходит уже с водным раствором едкого натра. В этом случае удобно применять в качестве алкилирующих агентов диалкилсульфаты и эфиры аренсульфоновых кислот, которые являются очень реакционноспособными алкилирующими агентами, так как при этом уходящей группой является анион серной кислоты и аренсульфоновые кислоты. При применении диалкилсульфатов в водном растворе и при низкой температуре используется только одна алкильная группа. Особенно удобным метилирующим агентом является диметилсульфат: он обладает высокой реакционной способностью:



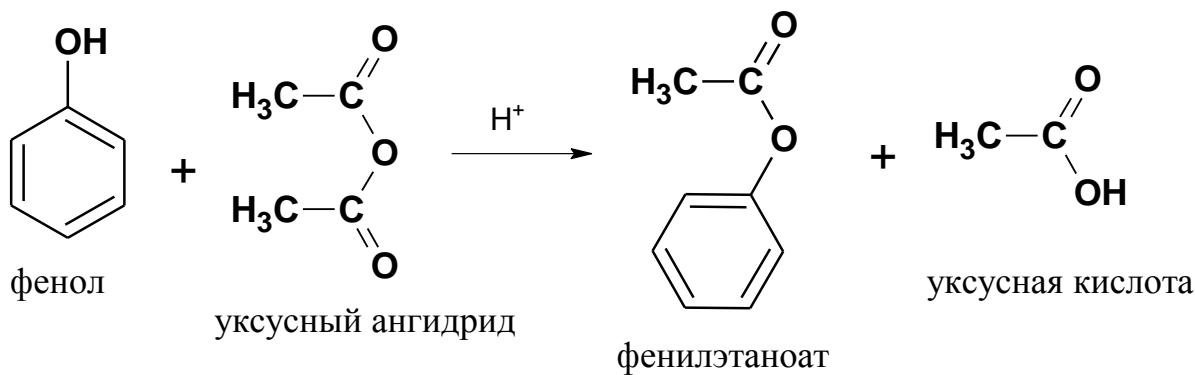
При взаимодействии фенолята с хлоруксусной кислотой получается феноксиуксусная кислота:



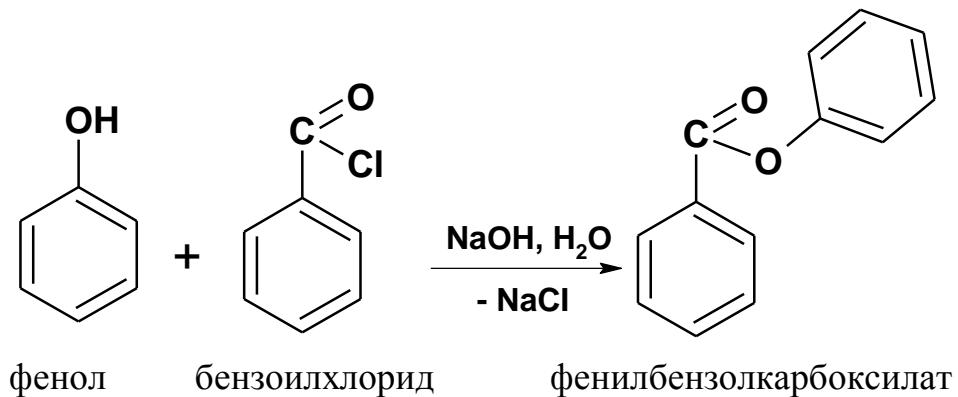
Из соответствующих хлорфенолов таким путем можно получить 2,4-дихлор и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусные кислоты, которые находят применение в качестве ускорителей роста растений (фитогормонов) и средств для борьбы с сорняками (гербицидов).

## О-ацилирование фенола

При этерификации фенолов непосредственно кислотами выходы эфиров обычно невелики. Поэтому соответствующие сложные эфиры лучше получать ацилированием фенолов с помощью ангидридов и хлорангидридов кислот:



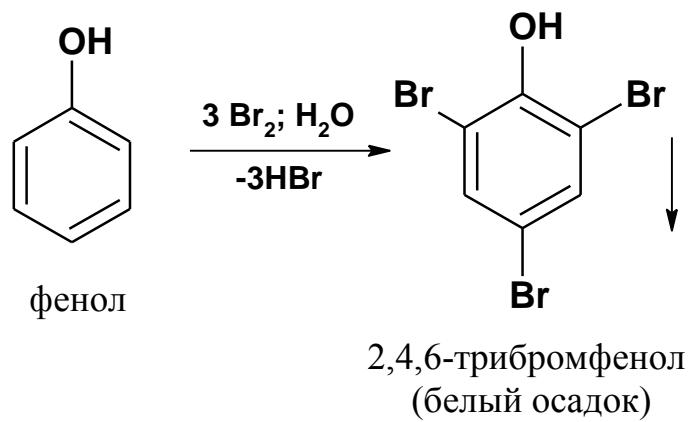
В некоторых реакциях используется катализ основаниями, роль которого заключается, по-видимому, в ускорении отщепления протона от промежуточного соединения. Ароматические галогенангидриды значительно менее реакционноспособны, чем алифатические. Поэтому реакции ароматических галогенангидридов с фенолами проводят в присутствии щелочей (реакция Шоттен-Баумана) или пиридина:



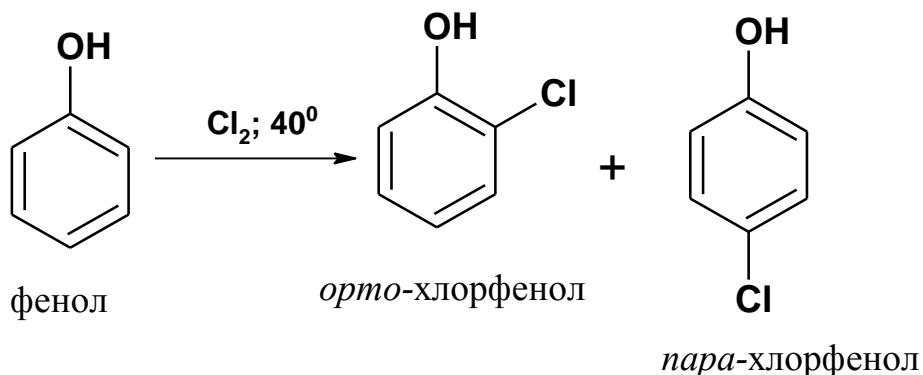
*Реакции замещения в ароматическом кольце:*

### Реакция галогенирования

Галогенирование фенола протекает чрезвычайно легко без катализаторов, достаточно действия на него бромной воды и образуется трибромфенол – это качественная реакция на фенолы.

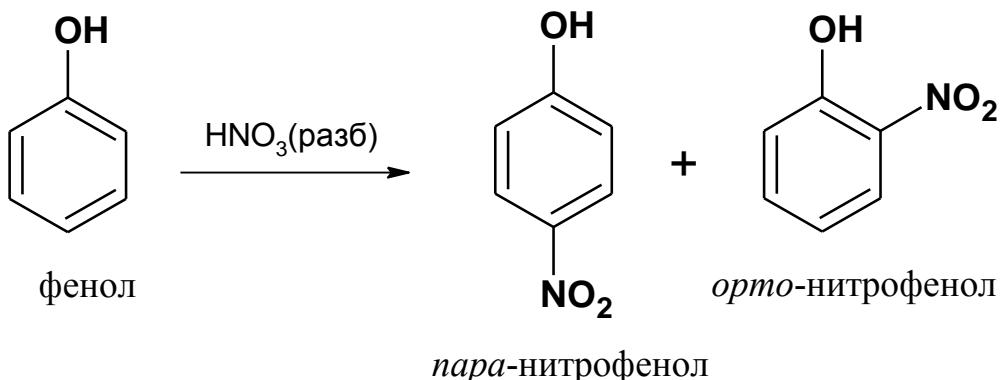


Взаимодействие фенола с галогенами без растворителя или в низкополярных растворителях при низкой температуре и эквимольном соотношении реагентов приводит к образованию моногалогенфенолов:

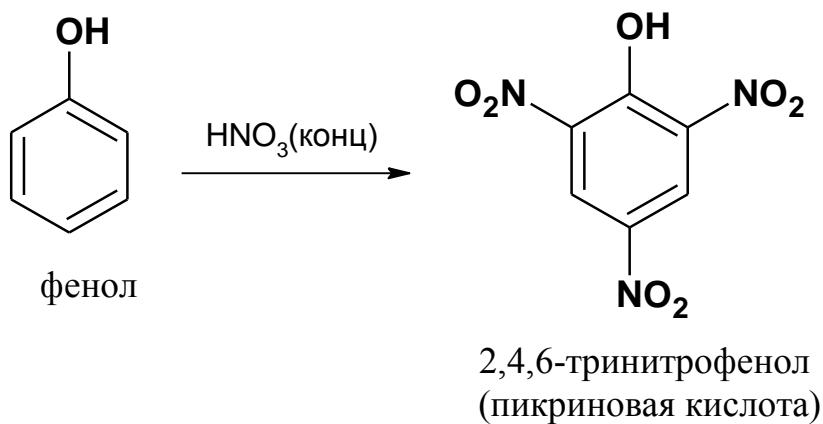


### Реакция нитрования

Нитрование фенола идет легче бензола уже при действии разбавленной азотной кислоты. Получается смесь *ортого*- и *пара*-нитрофенолов:

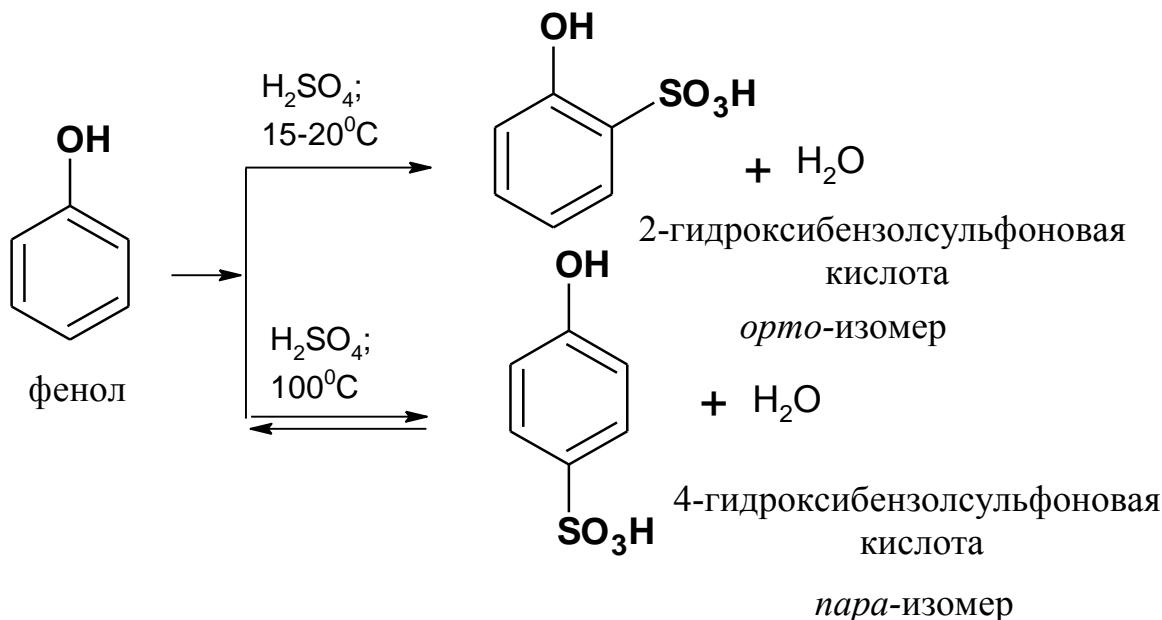


При действии на фенол концентрированной азотной кислоты получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



