

метанол (древесный спирт)

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

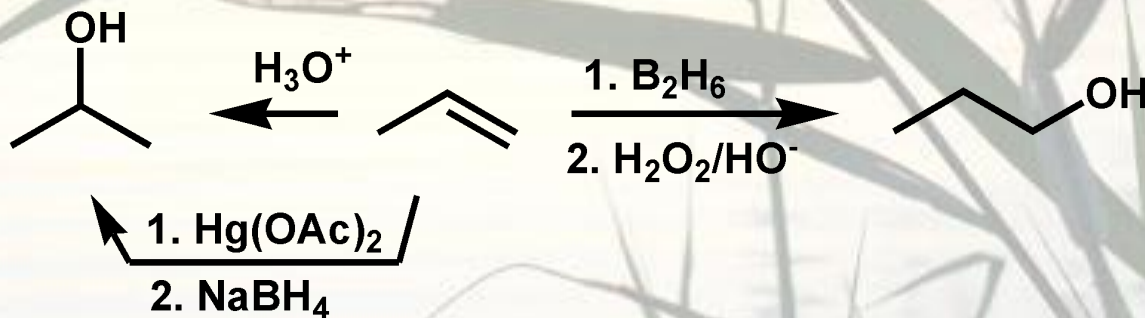
этанол (этиловый, питьевой спирт)

1. гидратация этилена    2. ферментативные превращения углеводов



## Общие методы получения спиртов

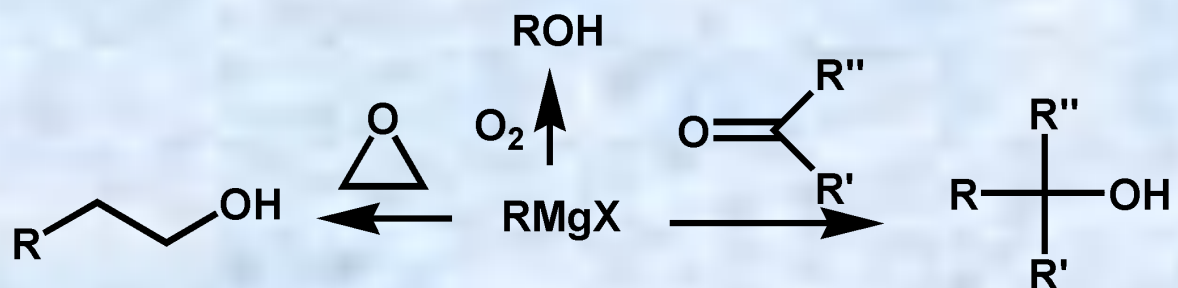
## 1. Из алкенов



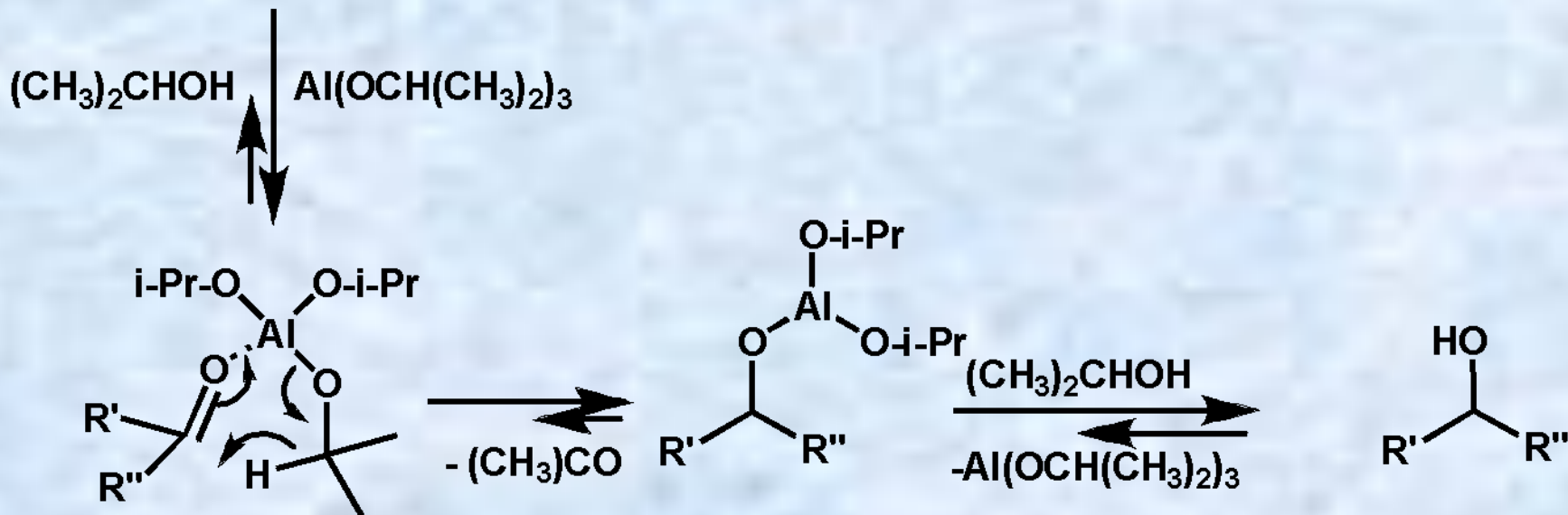
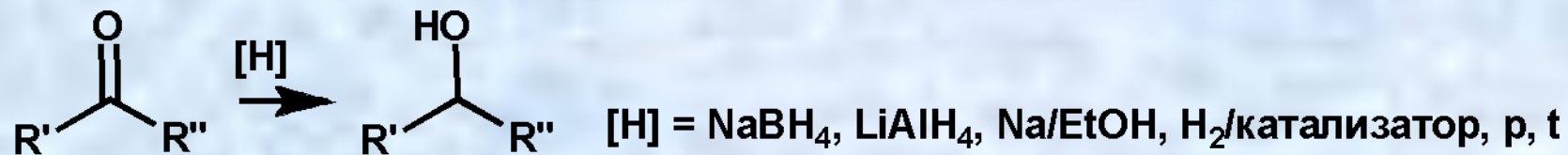
## 2. Из алкилгалогенидов



## 3. С использованием металлоорганических соединений

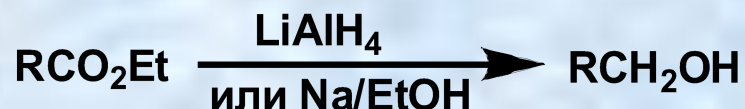


## 4. Восстановление альдегидов и кетонов



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

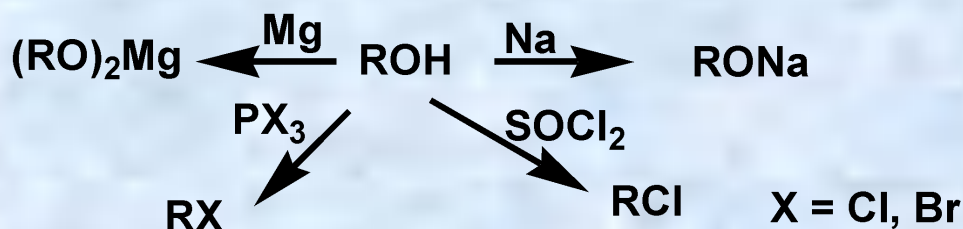
## 5. Восстановление сложных эфиров



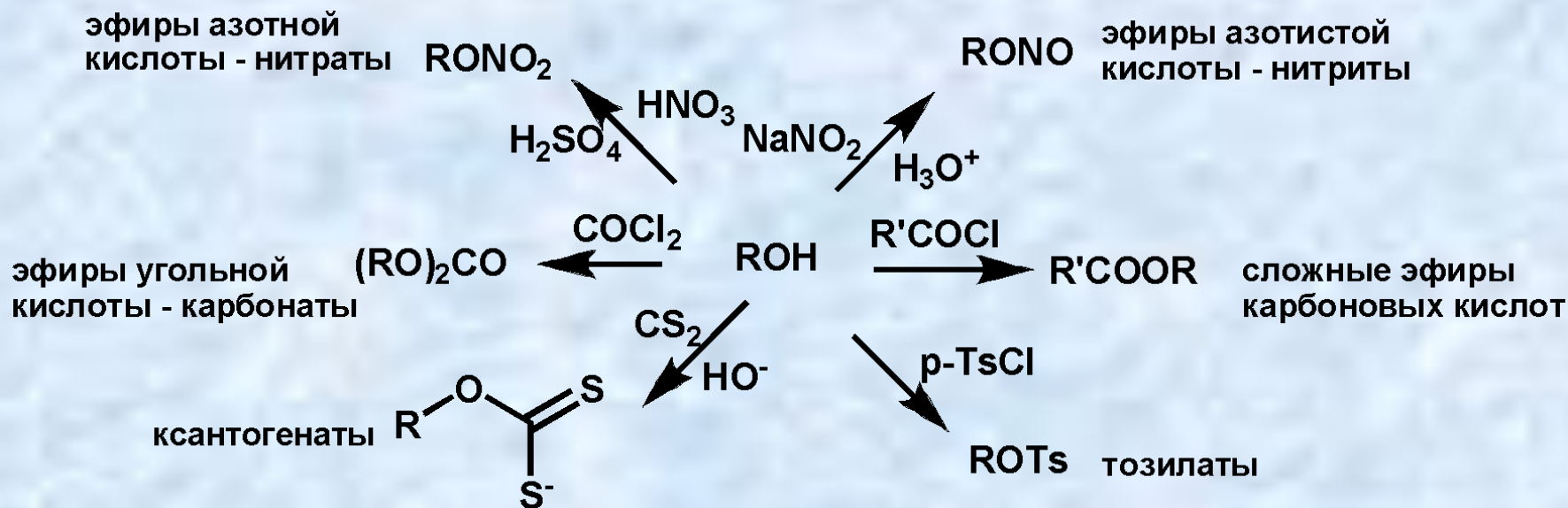
- Наличие подвижного протона – относительно высокая температура кипения, растворимость в воде, кислотность.



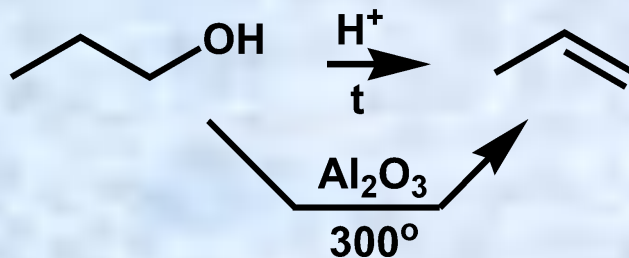
Положение равновесия определяется устойчивостью аниона. Алкил - донор по сравнению с протоном, поэтому гидроксид-анион устойчивее алкоксид-аниона. Следовательно, вода - более сильная кислота, чем спирты, а алкоксид-анионы - более сильные основания, чем гидроксид-анион.



