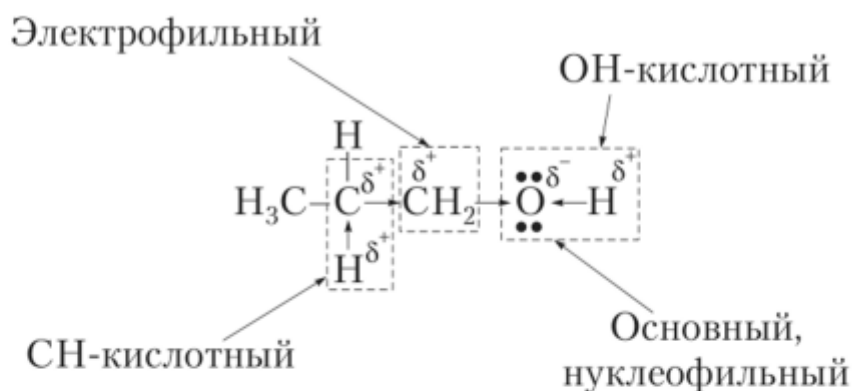


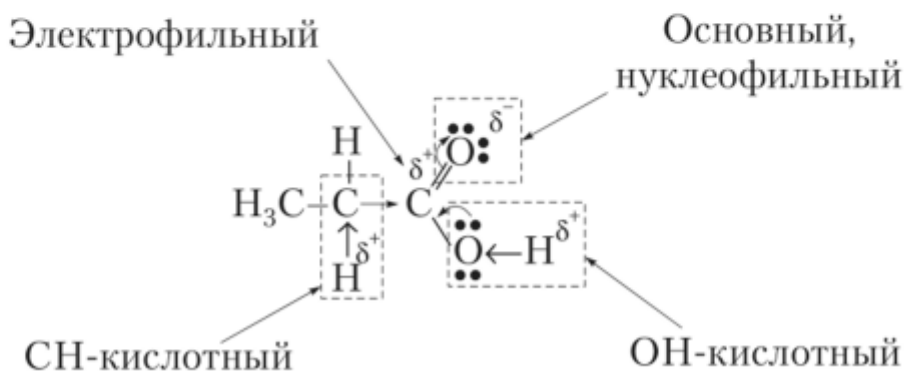
Реакционная способность — это способность органических соединений вступать в химические реакции с разной (большей или меньшей) скоростью. Факторы, определяющие реакционную способность, можно разделить на статические и динамические.

Статические факторы — это электронный фактор, т.е. распределение электронной плотности в молекуле, и пространственный фактор — пространственное строение молекулы.

Электронный фактор — наличие реакционных центров в молекуле. Характерные для определенных классов органических соединений реакционные центры формируются в результате взаимного влияния атомов, индуктивного и мезомерного эффектов функциональных групп. Например, в молекулах непредельных спиртов можно выделить такие реакционные центры:

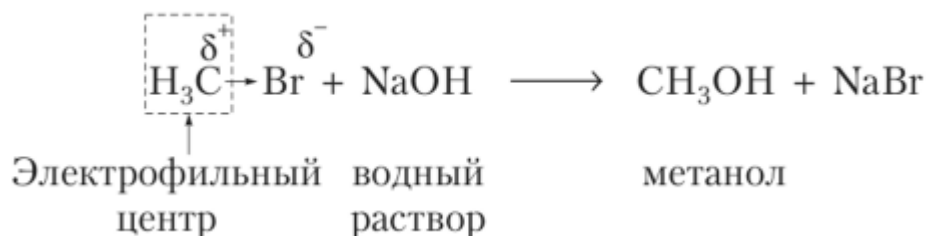


карбоновых кислот:

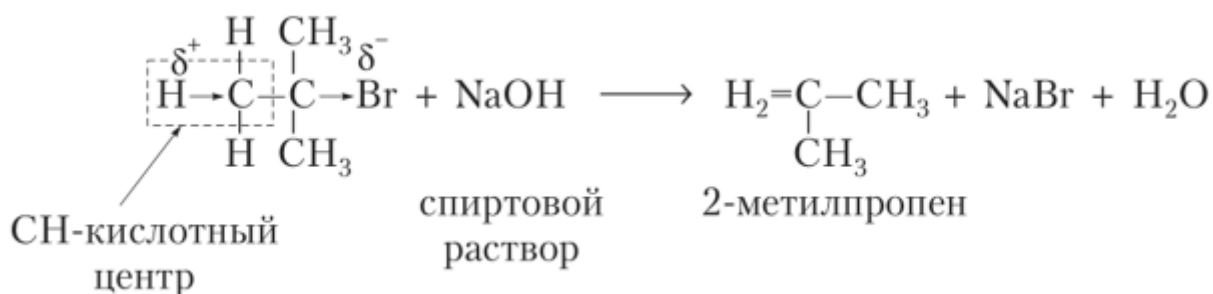


Пространственный фактор определяет пространственную доступность реакционных центров. Часто из-за относительно большого объема

заместителей, окружающих реакционный центр, подход атакующей частицы к нему может быть затруднен и реакция либо не будет идти, либо будет протекать по иному механизму, т.е. с участием другого реакционного центра. Так, при взаимодействии бромистого метила с водным раствором NaOH идет реакция замещения по электрофильному центру и образуется метанол:

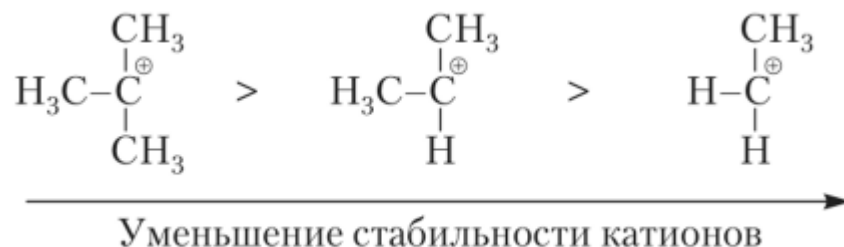


При действии спиртового раствора NaOH идет реакция элиминирования с участием СН-кислотного центра и происходит отщепление HBr с образованием 2-метилпропена:

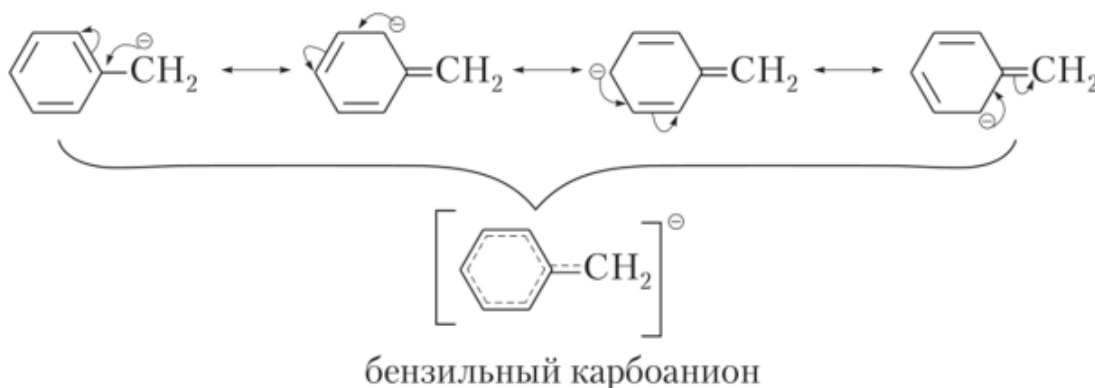
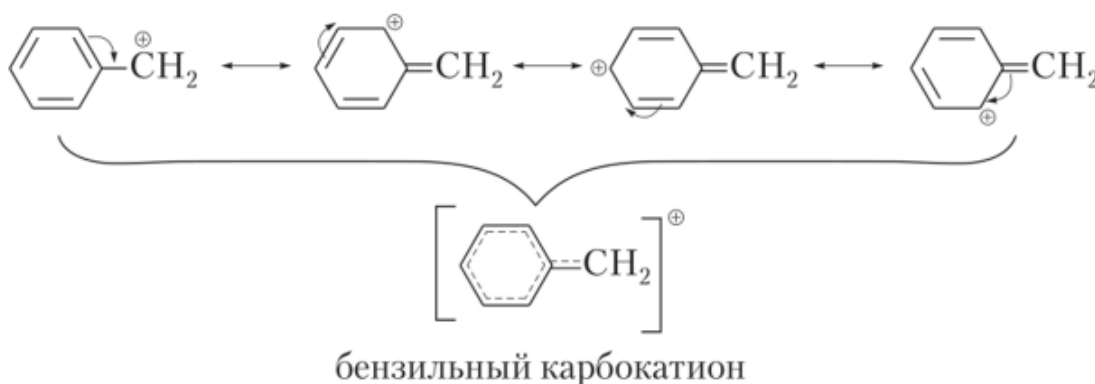
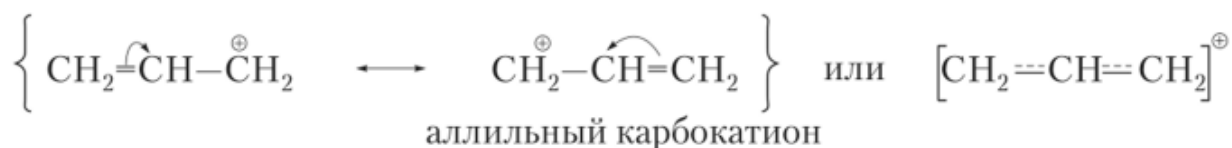


Динамические факторы определяются устойчивостью промежуточных частиц — карбокатионов и карбанионов, свободных радикалов.

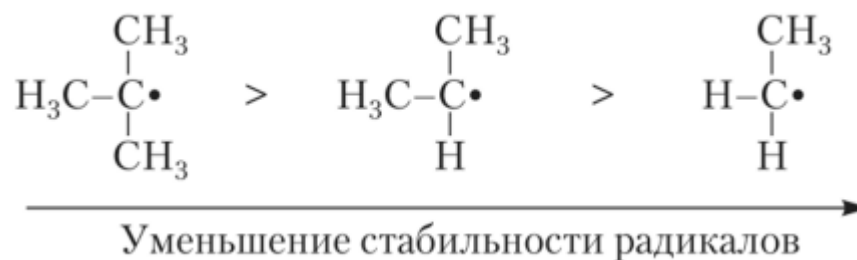
Устойчивость заряженных промежуточных частиц определяется делокализацией заряда положительного (для карбокатионов) либо отрицательного (для карбанионов). Любой из факторов, способствующих уменьшению заряда на атоме углерода, будет оказывать стабилизирующее действие на ион. В составе алкильных карбокатионов алкильные группы, проявляя +/--эффект, уменьшают положительный заряд у соседнего атома углерода, поэтому третичные карбокатионы устойчивее вторичных и первичных:



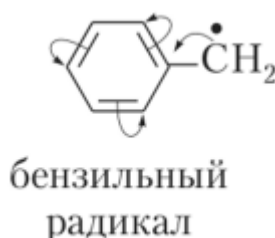
Устойчивость карбокатионов и карбанионов повышается в процессе делокализации электронной плотности по сопряженной системе:



Свободные радикалы — очень реакционноспособные короткоживущие промежуточные частицы, которые стремятся заполнить незавершенный внешний электронный уровень до устойчивого состояния. Алкильные свободные радикалы стабилизируются, как и соответствующие карбокатионы, электродонорными эффектами алкилов, поэтому третичные свободные радикалы более устойчивые, чем вторичные и первичные:



Стабильность радикалов значительно возрастает в процессе делокализации электронной плотности по сопряженной системе p-орбиталей:



В общем случае, всегда предпочтительнее механизмы реакций с образованием более устойчивых промежуточных частиц.