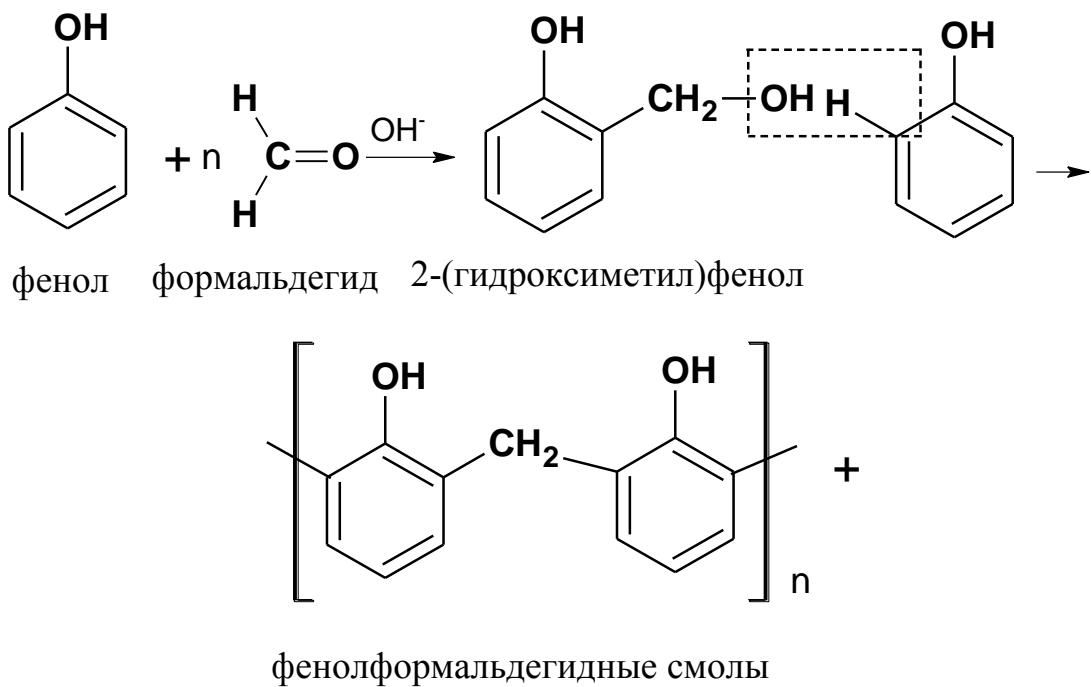
### Реакция сульфонирования

Фенол также легко сульфенируется концентрированной серной кислотой, при этом образование *ортого*- и *пара*-изомера зависит от температуры:



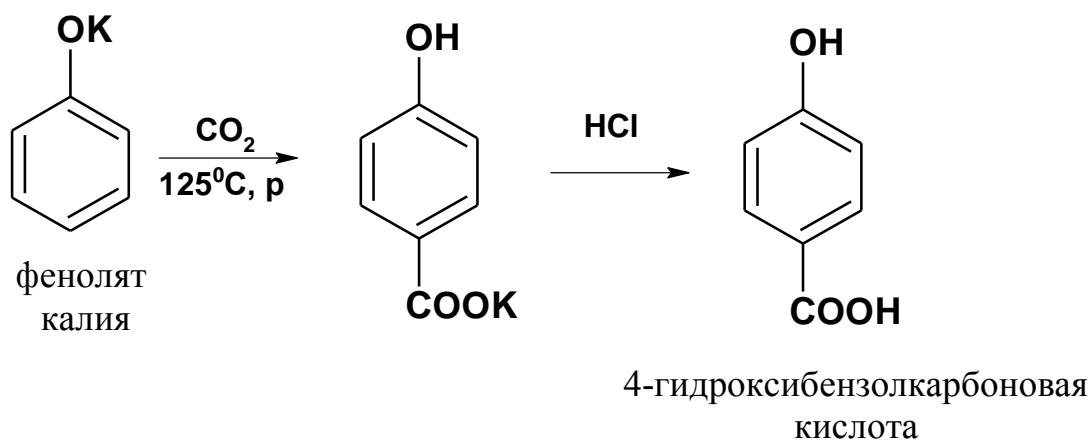
### Конденсация фенола с альдегидами

Фенол легко конденсируется с альдегидами образуя на первом этапе соединения, аналогичные продуктам альдольной конденсации, с формальдегидом в слабощелочной среде образуется 2- или 4-(гидроксиметил)фенолы. Тип конденсации легко повторяется и образуются полимерные продукты, которые лежат в основе производства фенолформальдегидных смол:

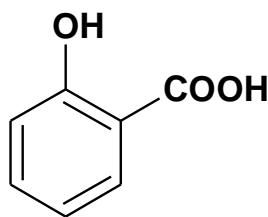


### Синтез фенолкарбоновых кислот

Реакция Кольбе-Шмитта - взаимодействие фенолятов натрия и калия с диоксидом углерода при нагревании и под давлением при этом в зависимости от температуры образуются 2- или 4-изомеры гидроксибензолкарбоновой кислоты:

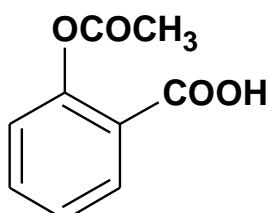


Салициловая кислота и некоторые ее производные применяются в качестве лекарственных препаратов (аспирин, салол и т.д.):



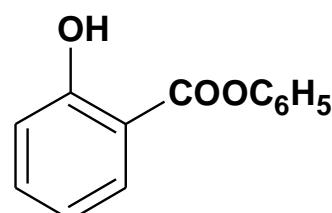
салациловая  
кислота

2-гидроксибензолькарбо  
новая кислота



ацетилсалациловая кислота  
(аспирин)

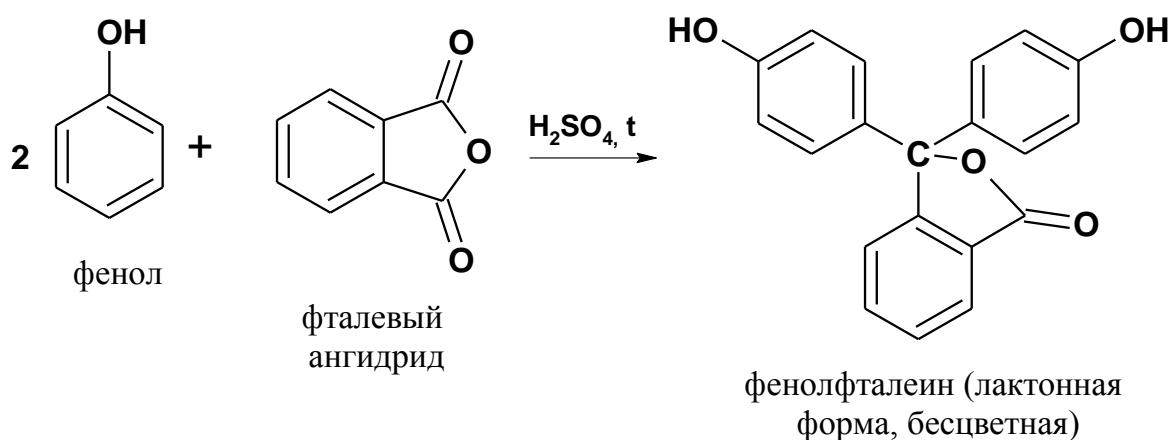
2-ацетоксибензолькарбо  
новая кислота



фенилсалацилат  
(салол)

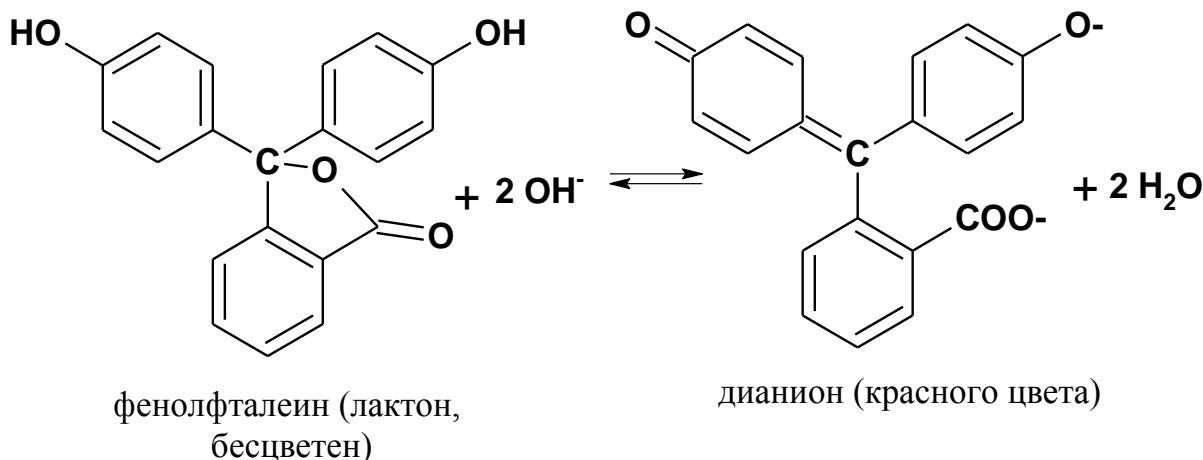
фенил-2-гидроксибензоль  
карбоксилат

### Синтез триалкилметановых красителей



фенолфталеин (лактонная  
форма, бесцветная)

Фенолфталеин (4,4'-дигидроксифталоферон или 3,3-ди-(4-гидроксифенил)фталид) – трифенилметановый краситель, кислотно-основный индикатор, изменяющий окраску от бесцветной (при  $\text{pH} < 8,2$ ) до красно-фиолетовой, «малиновой» (в щелочной); но в кислоте — вновь бесцветен. В щелочной среде лактонный цикл раскрывается с образованием дианиона, имеющего интенсивный красный цвет:



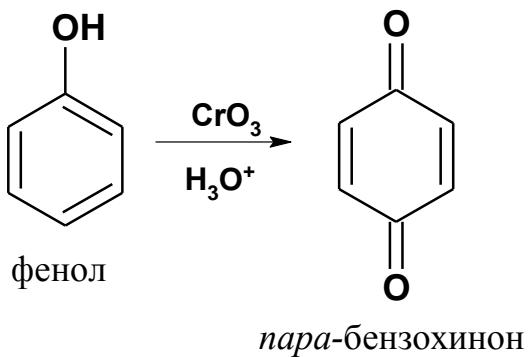
фенолфталеин (лактон,  
бесцветен)

дианион (красного цвета)

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, но хорошо – в спирте и диэтиловом эфире.

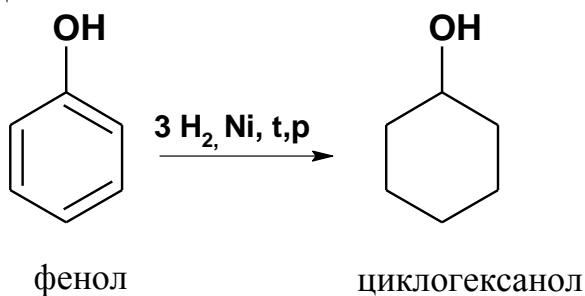
### Окисление фенола

Реакции окисления фенолов протекают сложно и чувствительны к действию окислителей:



### Восстановление фенола

Фенолы гидрируются водородом над никелевым катализатором в соответствующие циклогексанолы:



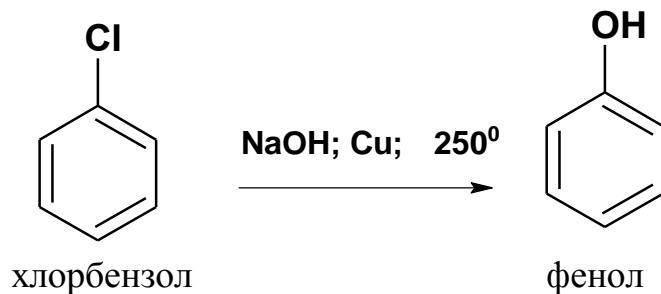
### 3.3.3. Способы получения

#### Сплавление соли бензолсульфоновой кислоты со щелочью:



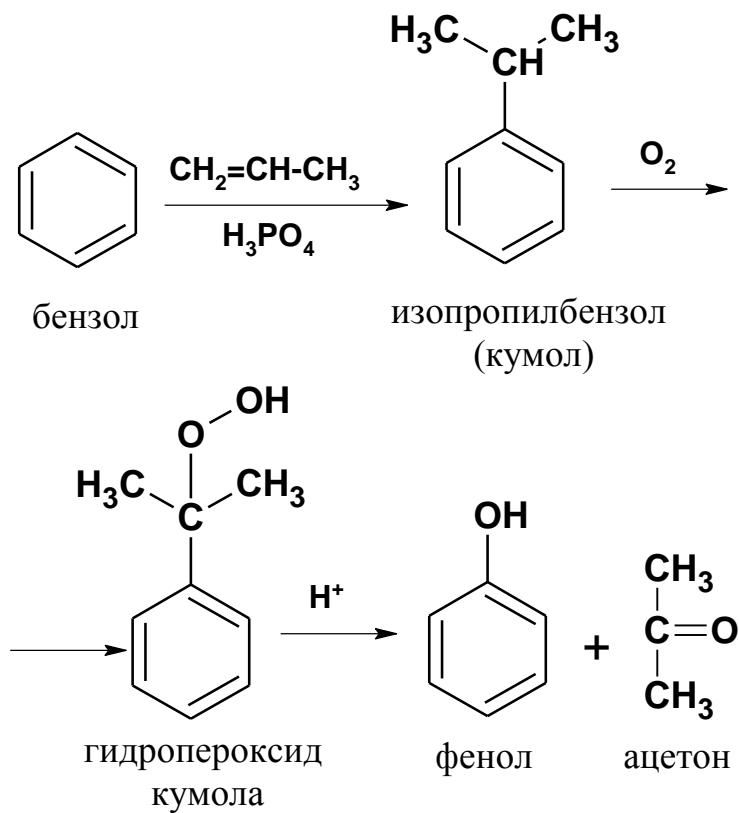
Этот метод широко используется в промышленности с давних времен.