## Образование сложных эфиров



## Дегидратация



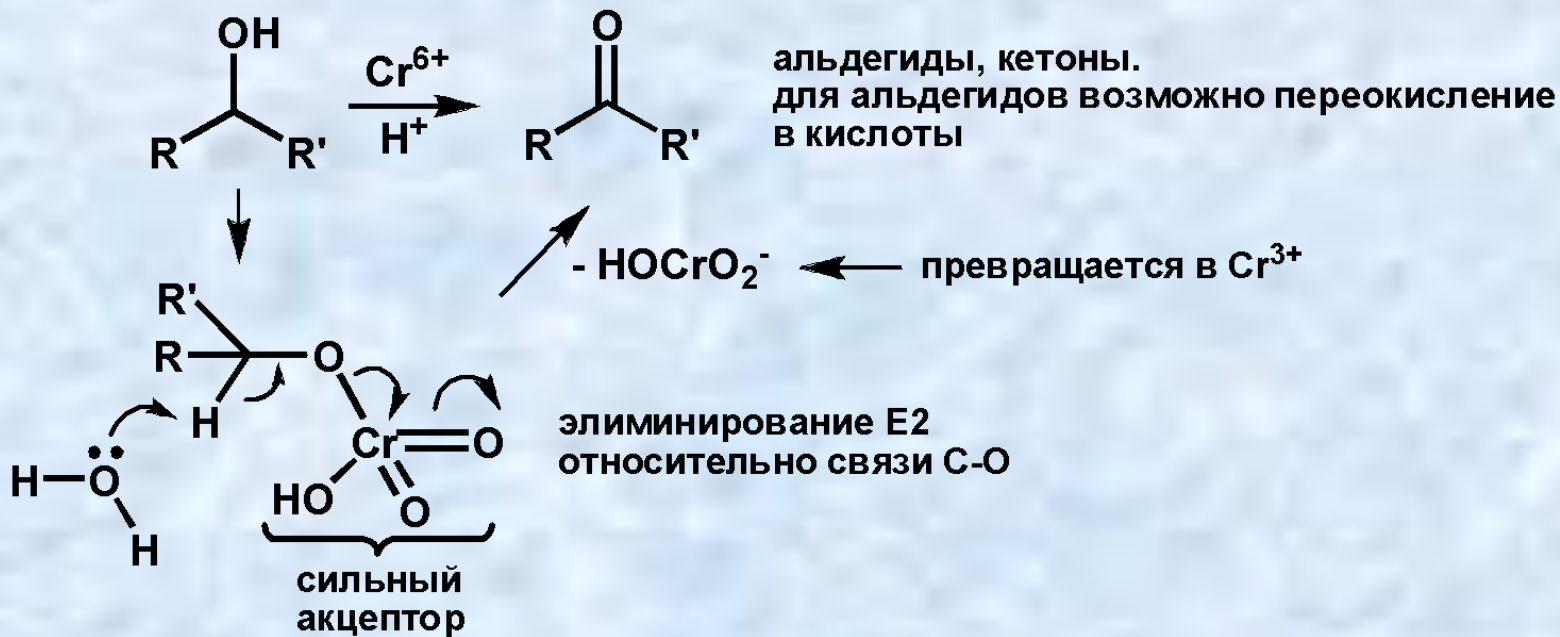
## Реакции окисления

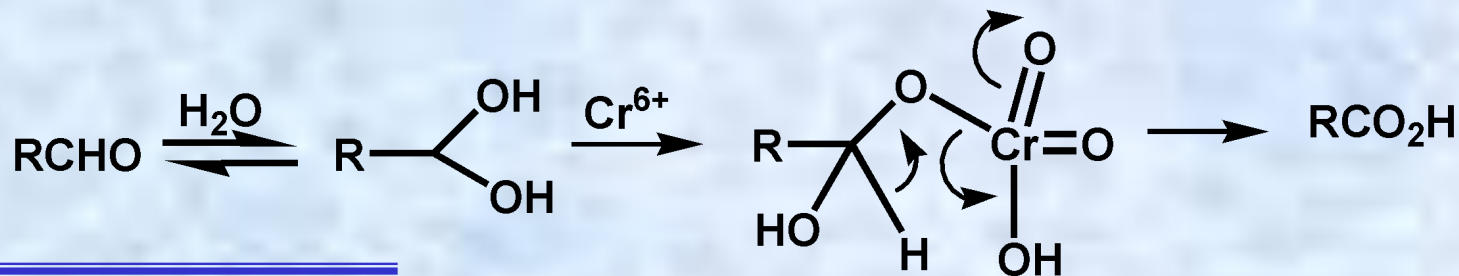
## а. дегидрирование



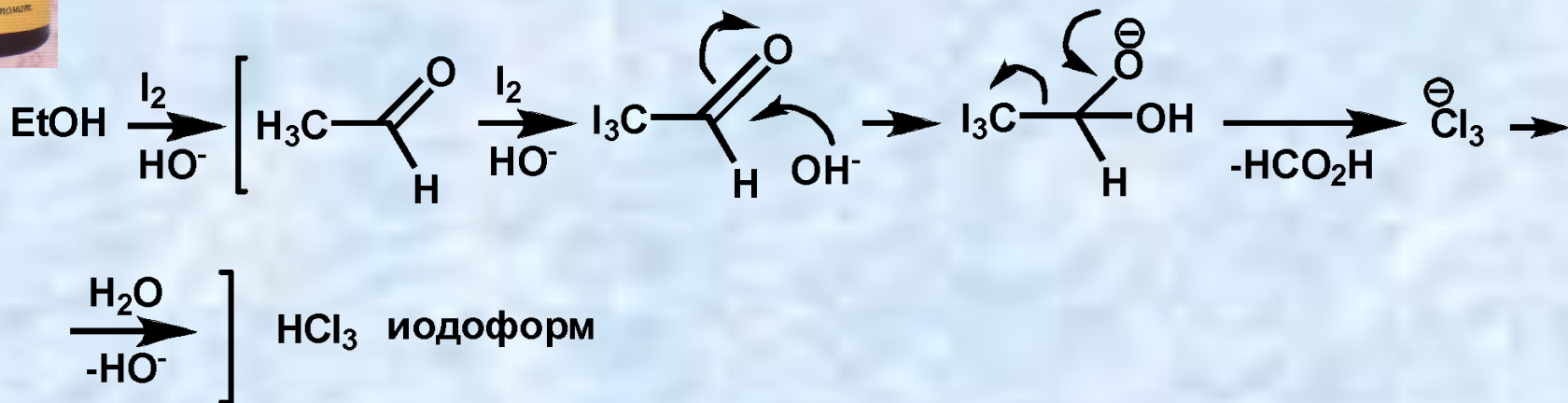
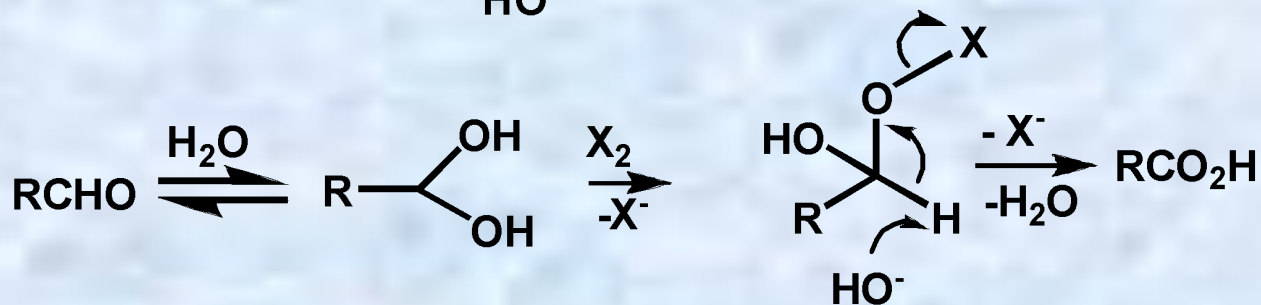
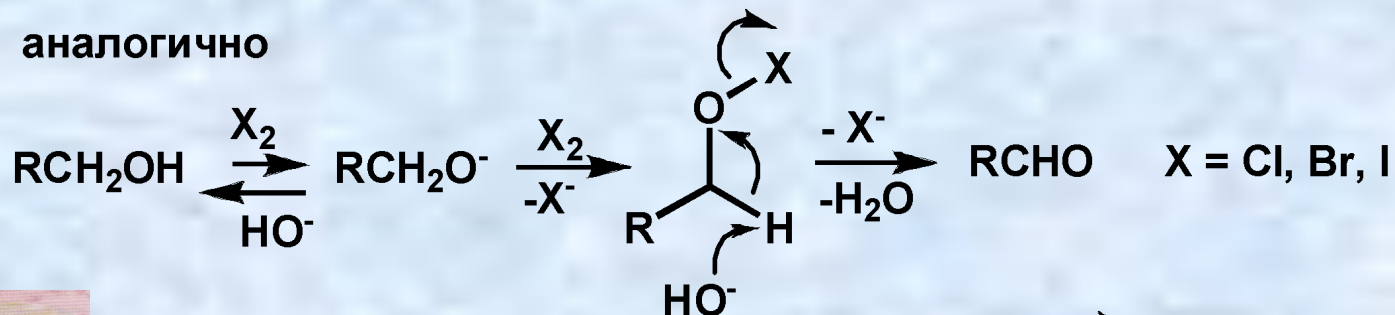
реакции пригодны только для простейших спиртов

## б. химическое окисление





аналогично

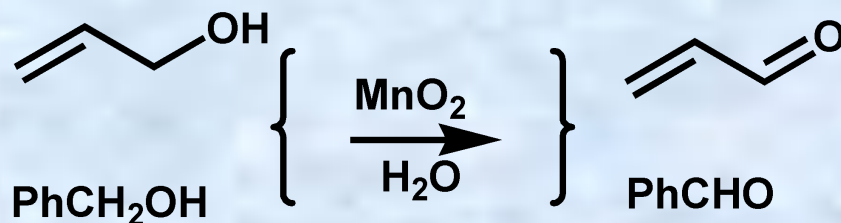


## Аналогично спирты окисляются в карбонильные соединения:

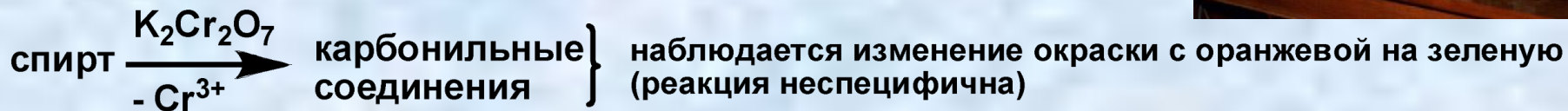
а.  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$

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

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



## Качественные реакции на спирты:



проба Лукаса



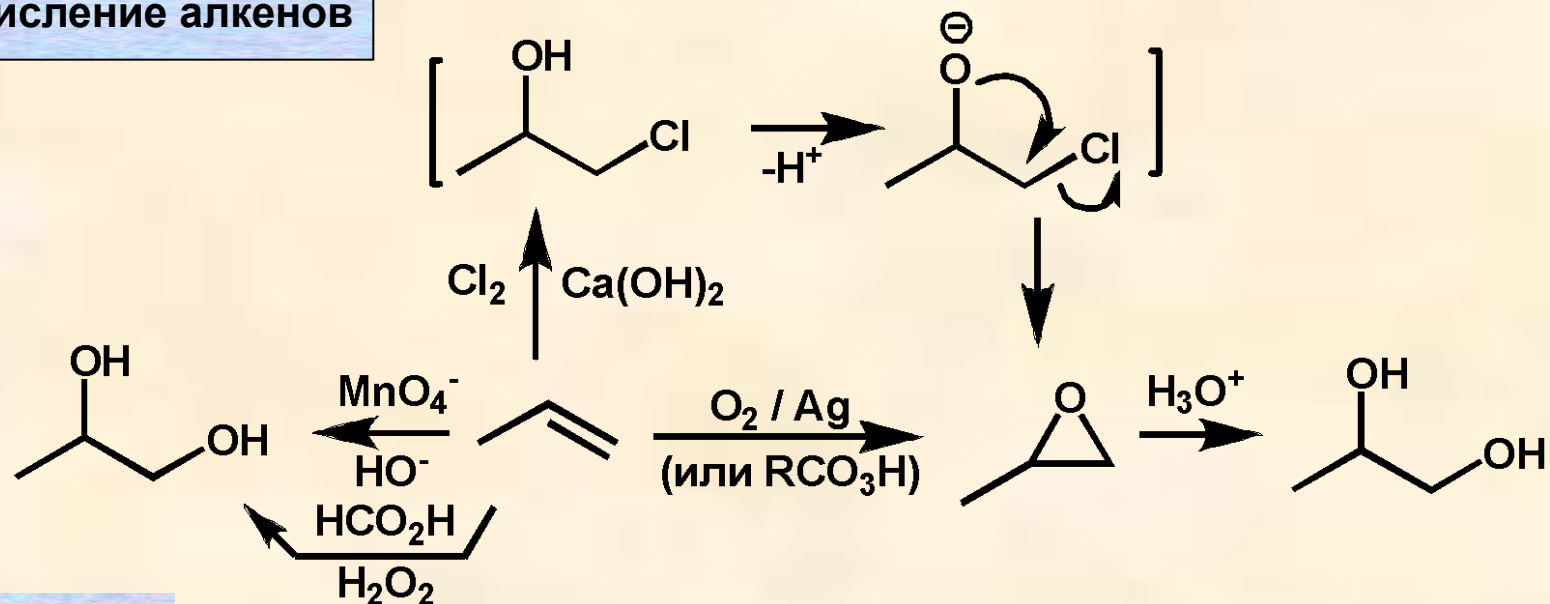
наблюдается расслоение раствора, механизм  $\text{S}_{\text{N}}1$  - реакция происходит быстро в случае образования устойчивого катиона