Спирты и фенолы

Спирты – органические вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп (–ОН), напрямую связанных с атомом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации).

Фенолы – соединения ароматического ряда, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с атомами углерода ароматического кольца.

Номенклатура и классификация

При использовании номенклатуры ИЮПАК названия спиртов характеризуются суффиксом **-ол**. В зависимости от числа гидроксильных групп спирты бывают одно-, двух-, трехатомные. В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксильная группа, спирты классифицируют на первичные, вторичные и третичные.

Строение и физические свойства

Строение спиртов отчасти схоже со строением воды. Как и в воде, между молекулами спирта образуются водородные связи, поэтому спирты имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем можно было бы ожидать. Влияние гидроксильной группы на свойства вещества особенно велико в соединениях с короткой углеводородной цепочкой. Например, метанол и этанол неограниченно смешиваются с водой, имеют довольно высокие плотности и температуры кипения для своей молекулярной массы, а высшие спирты являются гидрофобными и мало отличаются по свойствам от аналогичных углеводородов без гидроксильной группы.

Связи О–Н и С–О – полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атом «О» имеет частичный отрицательный заряд δ^- , а атомы «С» и «Н» — частичный δ^+ :

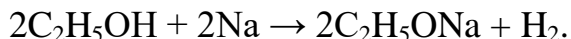


При рассмотрении фенолов необходимо выделить влияние гидроксильной группы –ОН на ароматическое кольцо, которое повышает в бензольном кольце электронную плотность (особенно в орто- и пара-положениях) благодаря одной из неподелённых пар электронов кислорода, участвующей в сопряжении с π -системой бензольного кольца. Смещение неподелённой электронной пары атома О в сторону бензольного кольца приводит к усилению полярности связи О–Н. В итоге молекулы фенола распадаются в водных растворах с элиминированием протона, а значит фенол проявляет себя как слабая кислота. Это является основным отличием фенолов от спиртов, являющихся неэлектролитами. Основная часть одноатомных фенолов при нормальных условиях – бесцветные кристаллические вещества с низкой температурой плавления и специфическим запахом. Фенолы плохо растворяются в воде, но с

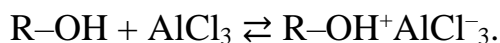
легкостью – в органических растворителях. Они токсичны, а при хранении на воздухе постепенно окисляются и темнеют.

Химические свойства

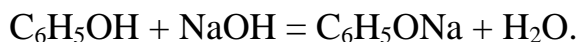
Кислотно-основные реакции спиртов. Спирты способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. Как кислоты, спирты с щелочными и щелочноземельными металлами, а также сильными основаниями (например, амидами или гидридами) реагируют с образованием алкоголятов:



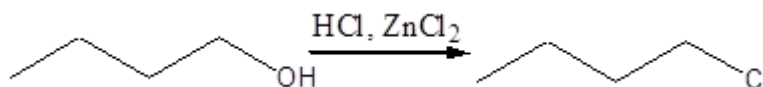
Спирты также проявляют основные свойства – образуют соли с сильными кислотами (соли алкоксония) и дают донорно-акцепторные комплексы с кислотами Льюиса:



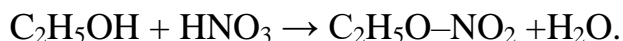
По связи $\text{O-H} \rightarrow$ фенолы в большинстве реакций активнее спиртов, так как эта связь полярнее из-за смещения электронной плотности от кислорода к бензольному кольцу (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π -сопряжения). Фенол с растворами щелочей дает соли – феноляты (например, фенолят калия – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$):