### Гидролиз галогенпроизводных (Дау-процесс):



Хлор, в хлорбензole малоподвижен, и поэтому реакцию ведут либо в присутствии солей меди, либо с раствором едкого натра в автоклаве при  $250^{\circ}\text{C}$ .

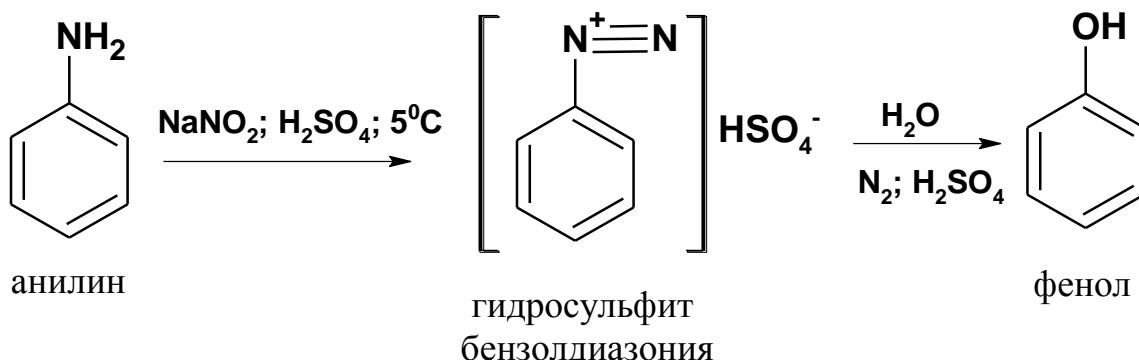
### Кумольный метод – окисление кумола (изопропилбензола):



Кумольный метод – это один из основных промышленных методов производства фенола. Исходным соединением в этом методе является кумол (изопропилбензол), который получают алкилированием бензола пропиленом. Реакция имеет радикальный механизм, поэтому окислению подвергается  $\alpha\text{-C-H}$  связь с

образованием гидропероксида кумола. Его разлагают под действием разбавленной серной кислот и получают два важных для химической промышленности продукта – фенол и ацетон.

### Превращение солей diazonия:



При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой образуются ароматические диазосоединения.

### 3.4. Многоатомные фенолы

*Многоатомные фенолы* – соединения, содержащие более одной гидроксильной группы в ароматическом ядре, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2  
Важнейшие представители многоатомных фенолов

Формула	Название	
	Тривиальная номенклатура	Систематическая номенклатура (IUPAC)
	пирокатехин	1,2-бензолдиол

Окончание табл. 3.2

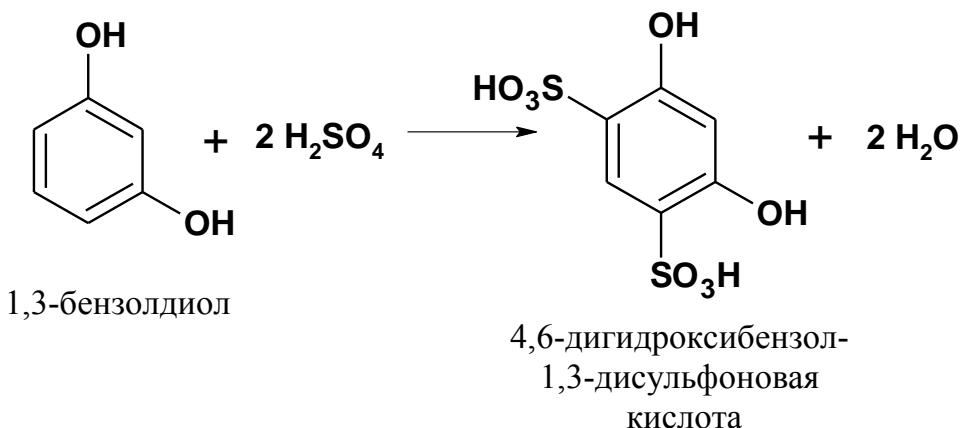
	резорцин	1,3-бензолдиол
	гидрохинон	1,4-бензолдиол
	пирогаллол	1,2,3-бензолтриол
	оксигидрохинон	1,2,4-бензолтриол
	флороглюцин	1,3,5-бензолтриол

### 3.4.1. Химические свойства

Реакции многоатомных фенолов сходны с реакциями одноатомных фенолов; однако, они более реакционноспособны благодаря наличию двух или большего числа гидроксильных групп. По этой причине резорцин и флороглюцин очень активны по отношению к электрофильным реагентам.

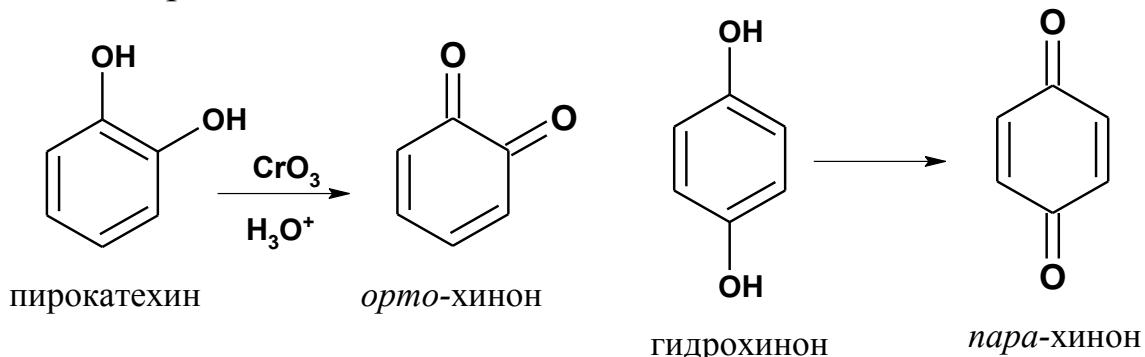
#### Реакции замещения в ароматическом ядре

Даже в мягких условиях удается получить ди- и тризамещенные многоатомные фенолы:



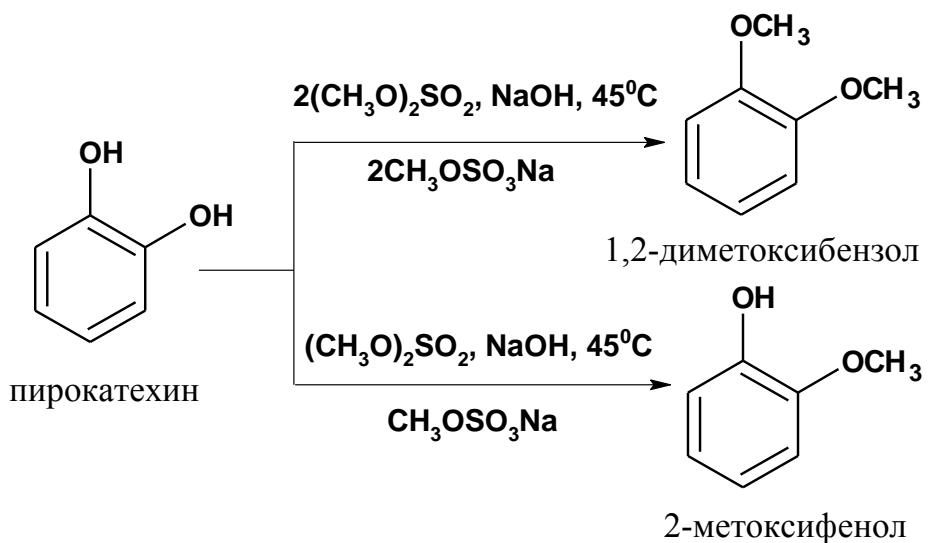
### Реакция окисления

Все многоатомные фенолы легко окисляются, главным образом, в щелочной среде:



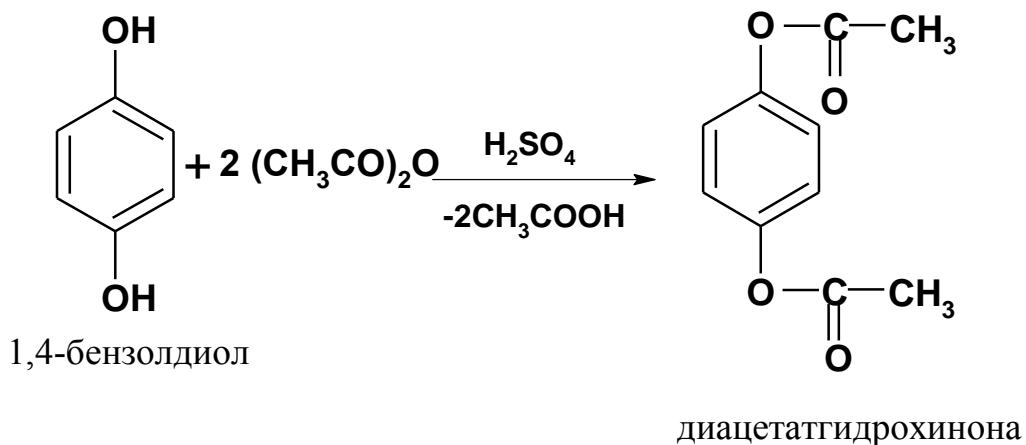
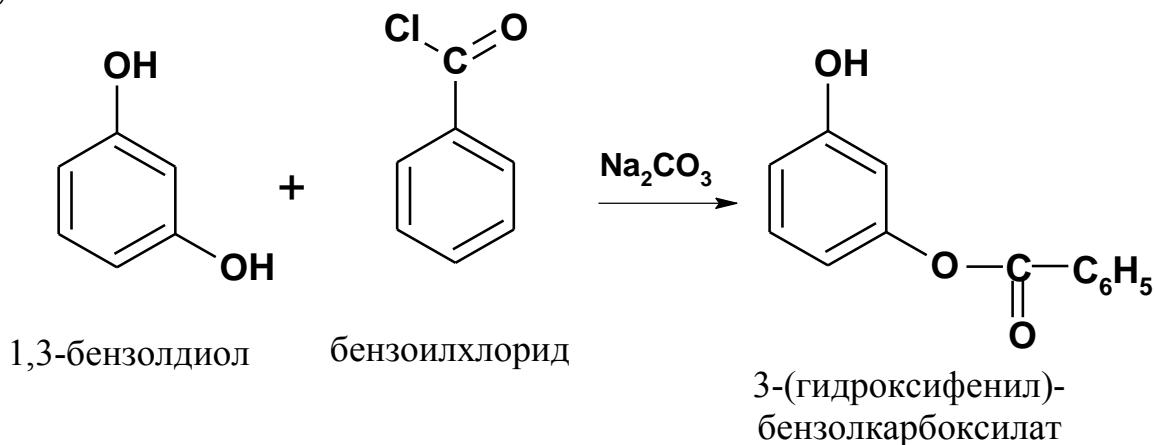
### O-алкилирование многоатомных фенолов

O-алкилирование двухатомных фенолов может протекать по двум гидроксильным группам при избытке алкилирующего агента или одной гидроксильной группе при эквимольном соотношении реагентов:



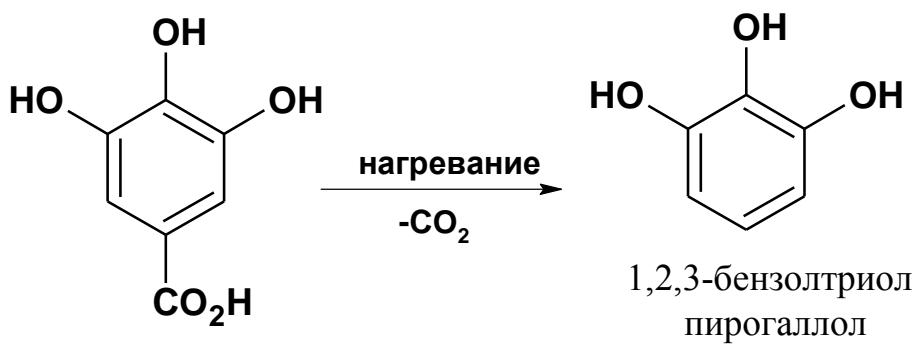
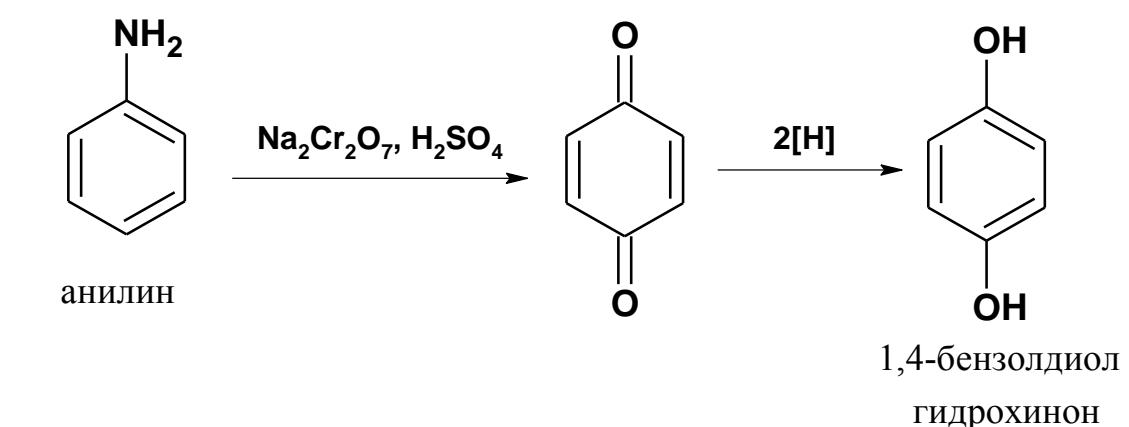
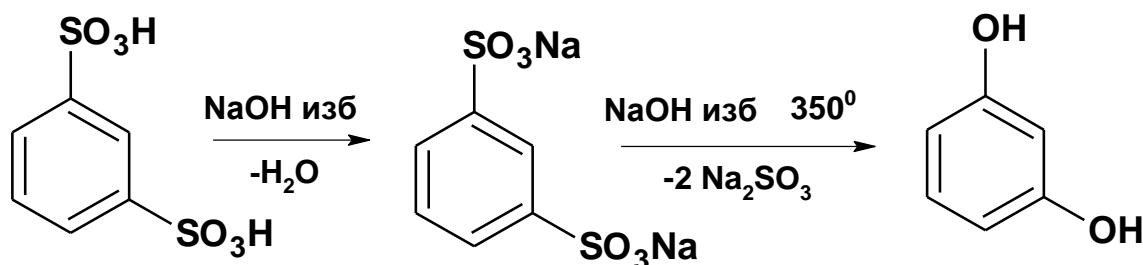
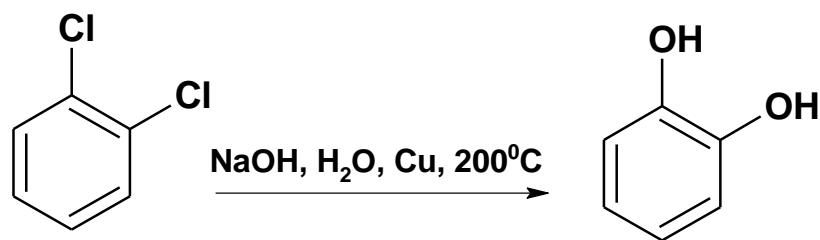
## *O*-ацилирование многоатомных фенолов

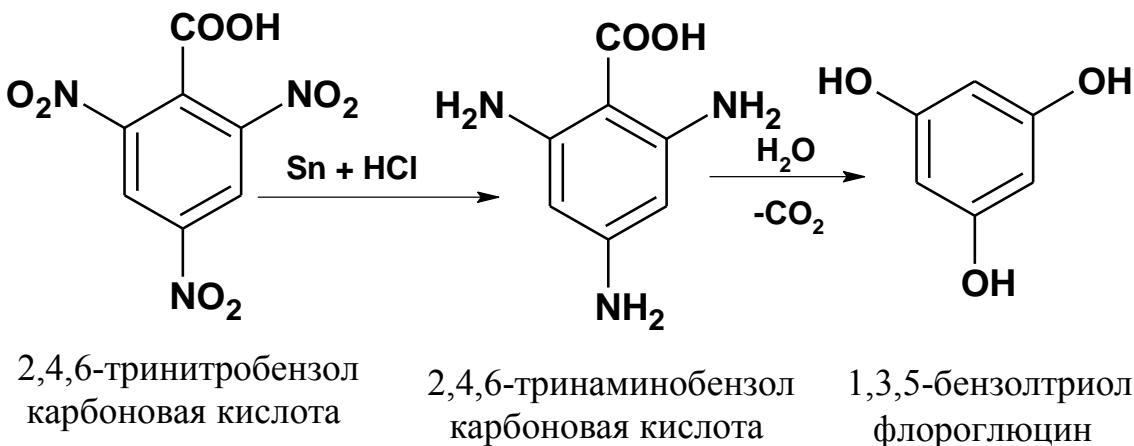
*O*-ацилирование двухатомных фенолов так же, как *O*-алкилирование, может протекать по одной или двум гидроксильным группам:



### 3.4.2. Способы получения

Многоатомные фенолы можно получить теми же методами, что и одноатомные, однако в большинстве случаев их получают в промышленном масштабе специфическими способами:





### 3.5. Применение

Фенолы широко применяются в производстве пластмасс, резин, лекарств, моющих средств, ядохимикатов, топлива и других веществ. Основное применение фенолы находят в производстве различных фенолформальдегидных смол, полиамидов, полиарилатов, полиариленсульфонов, поликарбонатов, эпоксидных смол, антиоксидантов, бактерицидов и пестицидов.

### 3.6. Вопросы для самоконтроля по теме «Фенолы»

1. Продолжите фразу «Фенолы – это ...».
2. Какое из веществ – вода, метанол, фенол – обладает более ярко выраженным кислотными свойствами?
3. Как электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце влияют на кислотность фенола?
4. Как электронодонорные заместители в ароматическом кольце влияют на кислотность фенола?
5. Назовите продукт взаимодействия фенола с концентрированной азотной кислотой в присутствии серной.
6. Что образуется при действии бромной воды на фенол?

7. Назовите тип реакции, при помощи которой получают фенолформальдегидную смолу.

8. Какое сырье используется для промышленного получения фенола?

9. Назовите вещество, при взаимодействии которого с хлорбензолом образуется фенол.

10. Какие две последовательные стадии включает в себя кумольный способ получения фенола?

11. Что является исходным органическим сырьем в процессах щелочного плавления для синтеза фенола?

12. С какой целью фенол долгое время использовался в медицине и почему сейчас для этих целей его не применяют?

13. Каким одно-, двух или трехатомным фенолом является пиrogаллол?

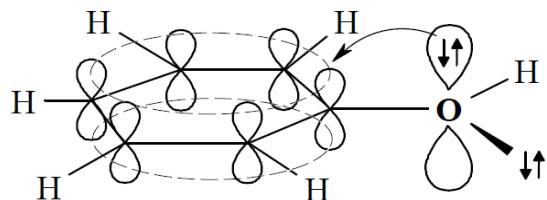
14. Чем надо действовать на анилин, чтобы получить фенол?

15. Продуктом сульфонирования фенола при 100°C является?

### 3.7. Задачи с решениями по теме «Фенолы»

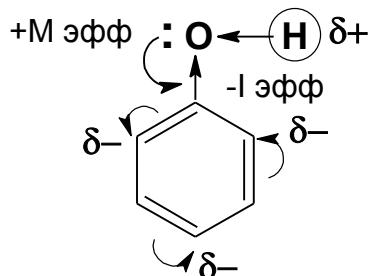
**Задача 1.** Изобразите электронную и структурную формулы фенола. Покажите стрелками сдвиг электронной плотности. Объясните, чем вызвано проявление фенолом слабых кислотных свойств, отличие от спиртов.

**Решение.** В фенолах одна из неподеленных электронных пар кислорода участвует в сопряжении с  $\pi$ -системой бензольного кольца, это является главной причиной отличия свойств фенола от спиртов. Сопряжение гидроксильной группы с ароматическим кольцом обуславливает дефицит электронной плотности на атоме кислорода:



В результате чего протон гидроксильной группы фенолов становится более подвижным, чем в спиртах, т.е. увеличиваются кислотные свойства. В то же время основные и нуклеофильные

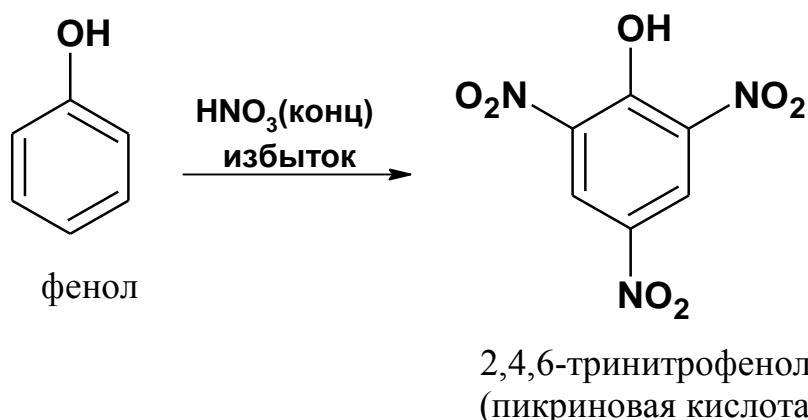
свойства фенольного гидроксила понижены по сравнению со спиртовым. За счет положительного мезомерного эффекта изменены характеристики связи ароматический углерод - кислород, а именно появляется двоесвязанность, несмотря на большую электроотрицательность кислорода. Гидроксильная группа является электронодонорной, положительный мезомерный эффект преобладает над индуктивным эффектом (отрицательным индуктивным эффектом) по системе  $\sigma$  – связей, что приводит к увеличению ее прочности и укорочению в сравнении со связью углерод-кислород в спиртах:



Поэтому реакции, связанные с разрывом связи ароматический углерод – гидроксильная группа, встречаются в фенолах очень редко.

**Задача 2.** Напишите схему нитрования фенола концентрированной азотной кислотой. Какими свойствами будет обладать конечный продукт?

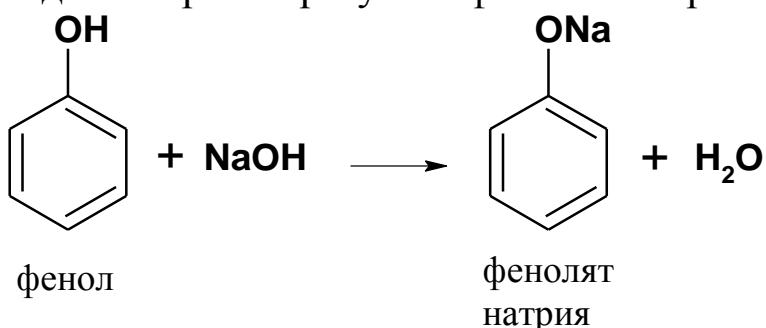
**Решение.** Фенолы очень легко вступают в реакцию нитрования. При действии на фенол концентрированной азотной кислотой образуется 2,4,6-тринитрофенол:



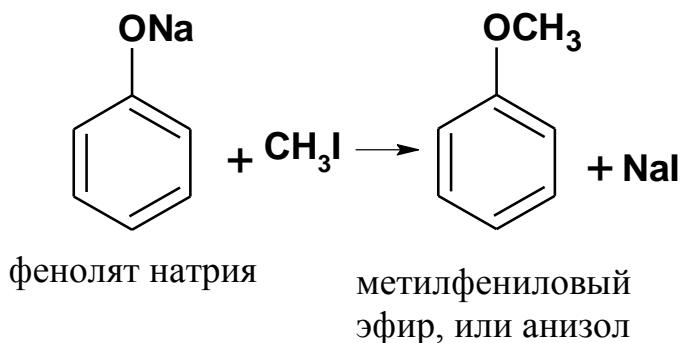
С увеличением числа нитрогрупп кислотность фенолов повышается до такой степени, что 2,4,6-тринитрофенол по силе приближается к минеральным кислотам. По этой причине тринитрофенол называют пикриновой кислотой.