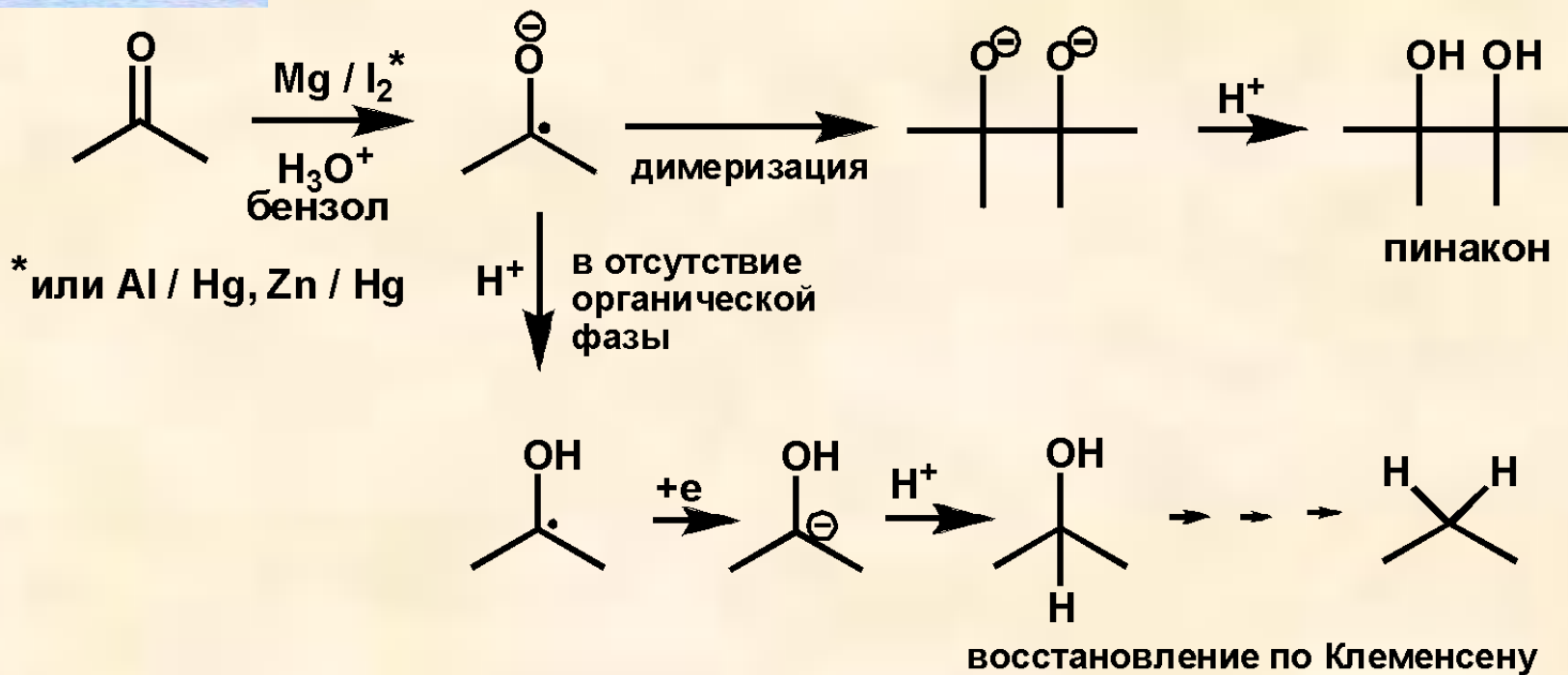




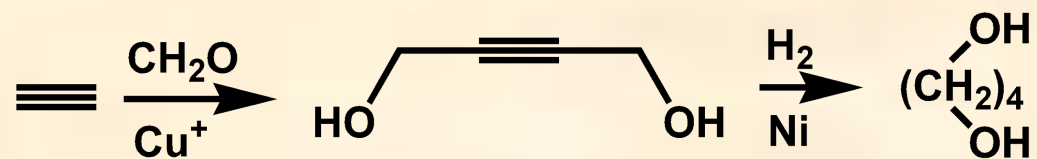
## 2. Окисление алкенов



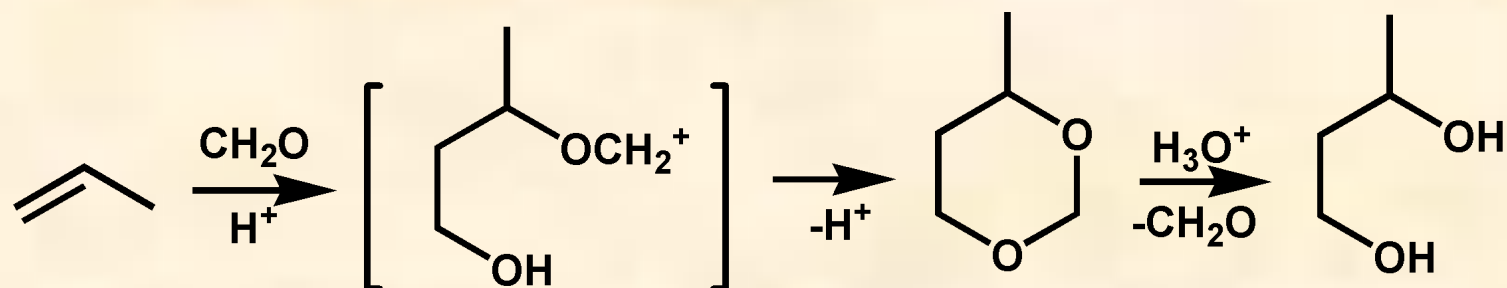
## 3. Пинаконы



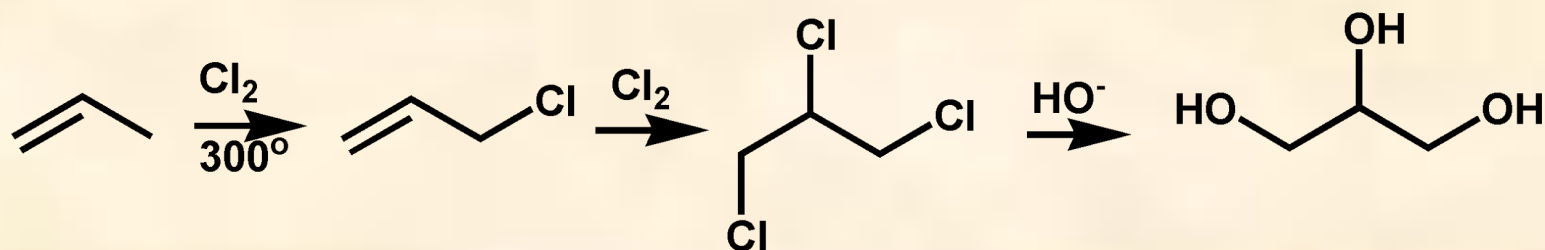
## 4. Из ацетилена

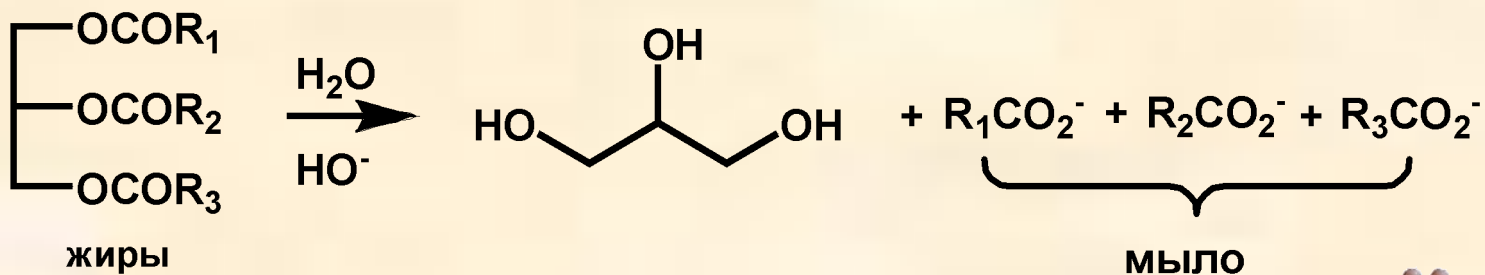


## 5. Реакция Принса

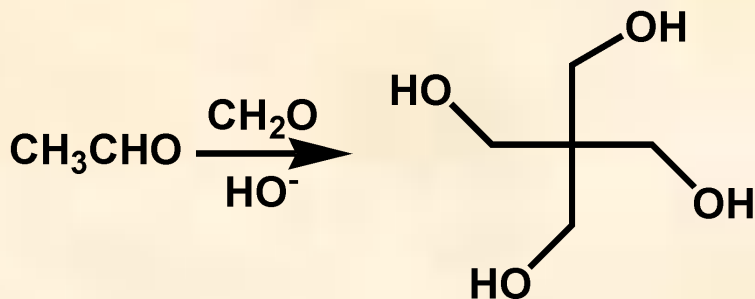


## Синтез глицерина





### Синтез пентаэритрита

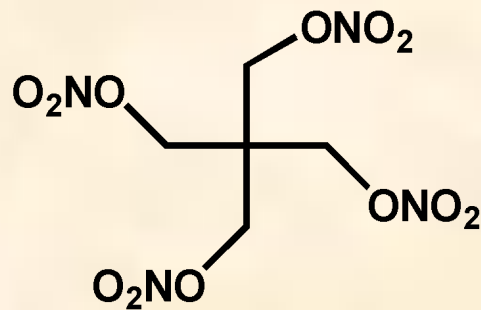
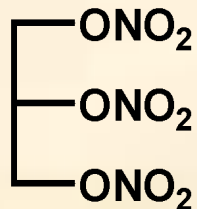


### Свойства многоатомных спиртов

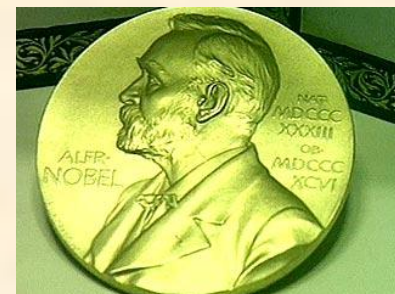
Все реакции, описанные для одноатомных спиртов, характерны и для многоатомных (высокая растворимость в воде, высокая температура кипения, взаимодействие с щелочными металлами, образование сложных эфиров, реакции окисления)