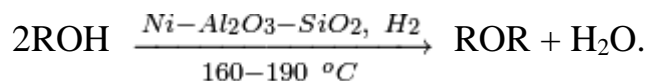
Превращение спиртов в галогеналканы. Одной из наиболее важных реакций с участием связи C-O является превращение спиртов в галогеноалканы. Гидроксильная группа в спиртах может быть замещена на атом галогена:



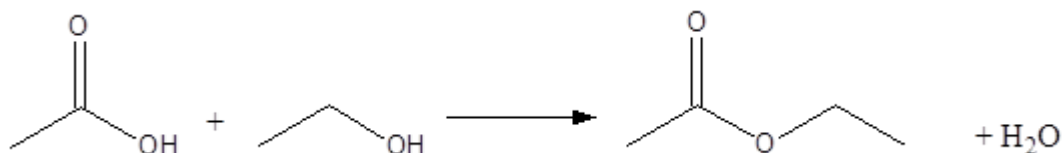
Превращение спиртов в эфиры неорганических кислот. При действии концентрированной азотной кислоты могут быть получены органические нитраты:



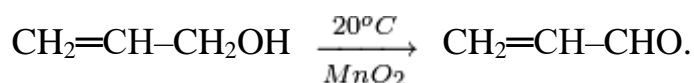
Превращение спиртов в простые эфиры. Медленно нагревая спирты в присутствии серной кислоты обеспечивается межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров:



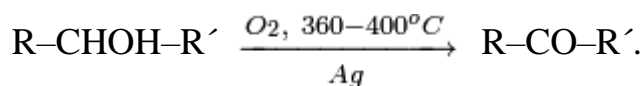
Превращение спиртов в сложные эфиры. Сложные эфиры получают из спиртов в реакциях с органическими кислотами при нагревании с участием кислотного катализатора (чаще всего, концентрированной серной кислоты). Этот процесс имеет название кислотно-каталитической реакции этерификации:



Реакции окисления спиртов. Первичные спирты в зависимости от выбора агента окисляются до альдегидов или карбоновых кислот:

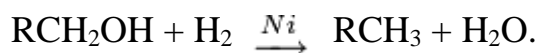


Вторичные – до соответствующих кетонов и кислот:



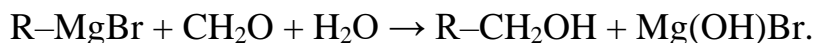
Третичные спирты устойчивы к окислению, однако под действием сильных окислителей могут быть расщеплены с разрывом углеродной цепи в различные карбонильные соединения.

Реакции восстановления спиртов. Неактивированные гидроксильные группы довольно устойчивы к гидрогенолизу и могут быть восстановлены в довольно жёстких условиях. Реакции гидрирования протекают при высоких температурах и давлении, в качестве катализаторов используются: никель, смешанные оксиды хрома-меди и т. д.

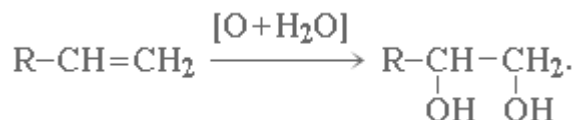


Методы получения

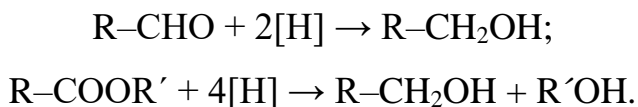
Реакции окисления. Для получения первичных спиртов применяют окисление металлоорганических соединений:



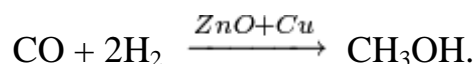
При окислении алкенов происходит образование двухатомных спиртов:



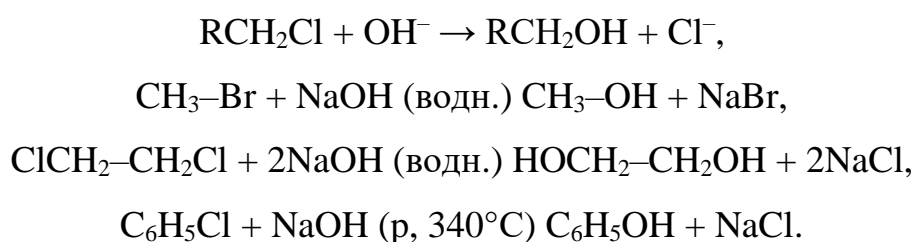
Реакции восстановления. При мягком восстановлении карбонильных соединений: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров также образуются спирты:



Реакции присоединения – активно используется в промышленности при синтезе метанола:



Реакции замещения (гидролиза):



Биохимические методы производства. Известный с давних времён способ получения этанола – спиртовое брожение органических продуктов, содержащих углеводы (виноград, плоды и т. п.) под действием ферментов дрожжей и бактерий. Схематично реакцию можно выразить уравнением:



Кумольный способ получения фенола: (1949 г., Р. Ю. Удрис, П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов). Получают сразу два продукта – куол и ацетон из кумола. Технология считается практически безотходной (выход полезных продуктов более 99 %) и экономичной. Сейчас кумольный способ используют как основной в мировом производстве фенола:



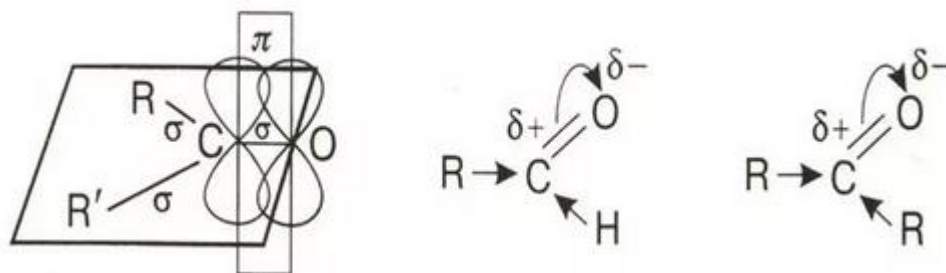
Применение

Одноатомные насыщенные спирты С3–С9, из которых главным компонентом является изоамиловый спирт, представляют основной компонент сивушного

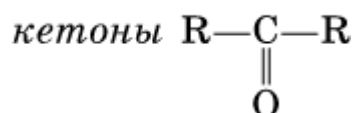
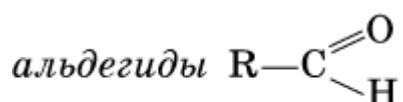
масла – побочного продукта спиртового брожения. Амиловый спирт используется для получения сложных эфиров, для целей парфюмерии и в производстве бездымного пороха. Пирокатехин и гидрохинон (парадигидроксибензол, бензол-1,4-диол) используют в фотографии как проявитель, в производстве красителей, лекарственных веществ. Фенол активно используется для производства фенолформальдегидных смол, поликарбона и эпоксидных смол, нейлона и капрона. Фенол и его производные также обуславливают консервирующие свойства коптильного дыма. Бутанол – компонент в топливных элементах и сырьё для производства водорода. В 2007 г. в Великобритании начались продажи биобутанола в качестве добавки к бензину. Метанол используется для выпуска формальдегида, который используется для производства фенолформальдегидных смол и формалина, уксусной кислоты. Метанол используется для заправки гоночных мотоциклов и автомобилей. Этанол широко применяется как растворитель и антисептик: в пищевой промышленности; в качестве автомобильного топлива. Смесь этанола с бензином обозначается буквой Е. Цифрой и буквой Е обозначается процентное содержание этанола. Е85 – означает смесь из 85 % этанола и 15 % бензина. Биоэтанол как топливо нейтрален в качестве источника парниковых газов. Он обладает нулевым балансом диоксида углерода, поскольку при его производстве путём брожения и последующим сгоранием выделяется столько же CO_2 , сколько до этого было взято из атмосферы использованными для его производства растениями. Глицерин фармацевтическая и парфюмерная промышленность, смягчитель кожи и тканей, производство взрывчатых веществ.

Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны – это производные углеводородов, содержащие функциональную карбонильную группу CO . В альдегидах карбонильная группа связана с атомом водорода и одним радикалом, а в кетонах с двумя радикалами.



Общие формулы:



Названия распространенных веществ этих классов приведены в табл. 10.

Метаналь – бесцветный газ с резким удушающим запахом, хорошо растворим в воде (традиционное название 40 %-ного раствора – *формалин*), ядовит. Последующие члены гомологического ряда альдегидов – жидкости и твердые вещества.

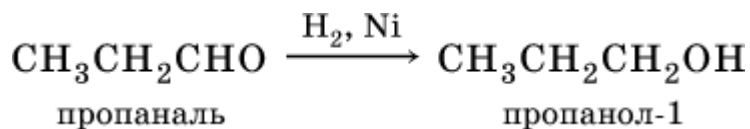
Простейший кетон – пропанон-2, более известный под названием *ацетон*, при комнатной температуре – бесцветная жидкость с фруктовым запахом, $t_{\text{кип}} = 56,24^\circ\text{C}$. Хорошо смешивается с водой.

Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены присутствием в них карбонильной группы CO ; они легко вступают в реакции присоединения, окисления и конденсации.

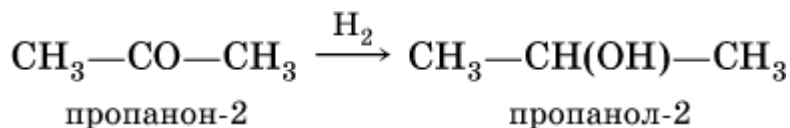
Т а б л и ц а 10

Формула	Систематическое название	Традиционное название
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид
CH_3CHO	Этаналь	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	Пропаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	Бутаналь	Пропионовый альдегид
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	Пентаналь	Масляный альдегид
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Пропанон-2	Валериановый альдегид Диметилкетон, ацетон

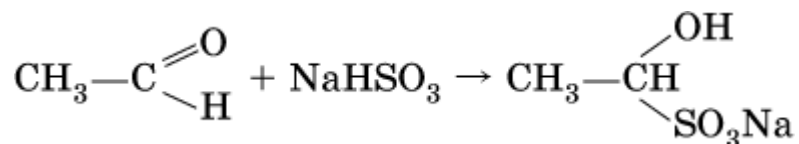
В результате **присоединения** водорода к **альдегидам** образуются **первичные спирты**:



При восстановлении водородом **кетонов** образуются **вторичные спирты**:



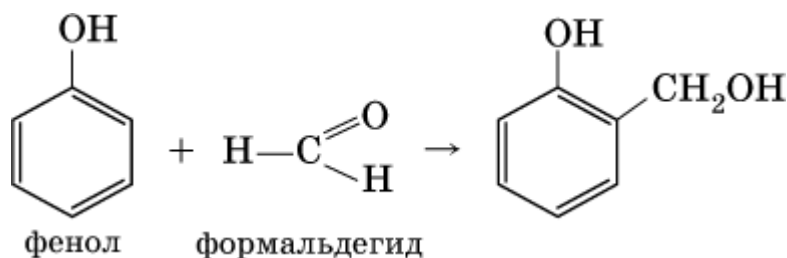
Реакция **присоединения** гидросульфита натрия используется для выделения и очистки альдегидов, так как продукт реакции малорастворим в воде:



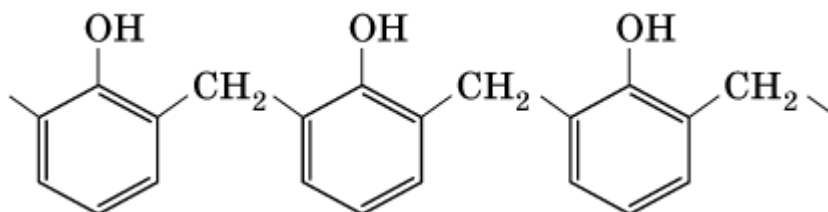
(действием разбавленных кислот такие продукты превращаются в альдегиды).