**Задача 3.** Последовательно действуйте на фенол: NaOH и CH<sub>3</sub>I. К какому классу относится полученное соединение, как его назвать?

**Решение.** Значительное сопряжение неподеленной электронной пары атома кислорода фенола с  $\pi$  орбиталями бензольного кольца приводит к понижению основности и нуклеофильности фенолов по сравнению со спиртами. Фенолы как нуклеофилы не реагируют даже с самыми реакционноспособными галогеналканами. При действии на фенол гидроксидом натрия образуется фенолят натрия:



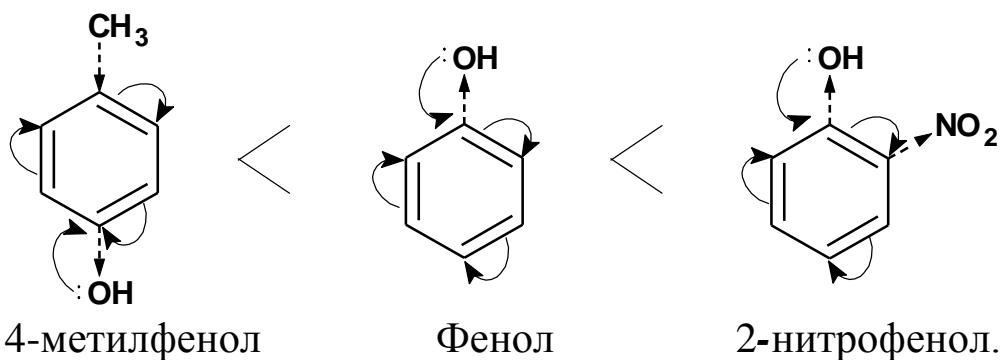
Далее получившийся фенолят натрия реагирует с галогеналканом – йодистым метилом и получается простой эфир – метилфениловый эфир:



**Задача 4.** Приведите структурные формулы соединений и сравните их кислотные свойства: а) *пара*-метилфенол; б) фенол; в) *ортого*-нитрофенол.

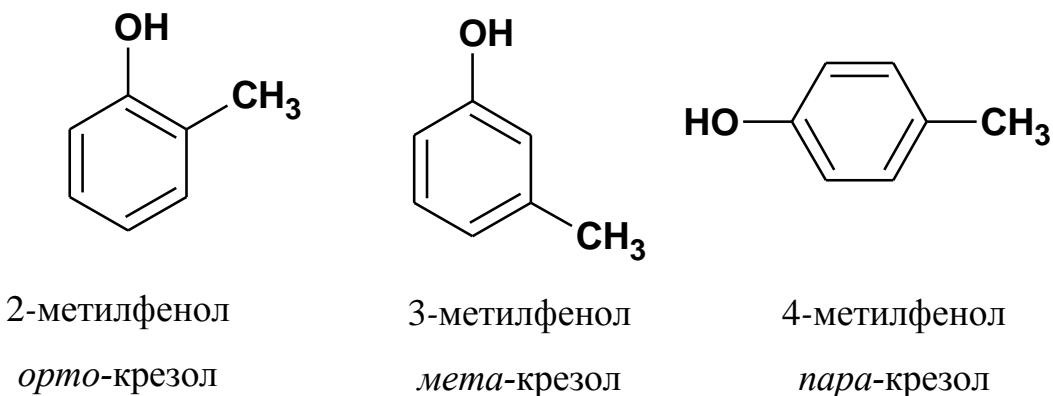
**Решение.** Заместители в ароматическом кольце оказывают влияние на кислотность фенолов. Так, электронодонорные заместители несколько снижают кислотность, в то время как электроноакцепторные сильно ее увеличивают. В 4-метилфеноле метильная группа относится к электронодонорному заместителю, поэтому снижает кислотные свойства. В 2-нитрофеноле нитрогруппа относится к электроноакцепторным. 2,4-Динитрофенол намного превышает по кислотности угольной кислоты и даже несколько

сильнее уксусной кислоты. В приведенном ряду кислотные свойства увеличиваются:



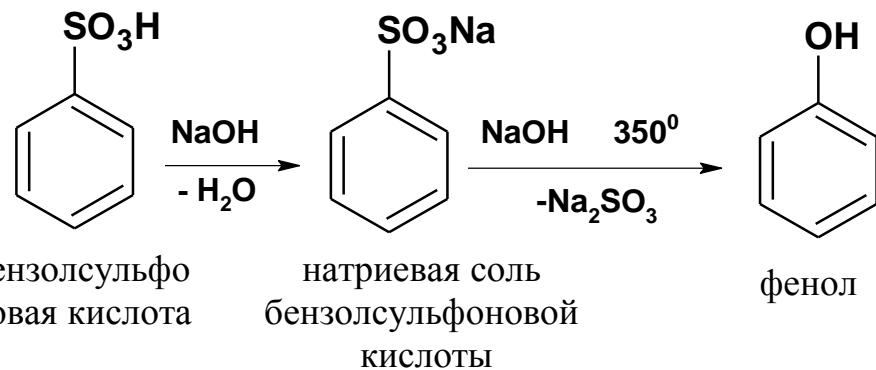
**Задача 5.** Выведите формулы всех изомерных фенолов состава  $C_7H_8O$ . Дайте им названия.

**Решение.** Для фенолов состава  $C_7H_8O$  можно построить три изомера 2-метилфенол (ортого-крезол), 3-метилфенол (*мета* – крезол) и 4-метилфенол (*пара* – крезол):

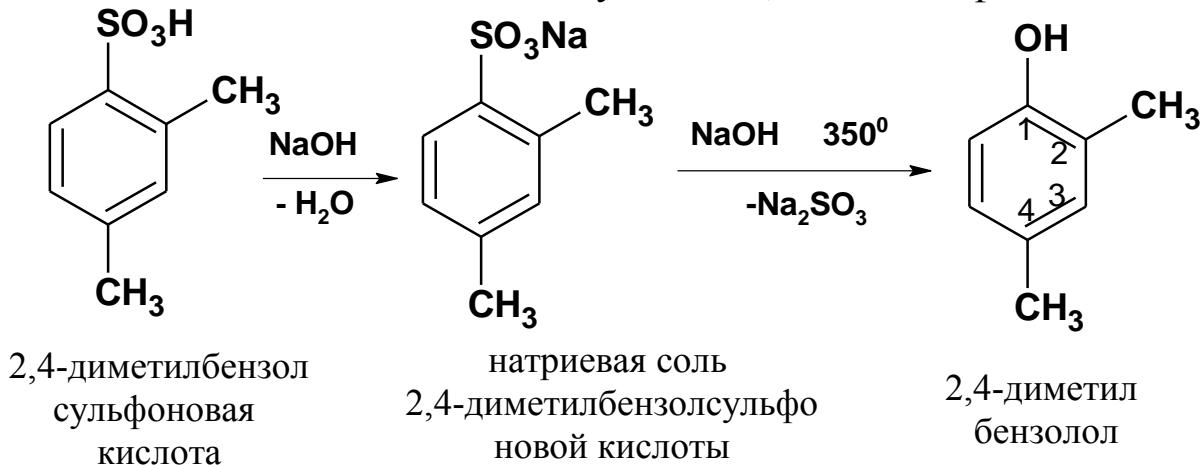


**Задача 6.** Напишите реакции получения фенолов: 1) из бензолсульфоновой кислоты; 2) из 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты

**Решение.** Если в качестве исходного сырья для синтеза фенола выступает сульфоновая кислота, то это метод щелочного плавления солей ароматических сульфоновых кислот. Способ заключается в сплавлении натриевых или калиевых солей ароматических сульфоновых кислот с твердыми щелочами при температуре 300 – 350°C. Это один из наиболее старых способов синтеза фенолов, который сохранил свое значение до настоящего времени. Из бензолсульфоновой кислоты получается фенол:

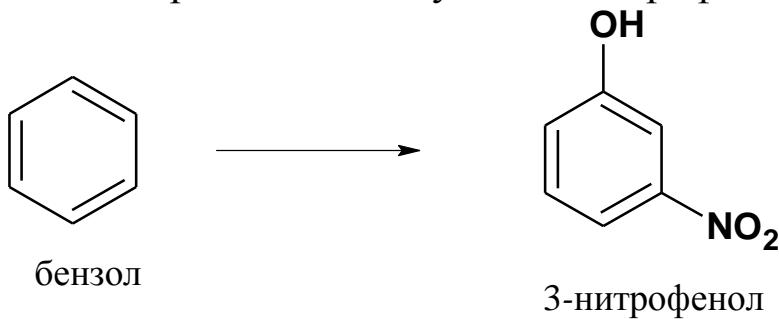


При введении 2,4-диметилбензосульфоновой кислоты в реакцию щелочного плавления получается 2,4-диметилфенол:



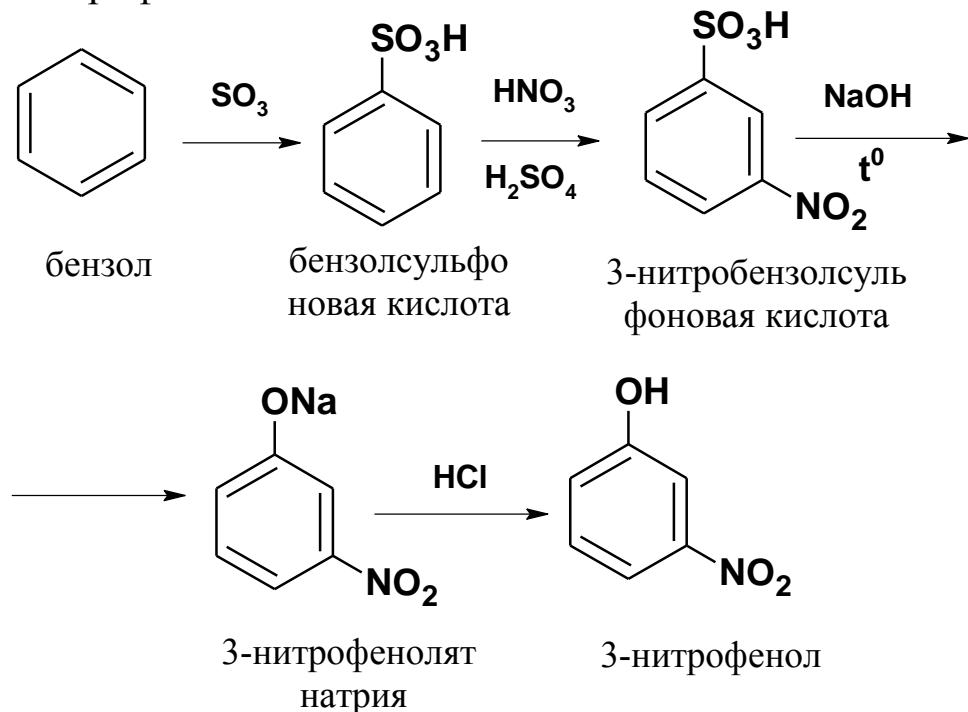
**Задача 7.** Напишите последовательные реакции, с помощью которых можно получить из бензола: 1) *мета*-нитрофенол; 2) *пара*-фенолсульфокислоту.

**Решение.** Для решения такого рода задач сначала нужно записать, что дано и что нужно получить. В обоих заданиях исходное соединение бензол. В первом надо получить 3-нитрофенол:

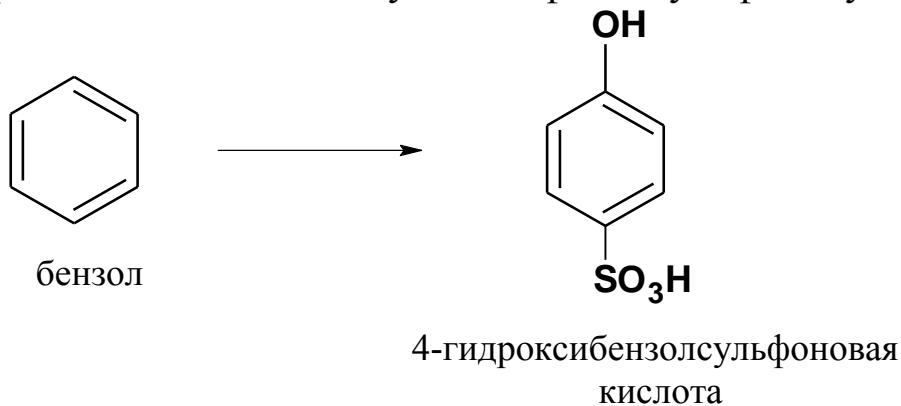


В данном ароматическом углеводороде два заместителя стоят относительно друг друга в *мета*-положении. Поэтому сначала в кольцо нужно ввести ориентант второго рода.