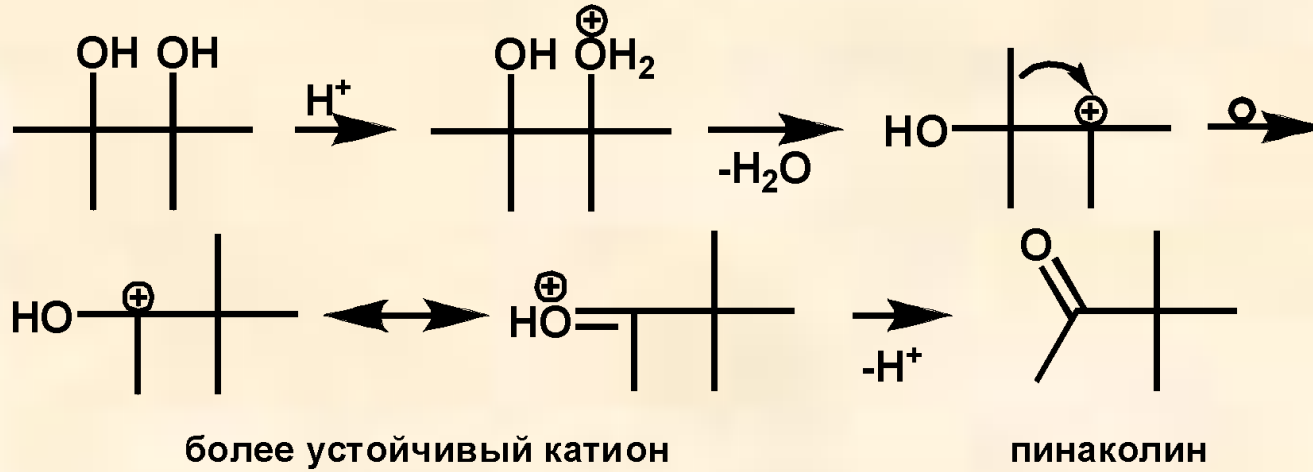
нитроглицерин



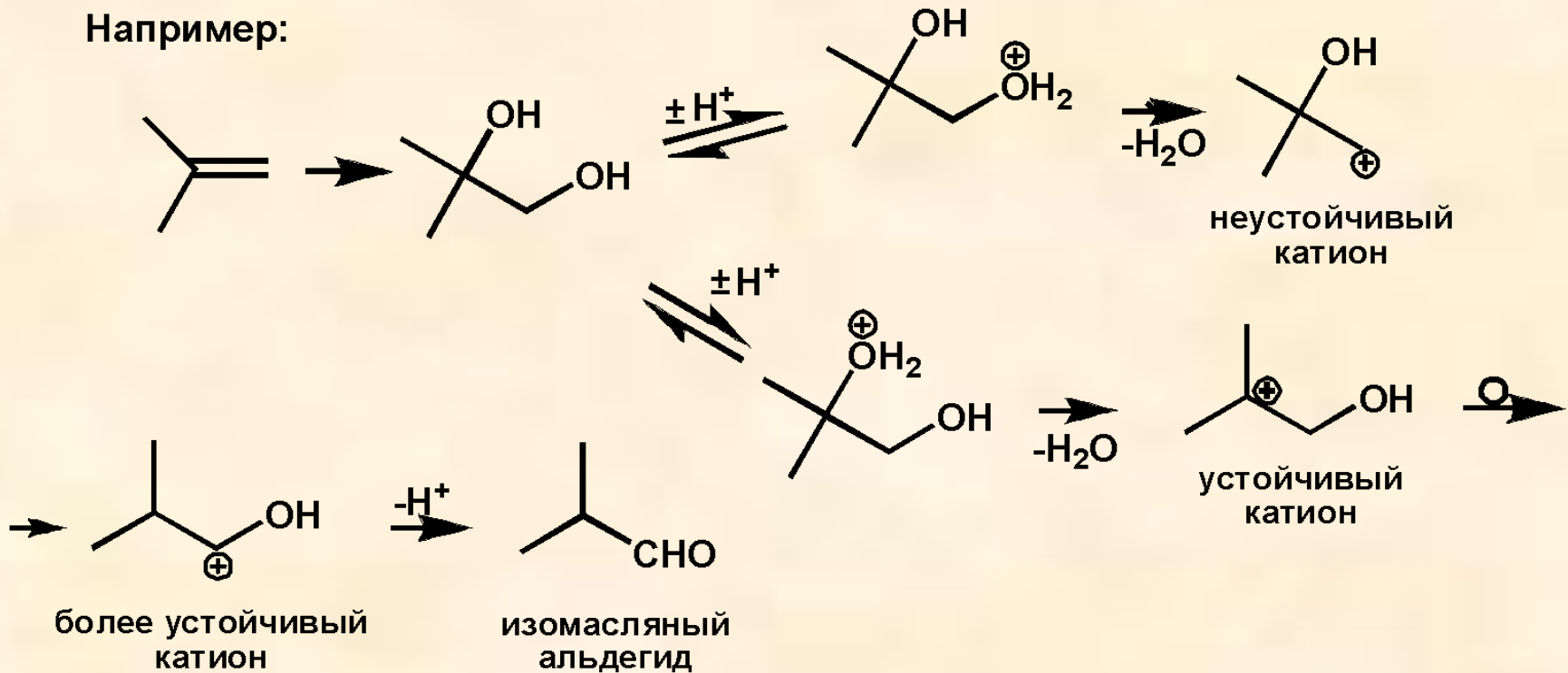
тетранитрат пентаэритрита



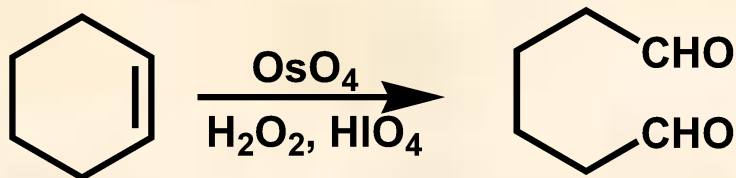
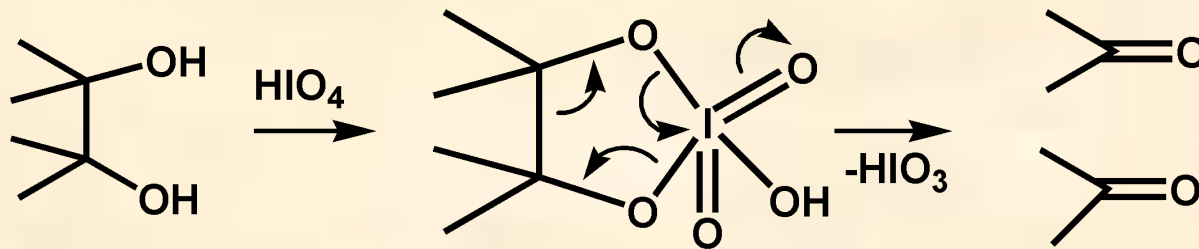
# Пинаколиновая перегруппировка



Например:

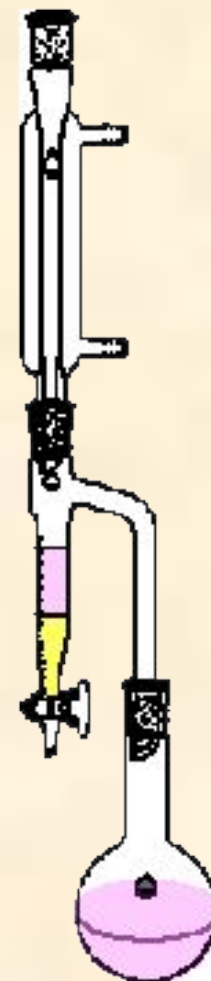
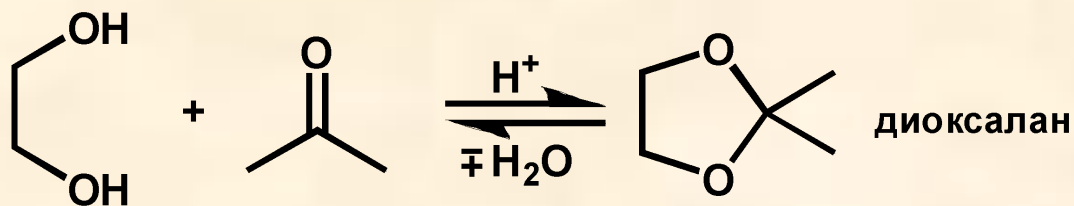


## Периодатное окисление




---

## Образование диоксаланов



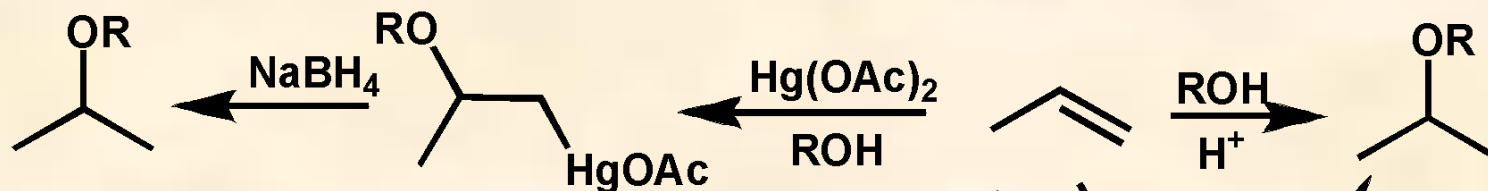
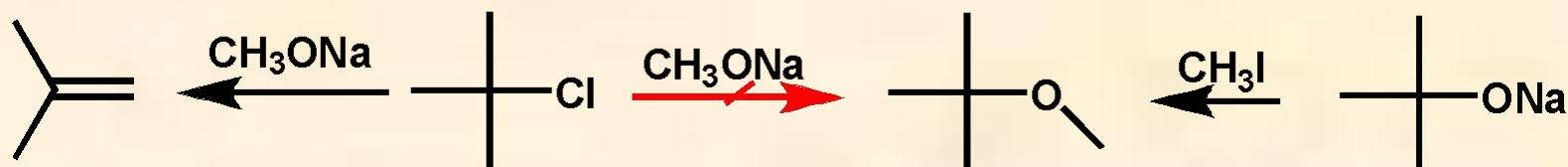
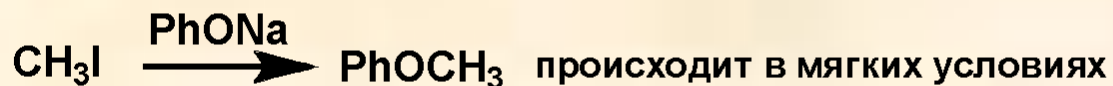
## Простые эфиры

## Методы получения

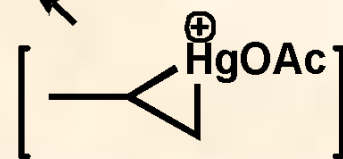
## Метод Вильямсона



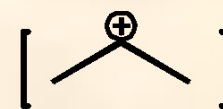
конкуренция с реакциями элиминирования!



Из алкенов

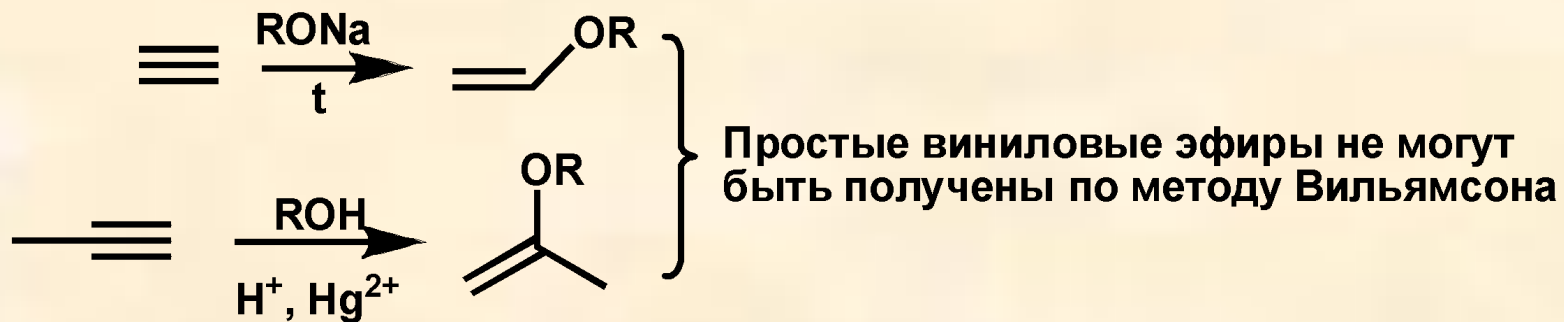


меркурониевый  
катион - невозможность  
перегруппировок

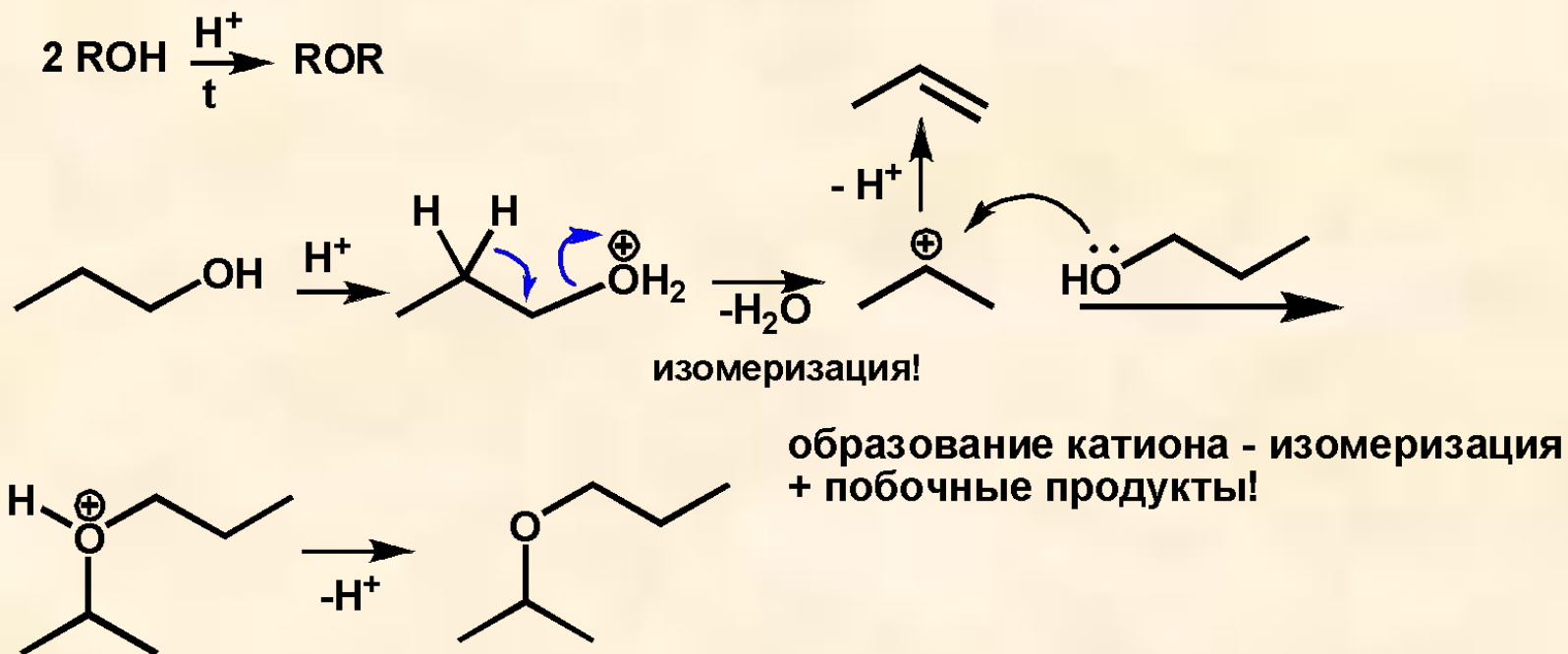


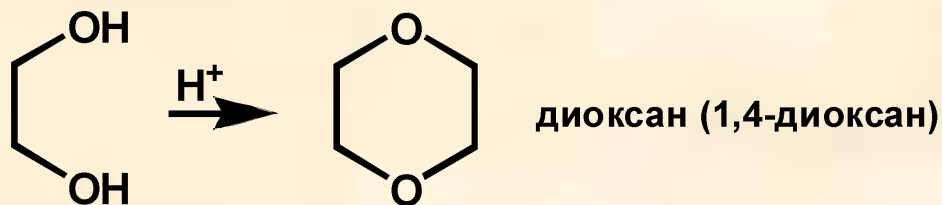
карбокатион -  
возможность  
перегруппировок