Окисление альдегидов проходит легко под действием кислорода воздуха (продукты – соответствующие карбоновые кислоты). Кетоны сравнительно устойчивы к окислению.

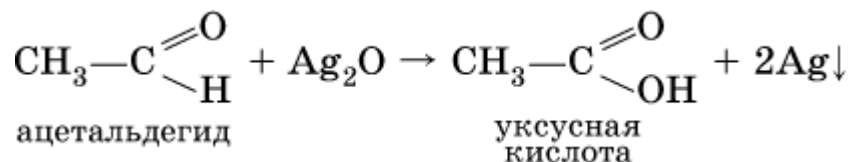
Альдегиды способны участвовать в реакциях **конденсации**. Так, конденсация формальдегида с фенолом протекает в две стадии. Вначале образуется промежуточный продукт, являющийся фенолом и спиртом одновременно:



Затем промежуточный продукт реагирует с другой молекулой фенола, и в результате получается продукт **поликонденсации** – *фенолформальдегидная смола*:



Качественная реакция на альдегидную группу – реакция «серебряного зеркала», т. е. окисление группы С(Н)О с помощью оксида серебра (I) в присутствии гидрата аммиака:

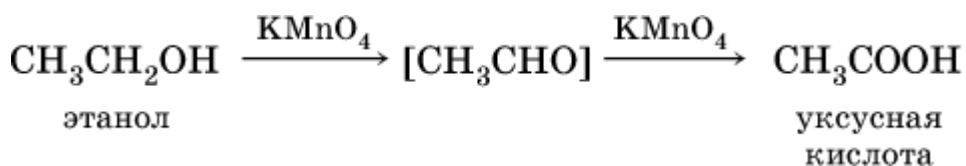


Аналогично протекает реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при нагревании появляется красный осадок оксида меди (I) Cu_2O .

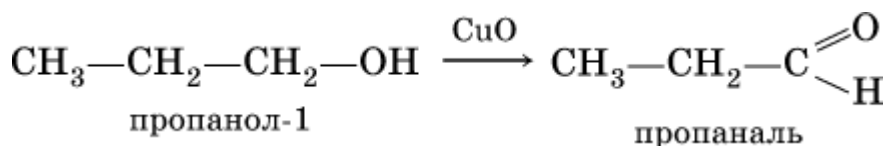
Получение: общий способ для альдегидов и кетонов – *дегидрирование* (окисление) спиртов. При дегидрировании **первичных** спиртов получают **альдегиды**, а при дегидрировании вторичных спиртов – **кетоны**. Обычно дегидрирование протекает при нагревании (300 °С) над мелкораздробленной медью:



При окислении первичных спиртов **сильными** окислителями (перманганат калия, дихромат калия в кислотной среде) процесс трудно остановить на стадии получения альдегидов; альдегиды легко окисляются до соответствующих кислот:



Более подходящим окислителем является оксид меди (II):



Ацетальдегид в **промышленности** получают по реакции Кучерова (см. 19.3).

Наибольшее применение из альдегидов имеют метаналь и этаналь. *Метаналь* используют для производства пластмасс (фенопластов), взрывчатых веществ,

лаков, красок, лекарств. *Этаналь* – важнейший полупродукт при синтезе уксусной кислоты и бутадиена (производство синтетического каучука). Простейший кетон – ацетон используют в качестве растворителя различных лаков, ацетатов целлюлозы, в производстве кинофотоплёнки и взрывчатых веществ.