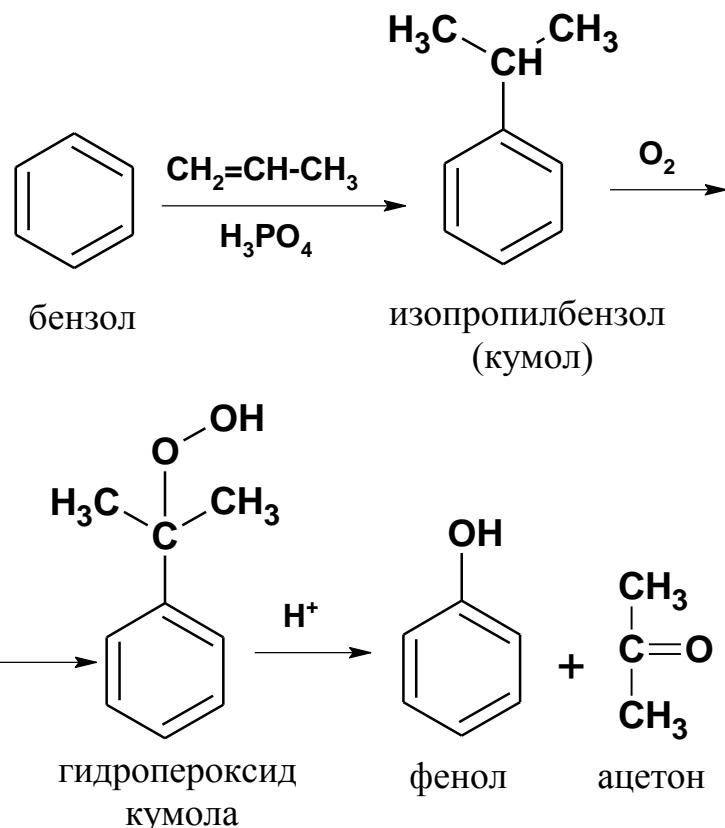
Сначала бензол просульфонируем, получим бензолсульфоновую кислоту, на которую подействуем нитрующей смесью и получим 3-нитробензолсульфоновую кислоту. Далее нужно применить метод щелочного плавления и получить 3-нитрофенолят натрия. И последним действием подкислить минеральной кислотой и получится искомый 3-нитрофенол:



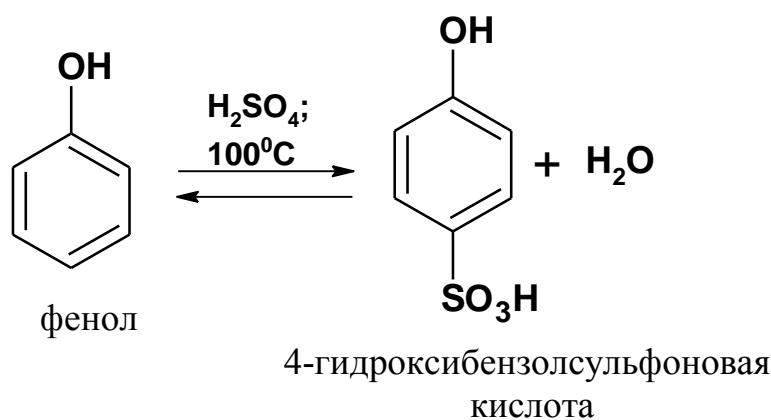
Во втором задании надо получить 4-фенолсульфоновую кислоту:



Два заместителя стоят по отношению друг к другу в *пара*-положении, поэтому сначала надо ввести в кольцо ориентант первого рода. Сперва из бензола кумольным методом получим фенол:

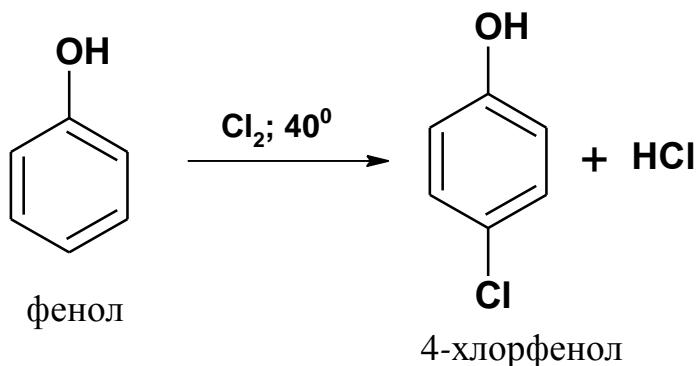


Затем фенол введем в реакцию сульфонирования при  $100^\circ\text{C}$  и получим требуемую 4-гидроксибензольсульфоновую кислоту:

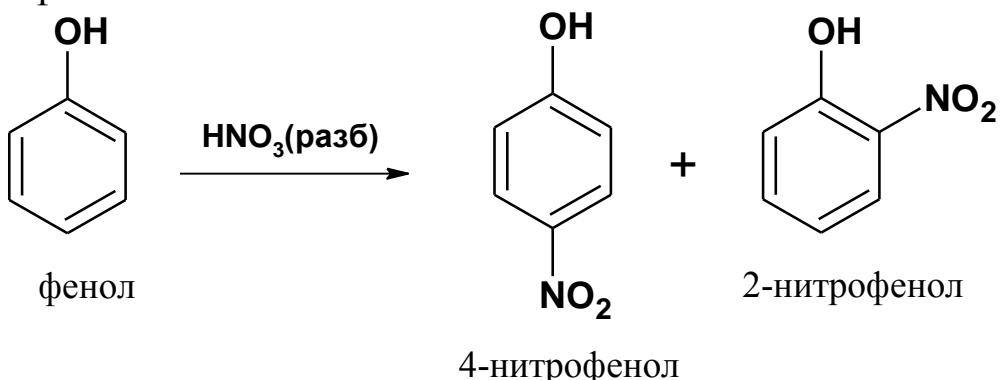


**Задача 8.** Какие однозамещенные фенолы получатся, если его:  
 1) хлорировать; 2) нитровать. Напишите и объясните реакции.  
 Укажите условия протекания реакции.

**Решение.** Взаимодействие фенола с галогенами без растворителя или в низкополярных растворителях при низкой температуре и эквимольном соотношении реагентов приводит к образованию моногалогенфенолов. Хлорирование фенола в расплаве (без катализатора) приводит к образованию преимущественно *пара*-изомера – 4-хлорфенола:



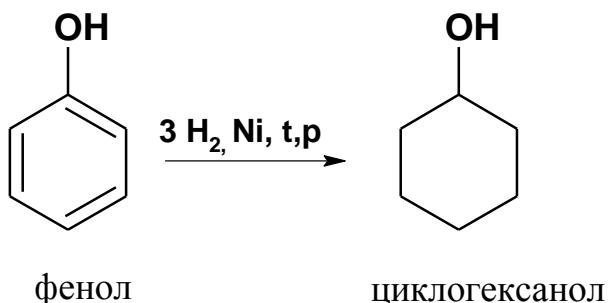
Нитрование фенола идет легче бензола уже при действии разбавленной азотной кислоты. Так, при действии двадцатипроцентной азотной кислоты на фенол получается смесь 2- и 4 - нитрофенолов:



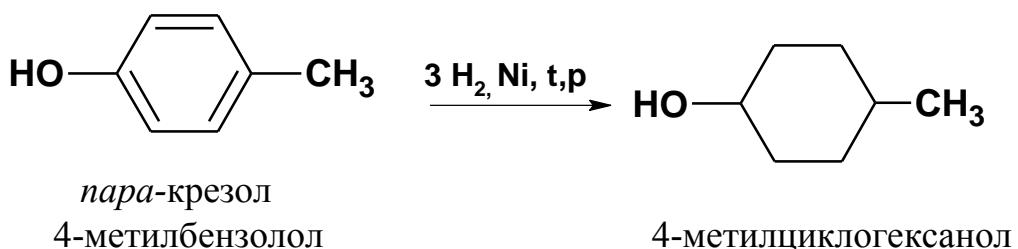
Несмотря на легкость замещения, общий выход изомерных нитрофенолов невысокий. Это объясняется склонностью фенолов к окислению даже при действии разбавленной азотной кислоты, что приводит к образованию смолоподобных продуктов окисления и полимеризации. Варьируя условия реакции, можно изменять соотношение образующихся нитрофенолов: при нитровании азотной кислотой в среде уксусной кислоты получается 2-нитрофенол с выходом 70%.

**Задача 9.** Напишите реакции гидрирования ароматического ядра следующих соединений: 1) фенола; 2) *пара*-крезола.

**Решение.** Фенол может быть восстановлен катализически с образованием циклогексанола, который является исходным сырьем в производстве капролактама:

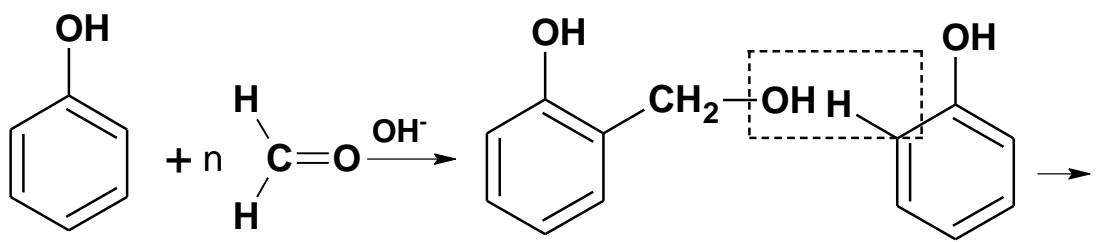


Гидрированием соответствующих фенолов синтезируют широкий круг замещенных циклогексанолов. Из *пара*-крезола при гидрировании получается 4-метилциклогексанол:

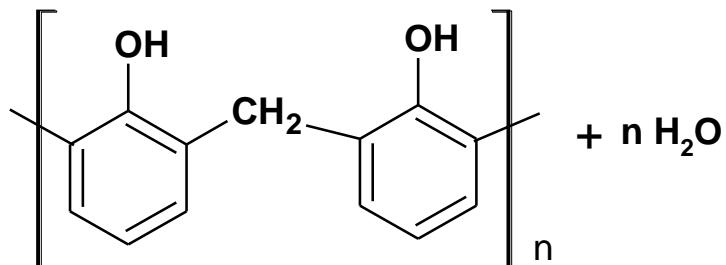


**Задача 10.** Напишите схему образования фенолформальдегидной смолы при взаимодействии *пара*-крезола с уксусным альдегидом. Что вы знаете об образующихся высокомолекулярных соединениях?