## Из алкинов



## Из спиртов

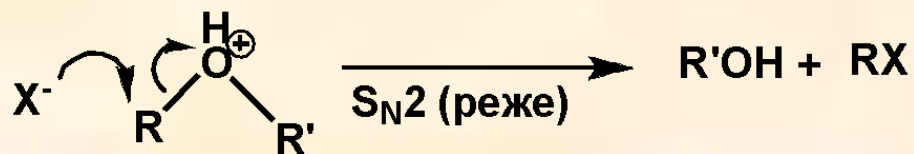
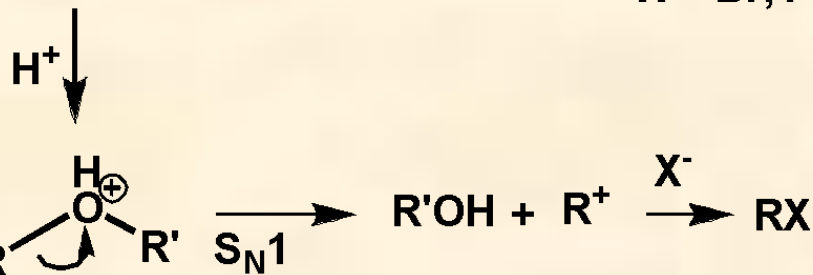
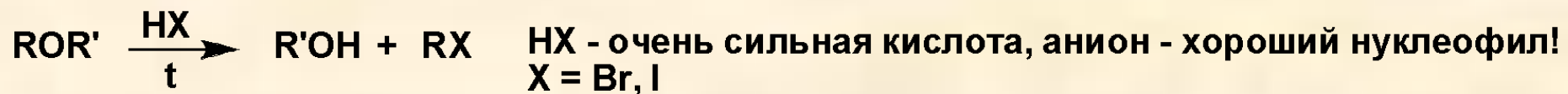




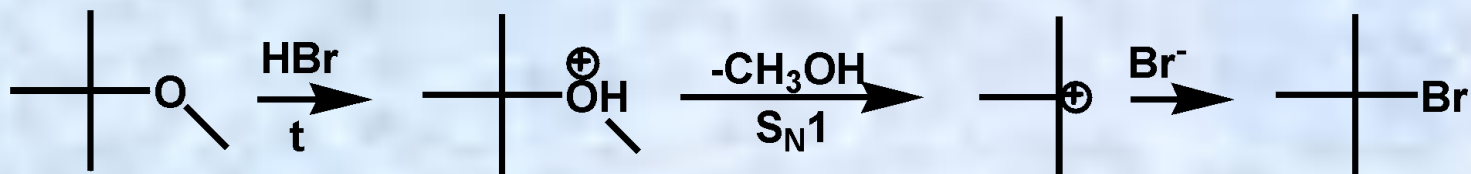
### Свойства простых эфиров:

Высокая инертность, низкая температура кипения, хорошая растворяющая способность

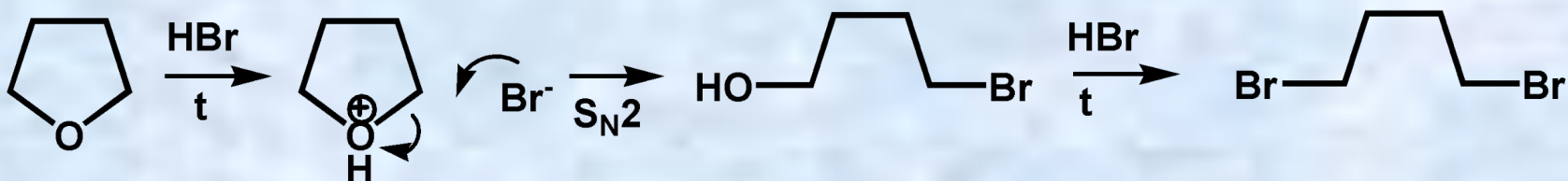
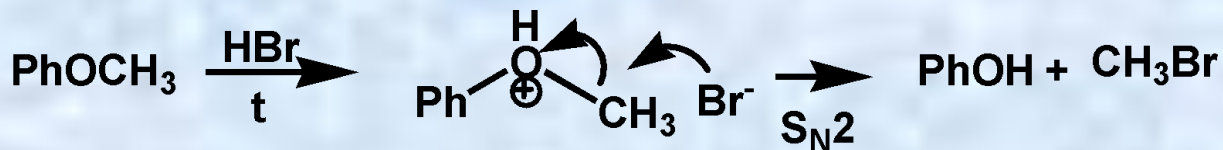
### Гидролиз



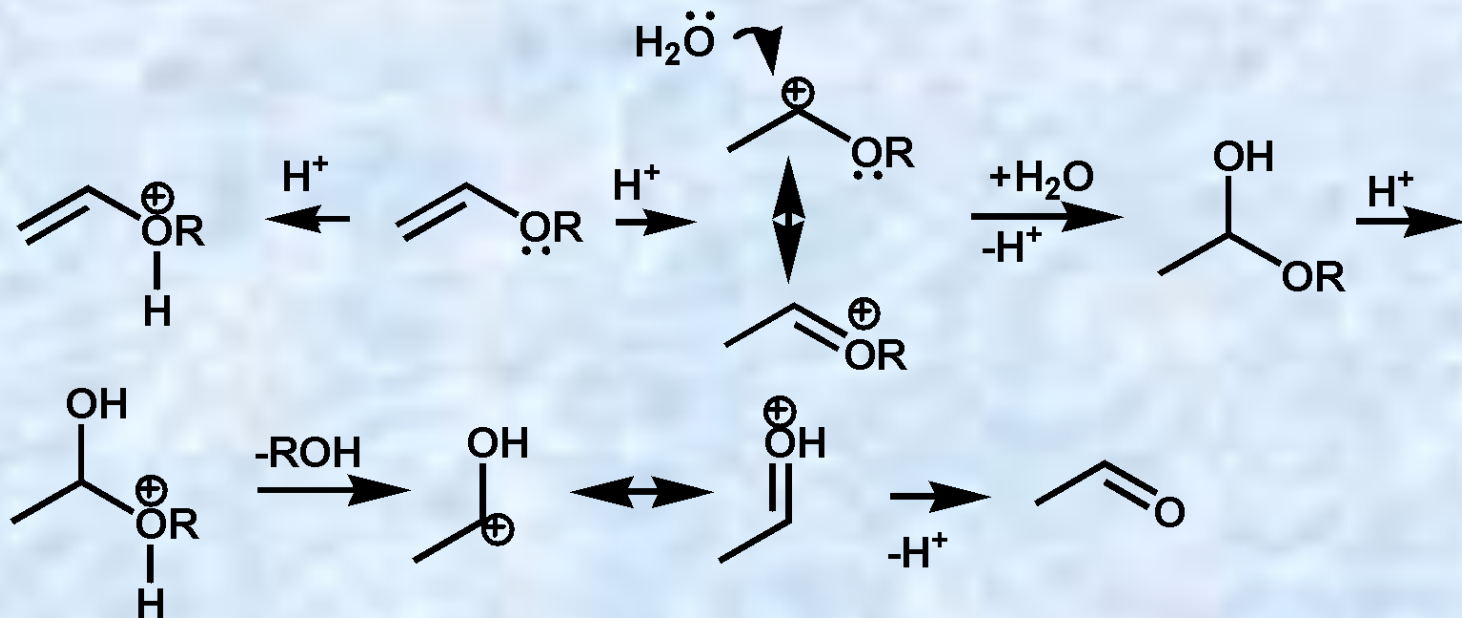




è òi ëüêî òàê!

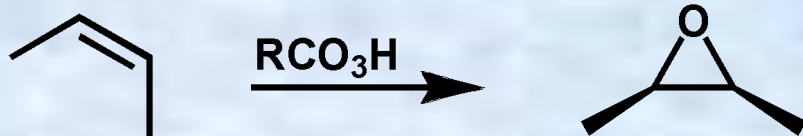
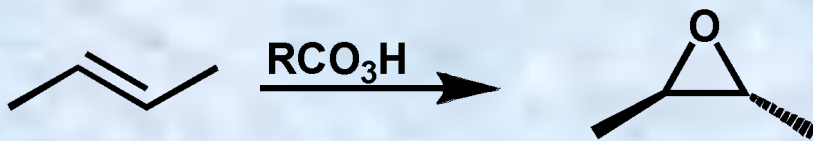
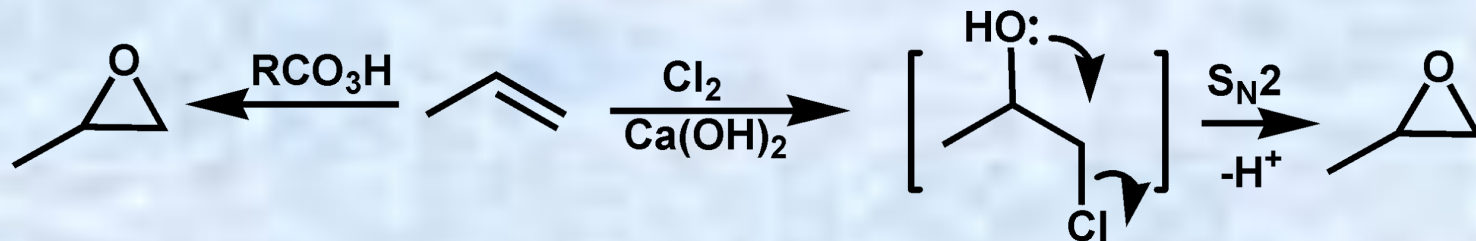


**Легкость гидролиза виниловых эфиров  
(образование очень устойчивых катионов на всех стадиях)**

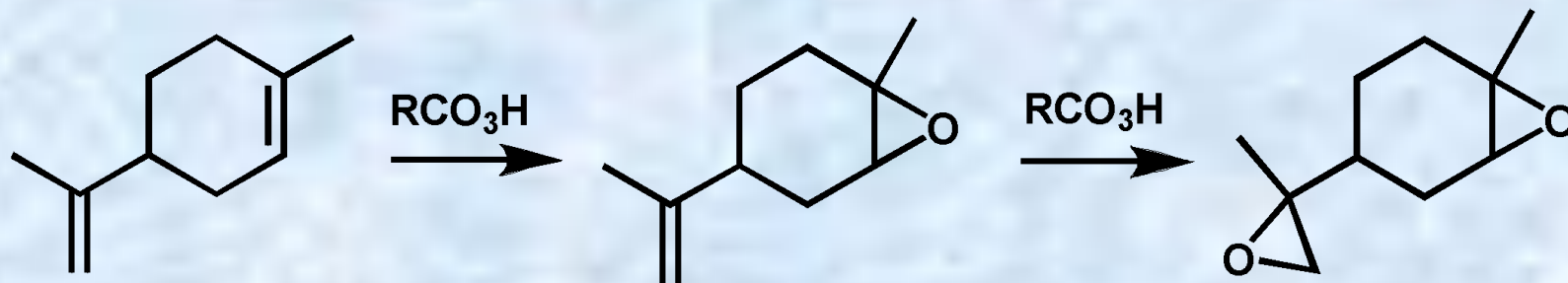


# Эпоксиды

## Синтез



стереоспецифичность реакции

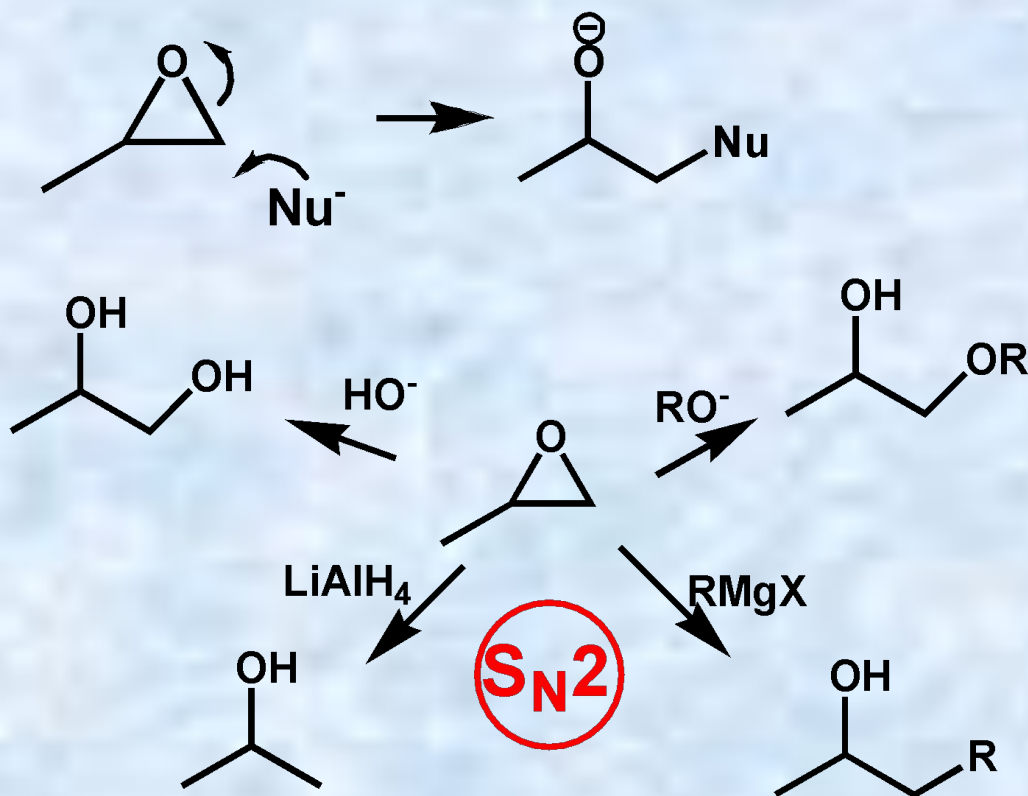


региоселективность процесса

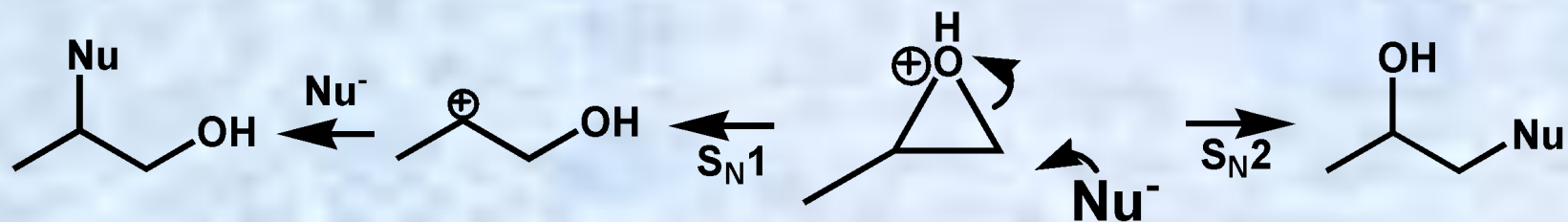
## Свойства

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

В случае механизма  $S_N2$  направление атаки определяется стерической доступностью.