**Решение.** Чтобы решить данную задачу, нужно вспомнить, что такое фенолформальдегидные смолы. Еще в конце девятнадцатого века было обнаружено, что при взаимодействии фенола с формальдегидом образуются смолообразные высокомолекулярные продукты. Впоследствии они получили название фенолформальдегидных смол или бакелитов. Структура этих соединений зависит от применяемого катализатора (кислоты или основания) и соотношения реагентов. Первичные продукты реакции – гидроксибензиловые спирты – устойчивы только в щелочной среде и при низкой температуре. В нейтральной или тем более кислой средах они легко взаимодействуют между собой, образуя продукты поликонденсации. Механизм образования фенолформальдегидных смол сложен и представляется схематически. В кислой среде при небольшом избытке фенола образуются новолаки – низкомолекулярные смолы, не содержащие гидроксиметильных групп в бензольном кольце:

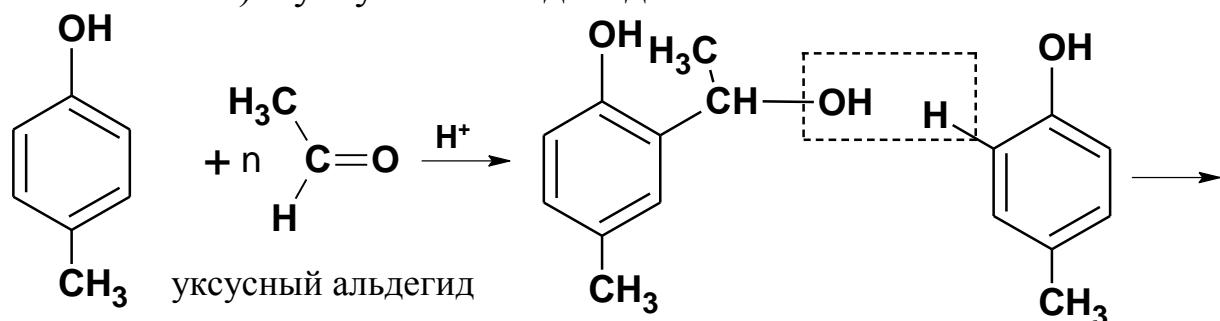


фенол формальдегид 2-(гидроксиметил)фенол



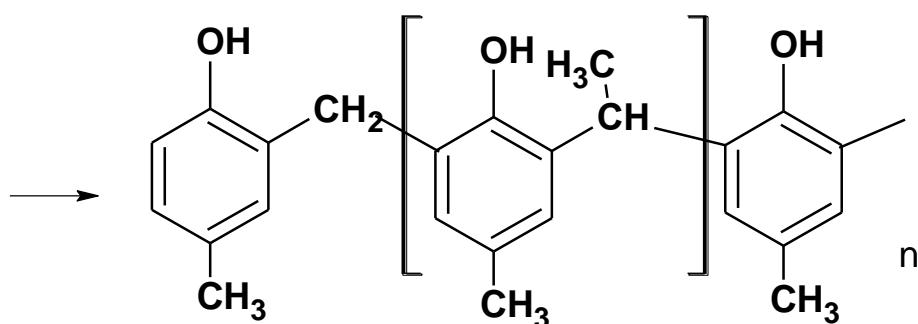
фенолформальдегидные смолы

Теперь вспомнив, как взаимодействует фенол с формальдегидом, можно по аналогии написать взаимодействие *пара*-крезола (4-метилбензолова) с уксусным альдегидом:



*пара*-крезол  
4-метилбензолов

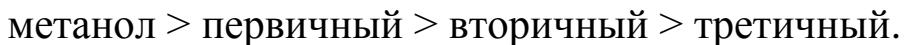
2-(1-гидроксиэтил)-  
4-метилфенол



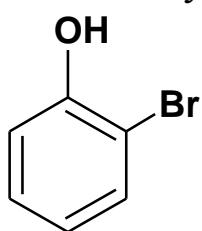
фенолформальдегидная смола

**Задача 11.** Расположите соединения в ряд по уменьшению их кислотности: 1) 3-бромфенол; 2) вода; 3) 1-пропанол; 4) фенол; 5) орто-крезол. Дайте объяснение.

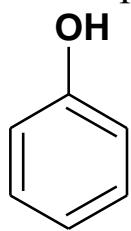
**Решение.** Фенолы – значительно более сильные кислоты, чем вода, но гораздо более слабые кислоты, чем карбоновые кислоты. Спирты – более слабые кислоты, чем вода, следовательно, фенолы более сильные кислоты, чем спирты. Карбоновая кислота > фенол > вода > спирт. Кроме того, кислотность спиртов в зависимости от строения алкильной группы изменяется в следующем порядке:



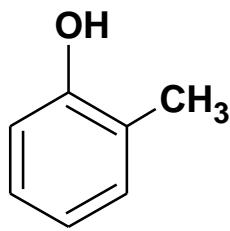
Следовательно, ряд изменения кислотности разных классов соединений можно записать в следующем виде: карбоновая кислота > фенол > вода > метанол > первичный спирт > вторичный спирт > третичный спирт. Кислотность соединения зависит от того, насколько анион может распределить отрицательный заряд. Спирты отличаются от воды наличием алкильной группы. Поскольку алкильная группа имеет тенденцию подавать электроны, она будет увеличивать отрицательный заряд на гидроксильном анионе, и, следовательно, делать анион менее устойчивым. Т. е. индуктивный эффект алкильных групп приводит к тому, что спирты более слабые кислоты, чем вода. Чем больше алкильных групп, тем менее кислым будет спирт. Более высокая кислотность фенолов, чем у спиртов объясняется тем, что феноксид-ион в результате мезомерной делокализации отрицательного заряда стабильнее алкоксид-ионов. Заместители в ароматическом кольце оказывают влияние на кислотность фенолов. Так, электронодонорные заместители несколько снижают кислотность, в то время как электроноакцепторные сильно ее увеличивают. Так, в нашем случае ряд по изменению кислотности выглядит следующим образом:



3-бромфенол



фенол



ортого-крезол

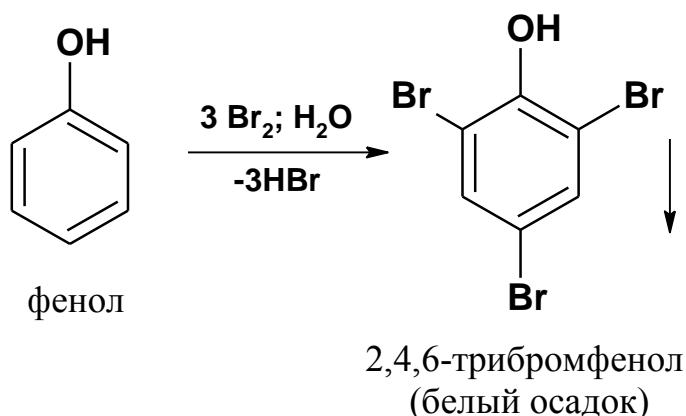


вода 1-пропанол

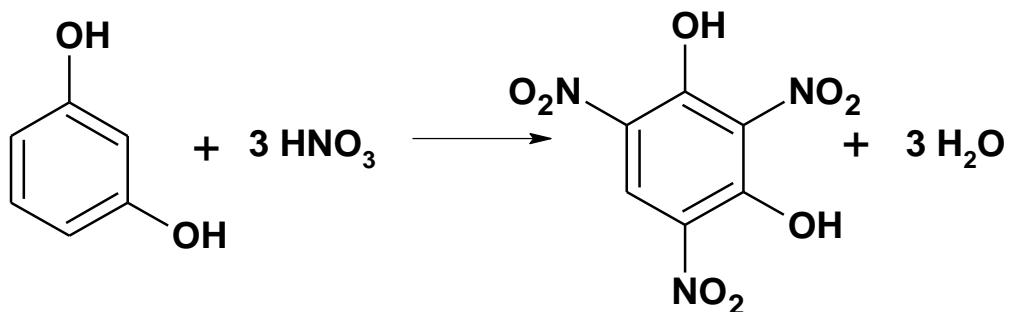
→  
**уменьшение кислотности**

**Задача 12.** Какие соединения могут быть получены при действии: 1) избытка бромной воды на фенол; 2) избытка азотной кислоты на резорцин?

**Решение.** При действии на фенол бромной водой галогенирование протекает очень легко. Вероятно, полярный растворитель вода сольватирует молекулу фенола, в результате чего сольватированная гидроксильная группа проявляет больший электронодонорный эффект, чем не сольватированная. Следствием этого является легкое и трудно контролируемое замещение водорода сразу в трех положениях с образованием 2,4,6-трибромфенола, осадок белого цвета. Эта реакция является качественной реакцией на фенол:



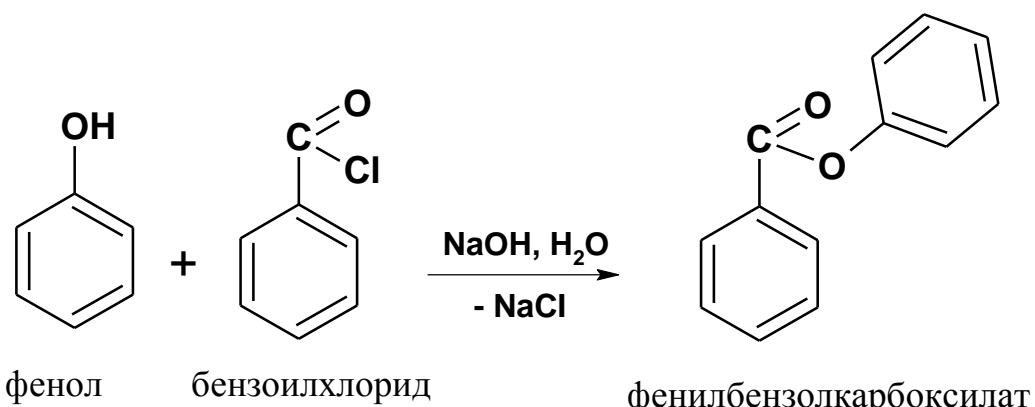
В реакции электрофильного замещения двухатомные фенолы вступают много легче, чем фенол. В кольцо двухатомных фенолов удается ввести два и даже три новых заместителя даже в мягких условиях. При электрофильном замещении с участием резорцина гидроксилы действуют согласованно:



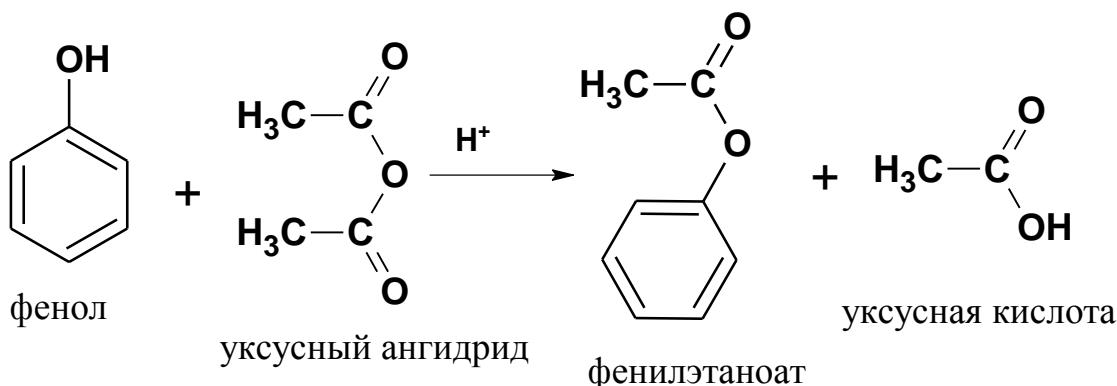
**Задача 13.** Напишите реакции, протекающие при действии на фенол: 1) бензоилхлорида; 2) уксусного ангидрида.

**Решение.** Данные реакции относятся к о-ацилированию фенолов. Так как фенолы обладают низкой нуклеофильностью, поэтому реагируют только с активными ацилирующими реагентами –

хлорангидридами и ангидридами. Алифатические хлорангидриды реагируют особенно активно. Ароматические хлорангидриды значительно менее реакционноспособны, чем алифатические:

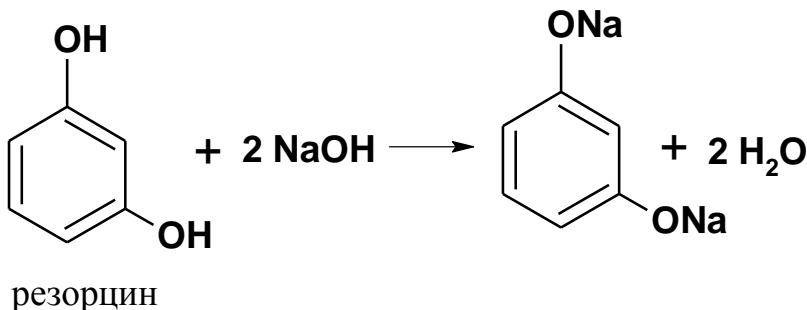


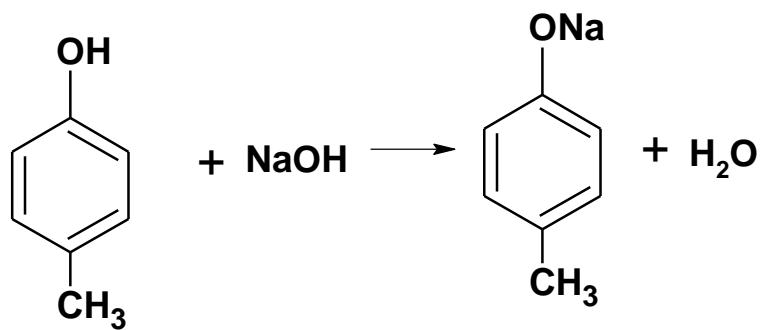
Сложные эфиры уксусной кислоты часто получают реакцией фенолов с уксусным ангидридом, при этом получается фенилэтаноат:



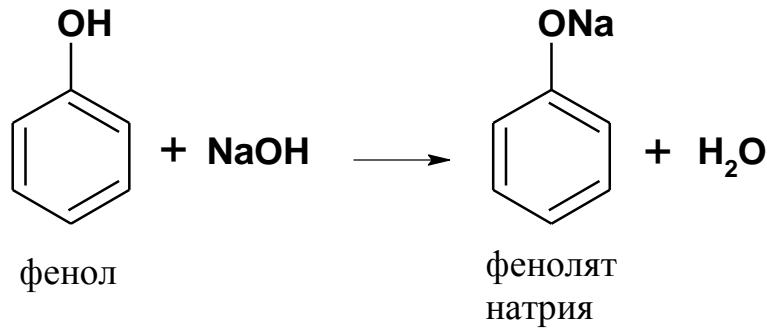
**Задача 14.** Как относятся к действию водного раствора щелочи:  
1) резорцин; 2) *пара*-крезол; 3) фенол?

**Решение.** Повышенная кислотность фенолов по сравнению со спиртами проявляется в способности фенолов образовывать с водными растворами щелочей соли, называемые фенолятами:





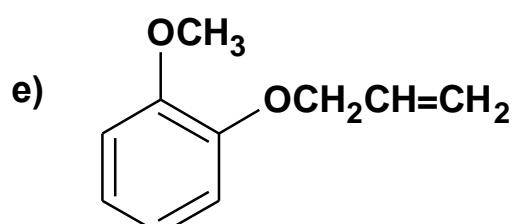
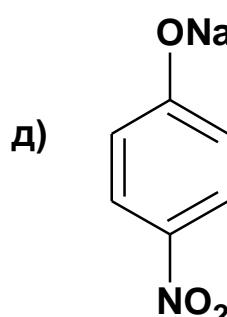
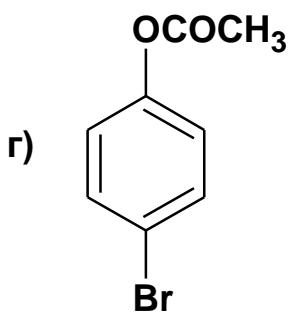
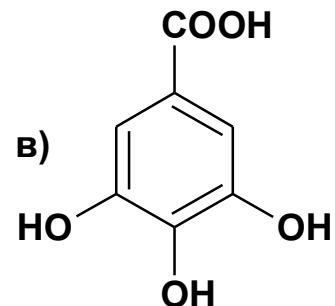
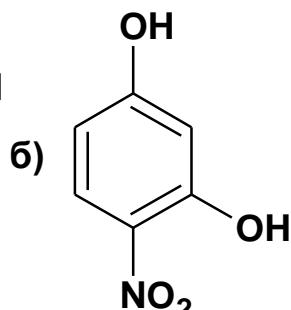
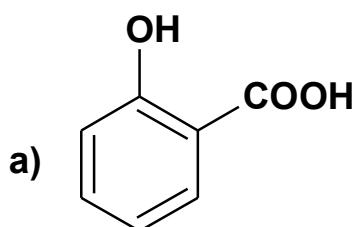
*para*-крезол



фенол

фенолят  
натрия

**Задача 15.** Назовите соединения:



**Решение.** а) 2-гидроксибензолкарбоновая кислота (салациловая кислота); б) 4-нитро-1,3-бензолдиол; в) 3,4,5-тригидроксибензолкарбоновая кислота (галловая кислота); г) 4-

(бромфенил)этаноат; д) *пара*-нитрофенолят натрия; е) аллил-(2-метокси)фениловый эфир.

### 3.8. Решите самостоятельно

**Задача 1.** Расположите следующие соединения в порядке повышения кислотности: *пара*-крезол; 4-хлорфенол; 4-нитрофенол. Укажите причину различий.

**Задача 2.** Укажите причину изменения основности и нуклеофильности фенолов по сравнению со спиртами. Как они меняются при введении в ароматическое кольцо фенола заместителя 1 или 2 рода?

**Задача 3.** Как получить простой эфир из фенола? Почему нельзя получить эфир дегидратацией? Приведите пример реакции.

**Задача 4.** Какие взаимодействия возможны в смеси: Фенол + этилат натрия? Этанол + фенолят натрия?

**Задача 5.** Получите фенол методом сульфонирования бензола. Напишите реакцию взаимодействия фенола с NaOH, а продукт реакции с бромистым метилом.

**Задача 6.** Как получить сложный эфир фенола? В чем причины такого поведения фенолов? Приведите пример реакции.

**Задача 7.** При помощи каких реагентов можно осуществить *O* ацилирование фенола? Можно ли получить фенилацетат (фениловый эфир уксусной кислоты) нагреванием фенола с хлористым ацетилом (1:1) в присутствии AlCl<sub>3</sub>?

**Задача 8.** Расположите анионы в порядке возрастания нуклеофильности: гидроксил, фенолят, метилат. В чем причина различий свойств?

**Задача 9.** Исходя из толуола, синтезируйте фенилбензилкарбинол (галоидирование, реакция Гриньяра).

**Задача 10.** Приведите схему получения фенола из бензола и 1-бутина через стадию образования гидроперекиси вторичного бутилбензола (по аналогии с кумольным методом получения фенола).

**Задача 11.** Получите гидрохинон из бензола через стадию синтеза фенола. Введите фенол в реакцию с раствором едкого натра. Конечный продукт обработайте хлористым ацетилом.

**Задача 12.** Получите 1,3дибензолдиол из бензола. Напишите для 1,3дибензолдиол реакции: а) с хлористым метилом (2 моля), б) с хлористым ацетилом (2 моля).

**Задача 13.** Подействуйте концентрированной серной кислотой (1 моль) на фенол. Как влияет сульфоновая группа на кислотные свойства фенола?

**Задача 14.** Осуществите цепь превращений:



**Задача 15.** Получите гидрохинон из бензола через стадию синтеза фенола. Введите фенол в реакцию с раствором едкого натра. Конечный продукт обработайте хлористым ацетилом.

**Задача 16.** Получите фенол щелочным гидролизом хлорбензола. Напишите реакции фенола с азотной кислотой (замещение в ядро).

**Задача 17.** Получите фенол окислением изопропилбензола (кумола). Напишите реакции взаимодействия фенола с хлором (в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ).

**Задача 18.** Получите фенол любым способом и подействуйте на него бромной водой. Назовите продукт реакции.

**Задача 19.** Напишите реакцию конденсации фенола с формальдегидом.

**Задача 20.** Получите *мета*-крезол из бензола. Подействуйте на него ангидридом уксусной кислоты.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Газизов, М.Б. Номенклатуры химических соединений: учебное пособие / М.Б. Газизов, Р.Ф. Каримова, К.С. Газизова, Р.А. Хайруллин. – М.: Альфа-М, 2006. – 352 с.
2. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. Кн. 1: Основной курс / В.Л. Белобородов, С.Э. Зарубян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под. ред. Н.А. Тюкавкиной. – 4 е изд., стереотип. – М: Дрофа, 2008. – 638 с.
3. Органическая химия. Задания для контрольных работ и методика их решений. Часть 1: учебное пособие / В.Г. Урядов, Ш.Н. Ибрагимов, О.Д. Хайруллина; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2020. – 356 с.
4. Органическая химия. Задания для контрольных работ и методика их решений. Часть 2: учебное пособие / В.Г. Урядов, Д.Б. Багаутдинова, Т.В. Кузнецова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2013. – 327с.
5. Методы получения органических соединений: учебное пособие/ Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, А.И. Алехина, Л.Р. Багаува; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2008. – 309 с.
6. Травень, Ф.В. Органическая химия. Т.2 Учебное пособие. – М.: «Лаборатория знаний», 2015. – 550 с.
7. Синяшин, О.Г. Органическая химия: учеб. пособие для студ. вузов, обуч. по напр. «Хим. технология» / О.Г. Синяшин, П.А. Гуревич, Е.Л. Гаврилова. – М.: КДУ: Университет. кн., 2016. – 298 с.
8. Романцова, С.В. Задачи и упражнения по органической химии: Учеб.-метод. пособие для студентов биолог. и эколог. спец. ун-тов / С.В. Романцова, А.И. Панасенко, Н.В. Шель; Федеральное агентство по образованию, Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, 2006. – 115 с.
9. Сборник задач и упражнений по органической химии: методические указания / М-во образования Российской Федерации, Казанский гос. технологический ун-т; [сост.: А. С. Ромахин и др.]. – Казань: Изд-во Казанского гос. технологического ун-та, 2002. – 100 с.
10. Блинов, Л. Н. Сборник задач и упражнений по общей химии: учебное пособие / Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова, Т. В. Соколова. – Санкт-Петербург: Лань, 2021. – 188 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	4
1.1. Физические свойства	4
1.2. Галогенпроизводные со связью $Csp^3-Hal$	5
1.2.1. Номенклатура и изомерия	5
1.2.2. Строение	6
1.2.3. Химические свойства	8
1.2.4. Получение галогеналканов	19
1.3. Галогенпроизводные со связью $Csp^2-Hal$	22
1.3.1. Номенклатура	23
1.3.2. Строение	23
1.3.3. Химические свойства	24
1.3.4. Получение винилгалогенидов и галогенаренов	29
1.4. Галогенпроизводные аллильного и бензильного типов	29
1.4.1. Номенклатура	29
1.4.2. Строение	30
1.4.3. Химические свойства	31
1.4.4. Получение аллил и бензилгалогенидов	31
1.5. Применение галогенпроизводных углеводородов	32
1.6. Вопросы для самоконтроля по теме «Галогенпроизводные углеводородов»	32
1.7. Задачи с решениями по теме «Галогенпроизводные углеводородов»	33
1.8. Решите самостоятельно	48
2. СПИРТЫ	50
2.1. Физические свойства	51
2.2. Предельные одноатомные спирты	52
2.2.1. Изомерия и номенклатура	55
2.2.2. Строение гидроксильной группы	55
2.2.3. Химические свойства одноатомных спиртов	56
2.2.4. Способы получения	64
2.2.5. Применение	68
2.3. Непредельные одноатомные спирты	69
2.3.1. Номенклатура	69
2.3.2. Строение	70
2.3.3. Химические свойства	70
2.3.4. Способы получения	72
2.3.5. Применение	72

2.4.	Ароматические спирты	73
2.4.1.	Номенклатура	73
2.4.2.	Химические свойства	74
2.4.3.	Способы получения	75
2.4.4.	Применение	76
2.5.	Многоатомные спирты	76
2.5.1.	Номенклатура	76
2.5.2.	Химические свойства	77
2.5.3.	Способы получения	82
2.5.4.	Применение	84
2.6.	Вопросы для самоконтроля по теме «Спирты»	84
2.7.	Задачи с решениями по теме «Спирты»	85
2.8.	Решите самостоятельно	104
3.	<b>ФЕНОЛЫ</b>	106
3.1.	Классификация, номенклатура, изомерия фенолов	106
3.2.	Физические свойства	108
3.3.	Одноатомные фенолы	108
3.3.1.	Строение гидроксильной группы в одноатомных фенолах	108
3.3.2.	Химические свойства	109
3.3.3.	Способы получения	118
3.4.	Многоатомные фенолы	120
3.4.1.	Химические свойства	121
3.4.2.	Способы получения	123
3.5.	Применение	125
3.6.	Вопросы для самоконтроля по теме «Фенолы»	125
3.7.	Задачи с решениями по теме «Фенолы»	126
3.8.	Решите самостоятельно	140
	<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>	142

ДЛЯ ЗАМЕТОК

# УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Нина Игоревна Шаталова  
Ольга Данилевна Хайруллина  
Мария Николаевна Сайфутдинова*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ.

Ответственный за выпуск доц. О.Д. Хайруллина

Формат 60x84 1/16. Печ.л. 9,1  
Печать ризографическая.  
Тираж 100 экз. Заказ № 1836

---

Отпечатано в авторской редакции в издательстве  
ООО «Печать-Сервис-XXI век»  
420073, г. Казань, ул. А. Кутуя, д. 88  
(843) 295-14-48, 8 917 898-15-91  
E-mail: Gulaprint@mail.ru