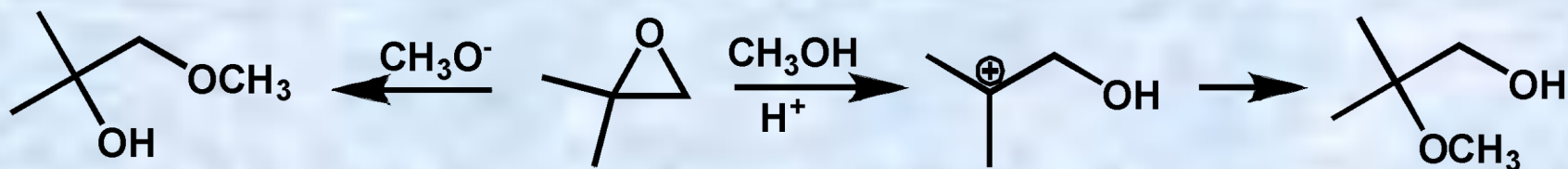


Учебный материал по органической химии

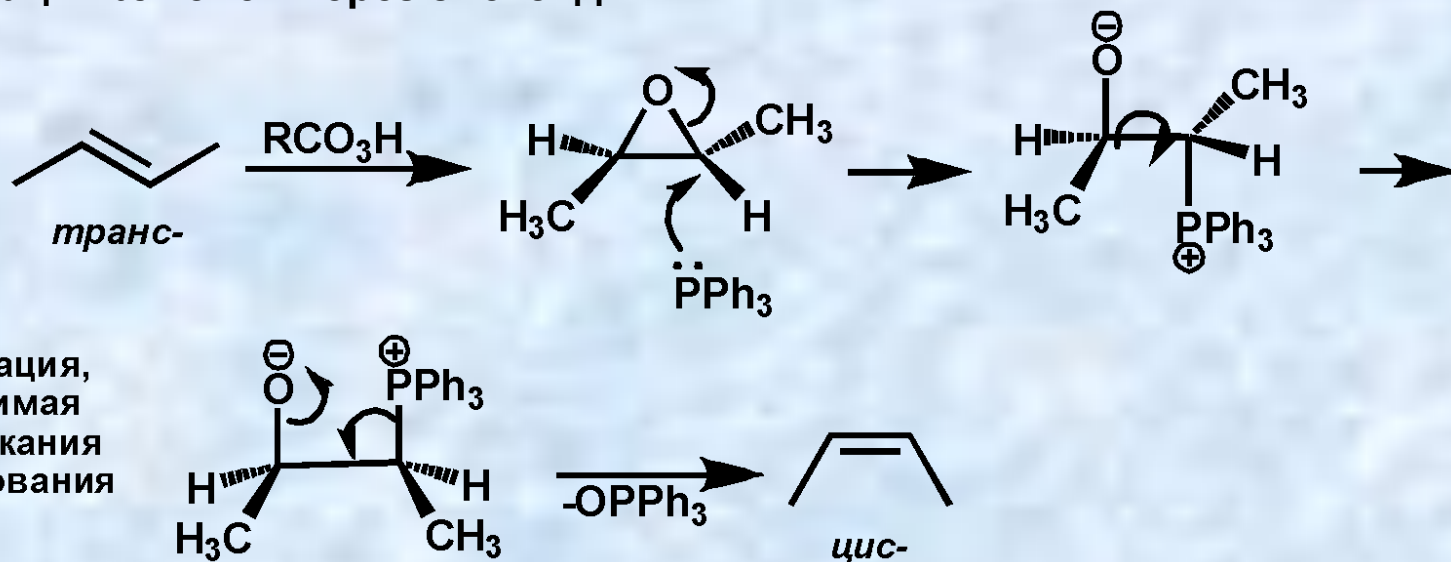


Пример:

региоселективный синтез моноэфиров гликолей



Изомеризация алкенов через эпоксиды



конформация,  
необходимая  
для протекания  
элиминирования

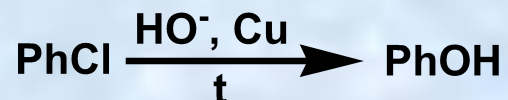
# Фенолы

## Методы получения

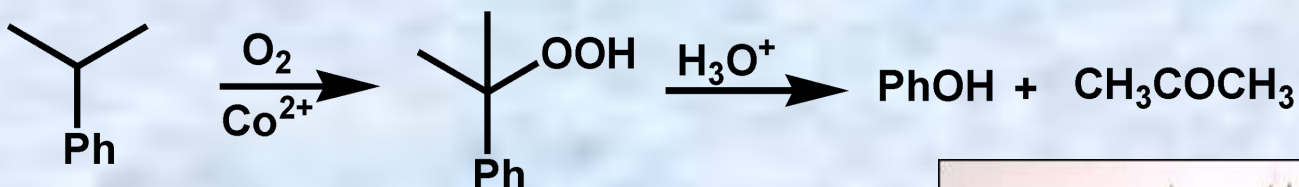
### 1. Щелочное плавление арилсульфокислот



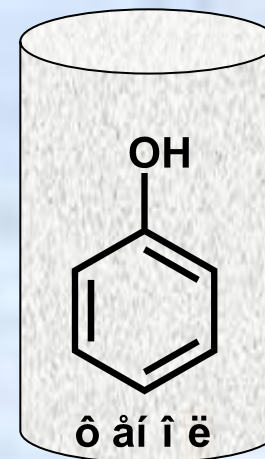
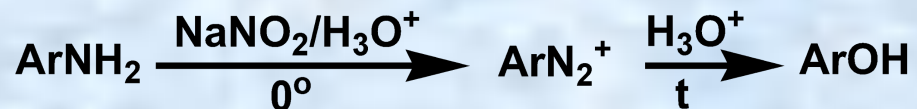
### 2. Из галогенбензолов



### 3. Кумольный способ

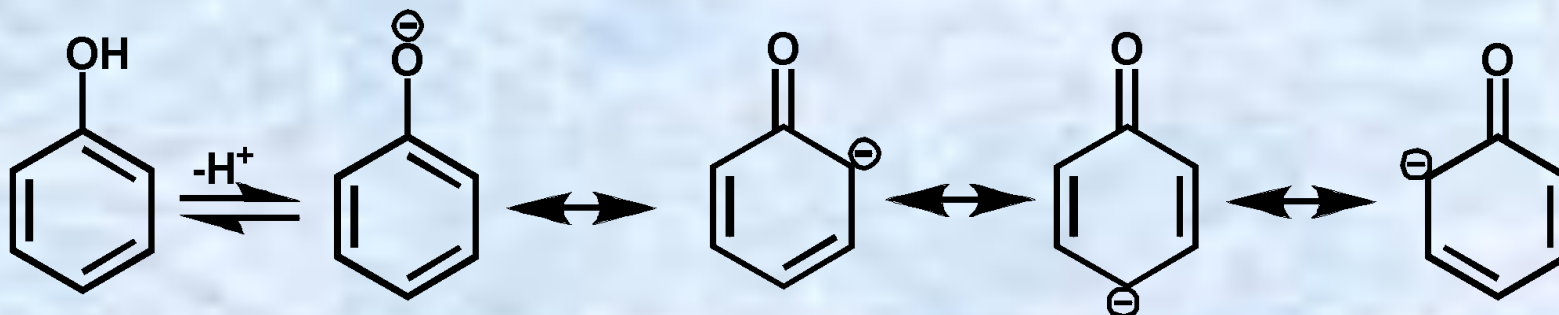


### 4. Гидролиз солей арилдiazония



## Свойства фенолов

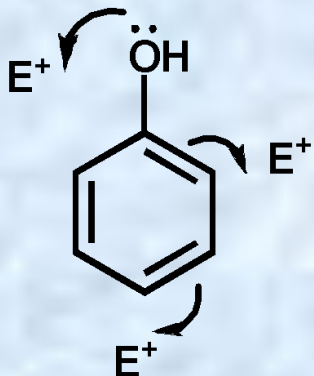
### 1. Повышенная кислотность (фенол - «карболовая кислота»)



делокализация заряда

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

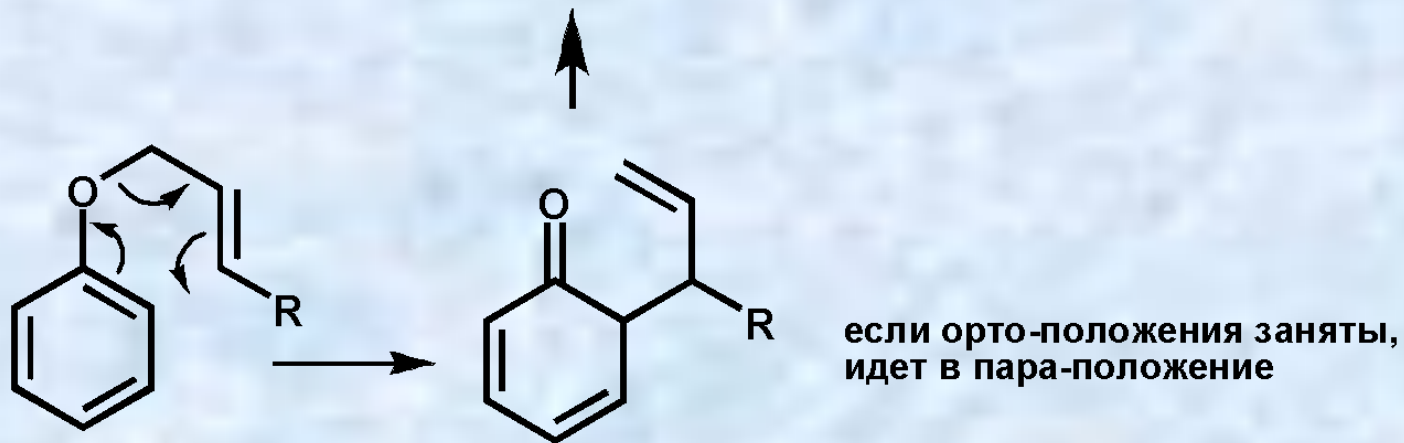
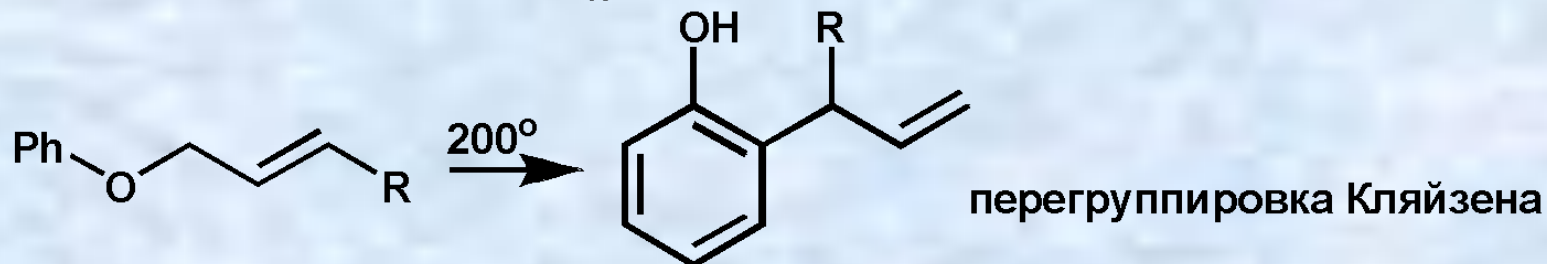
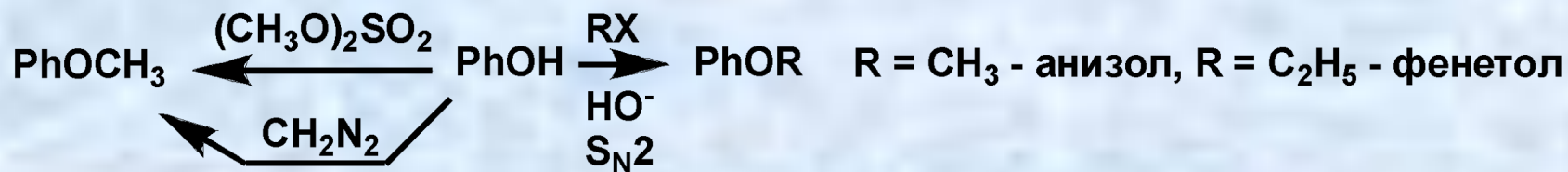
### 2. Реакции с электрофильными реагентами



возможные направления электрофильной атаки - неподделенная пара электронов атома кислорода (всегда в первую очередь), *орто*- и *пара*-положения кольца (гидроксигруппа - ориентант первого рода, сильный донор электронов по мезомерному эффекту)

# Реакции по атому кислорода (кинетический контроль)

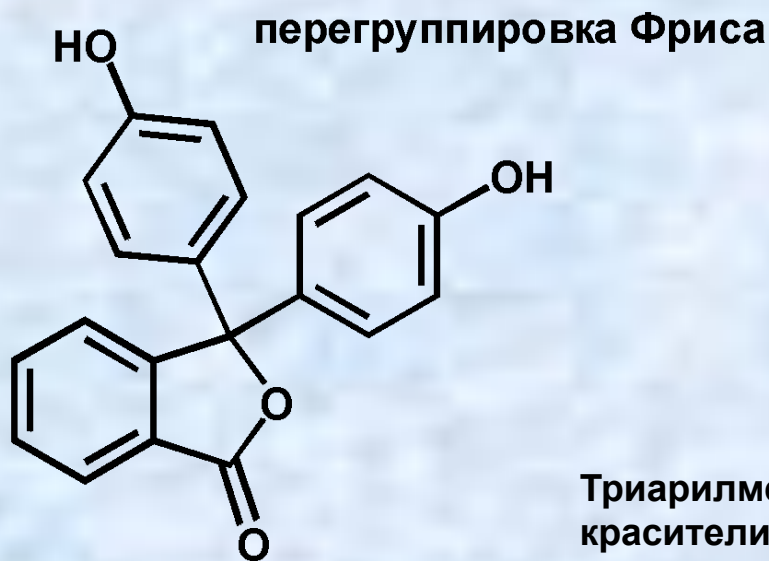
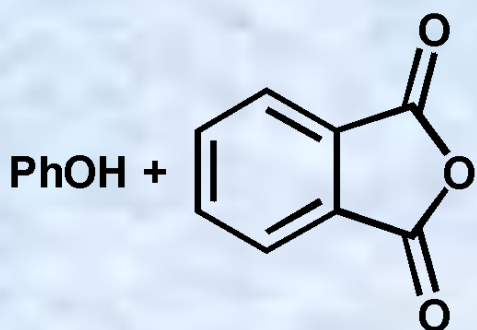
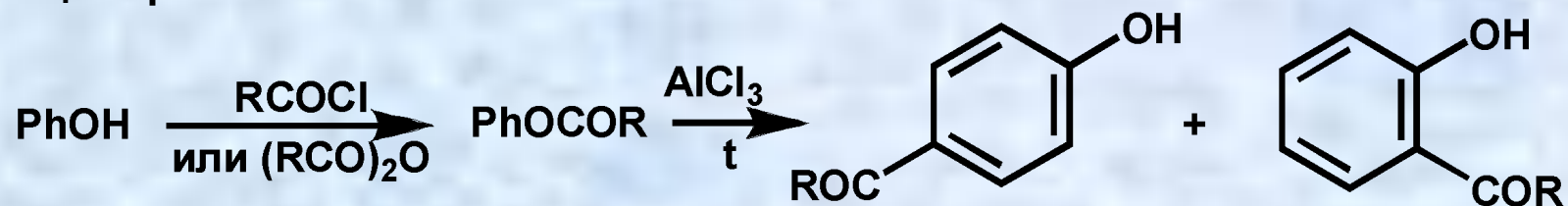
## Алкилирование



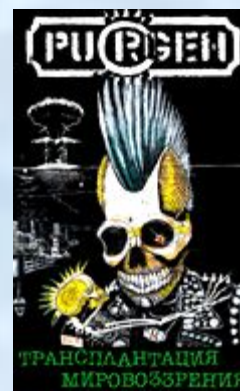
синхронный процесс

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

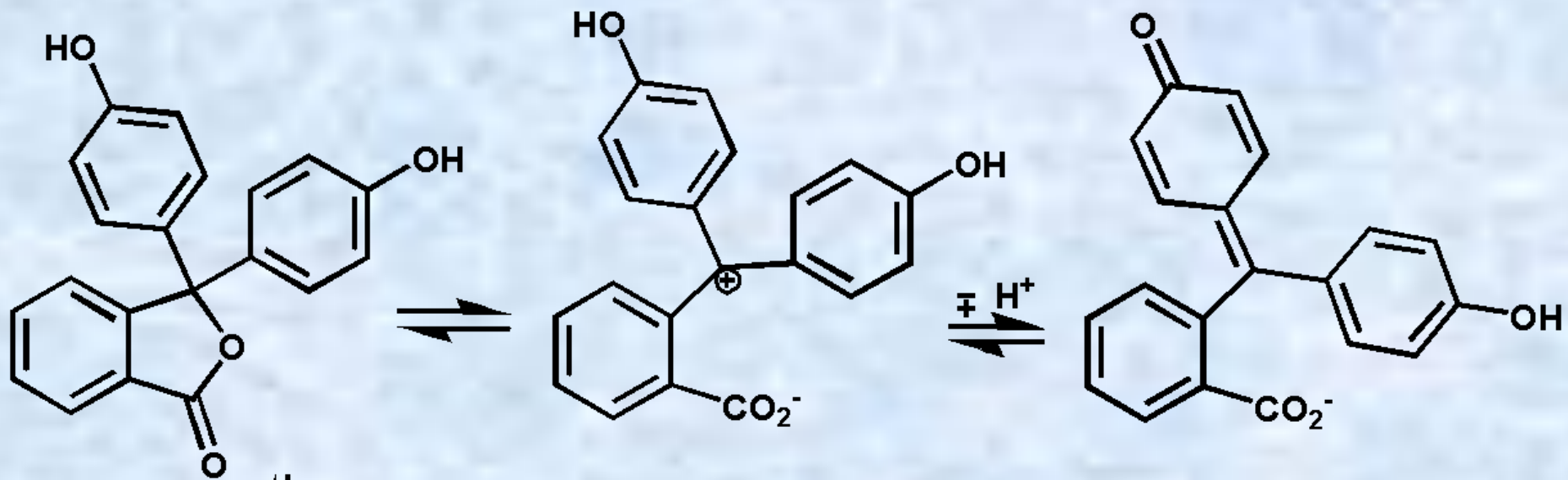
## Ацилирование



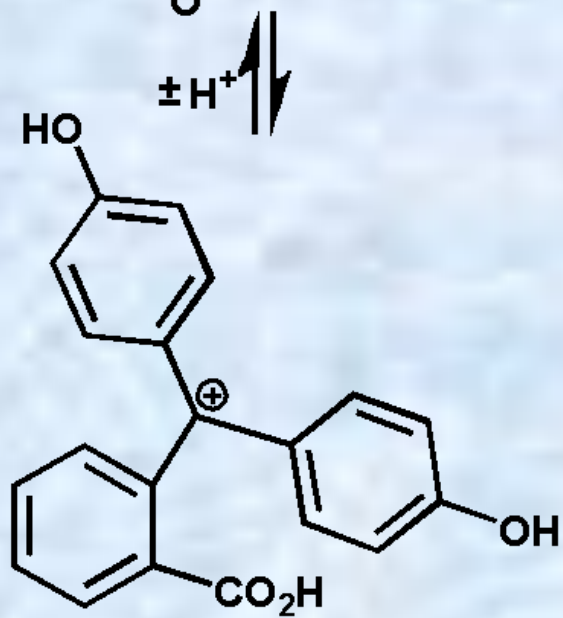
Триарилметановые красители

фенолфталеин  
(пурген)





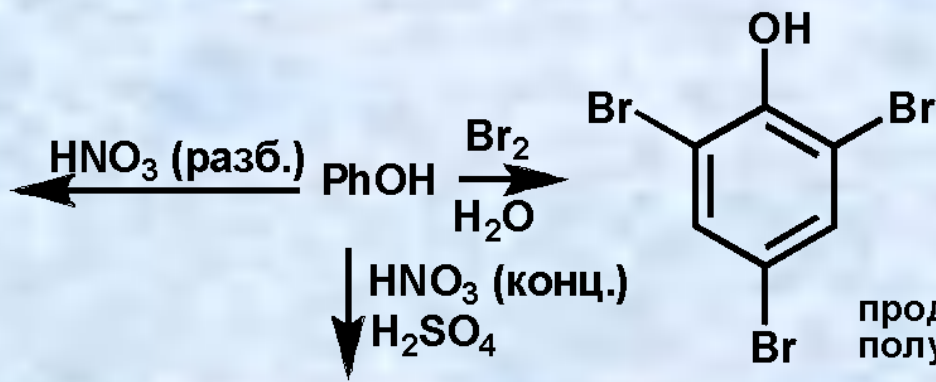
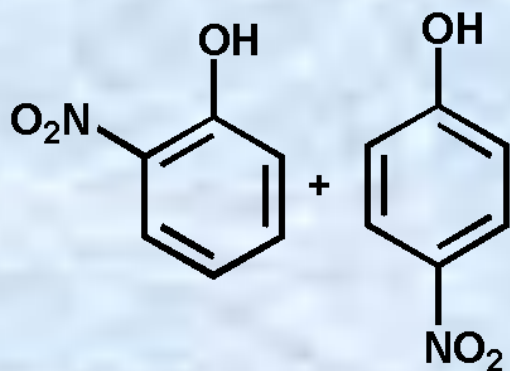
малиновый цвет



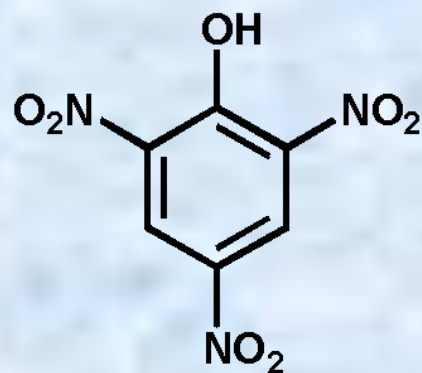
красный цвет



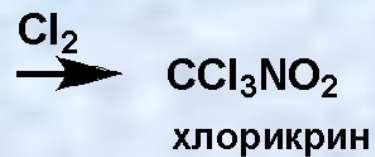
# Реакции по бензольному кольцу



продукт монозамещения  
получить невозможно

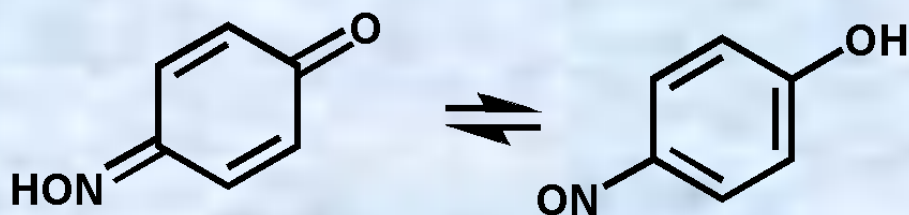
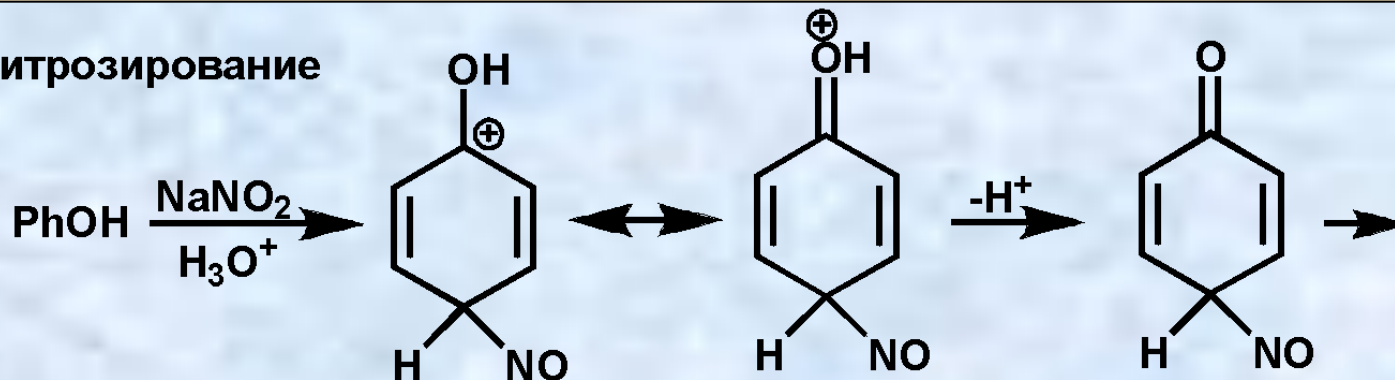


пикриновая  
кислота



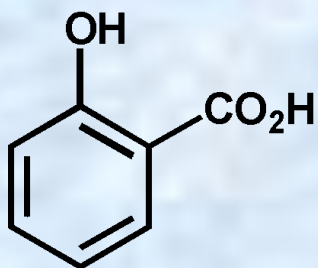
Гидроксигруппа – сильный донор по мезомерному эффекту, обеспечивающий возможность реакций фенолов со слабыми электрофилами.

нитрозирование



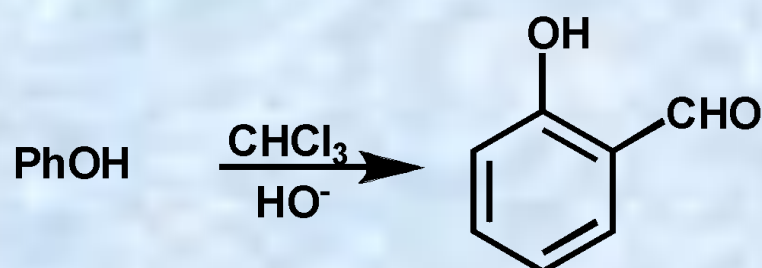
нитрозофенол

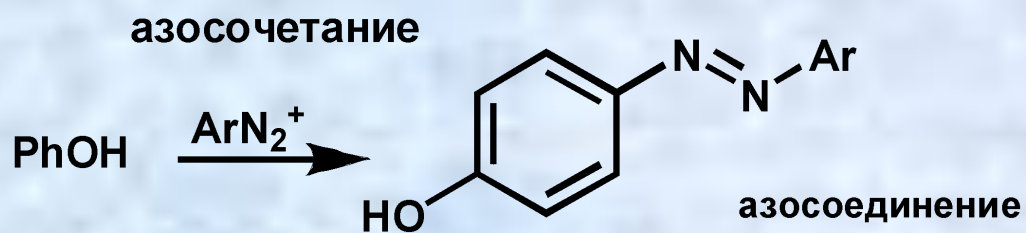
Кольбе-Шмидт



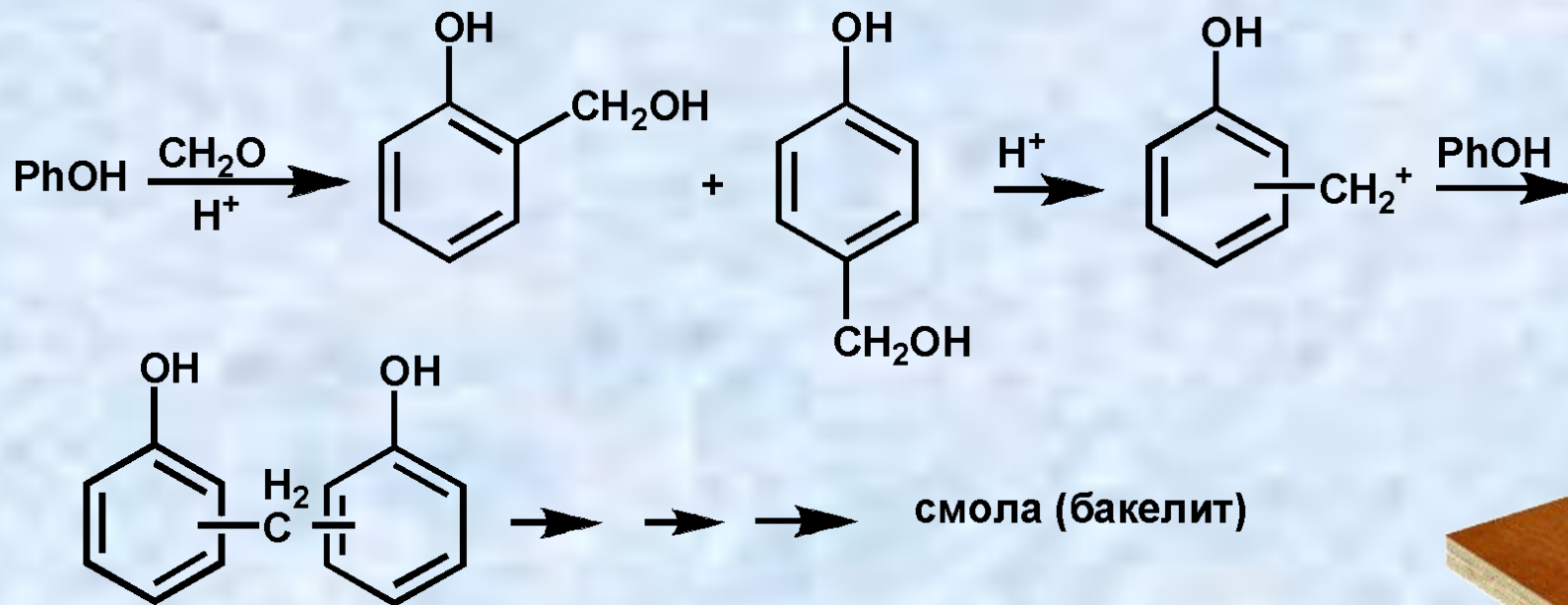
салициловая  
кислота

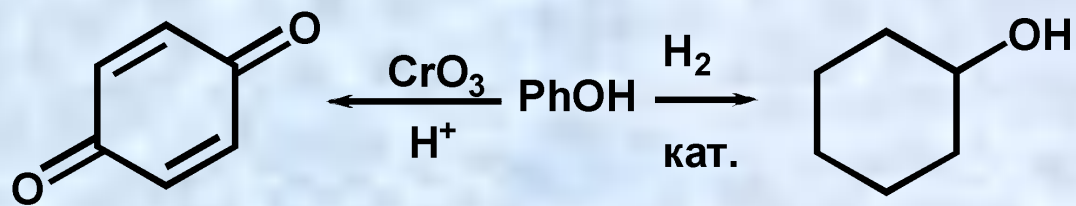
Реймер-Тиман





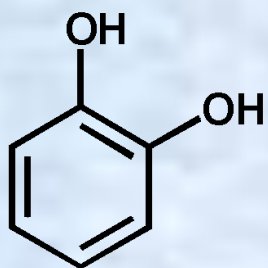
### Фенолформальдегидные смолы



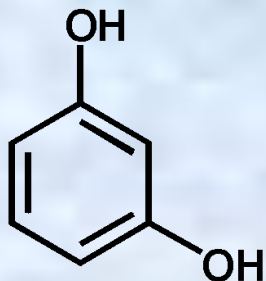


бензохинон

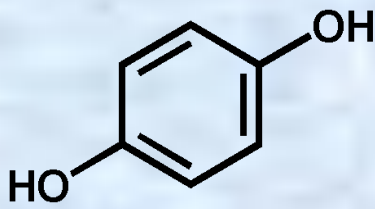
### Многоатомные фенолы



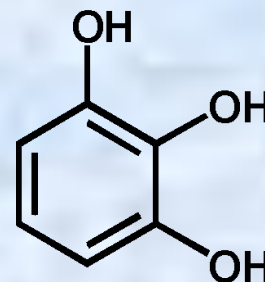
пирокатехин



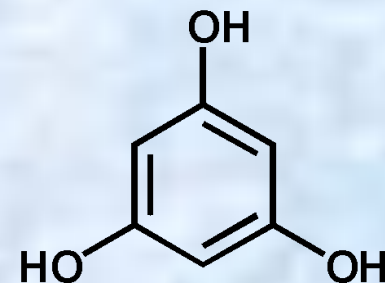
резорцин



гидрохинон



пирогаллол



флороглюцин

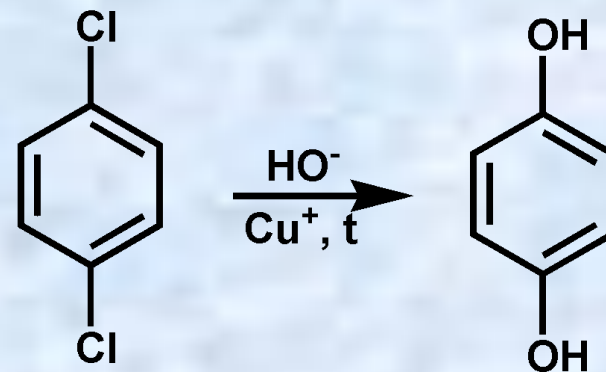
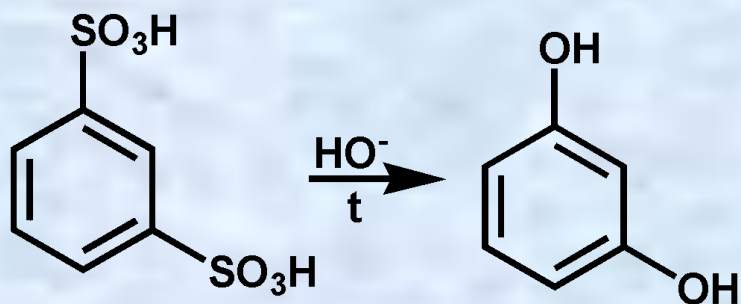
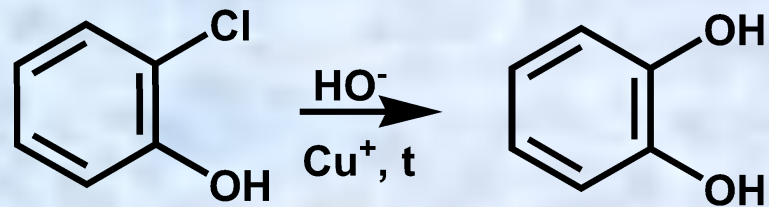


Saman, Mervand



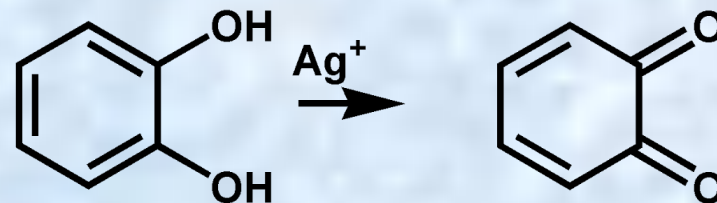
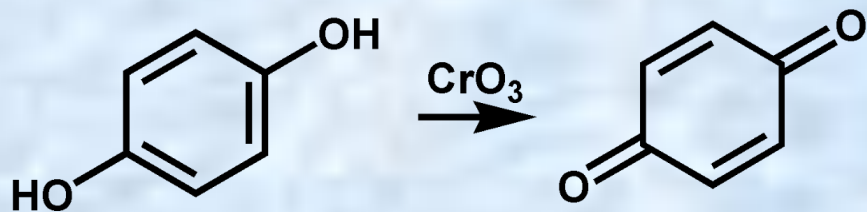
fobos

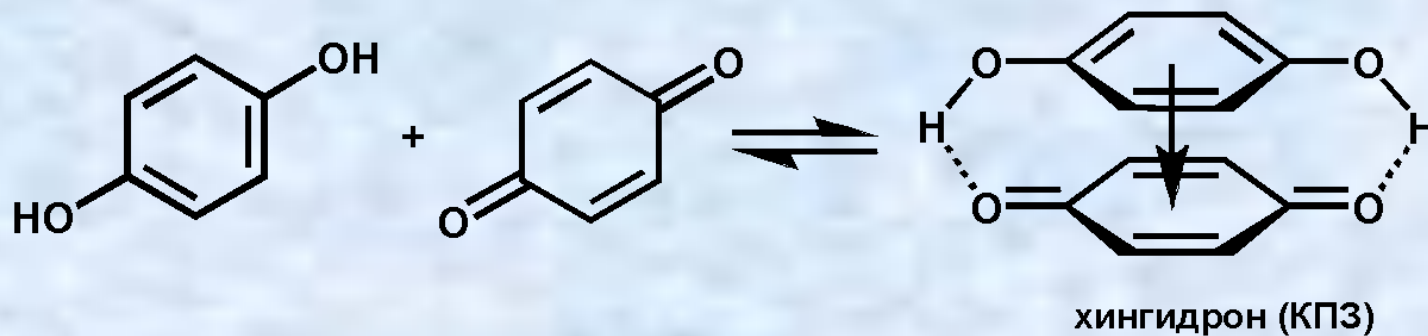
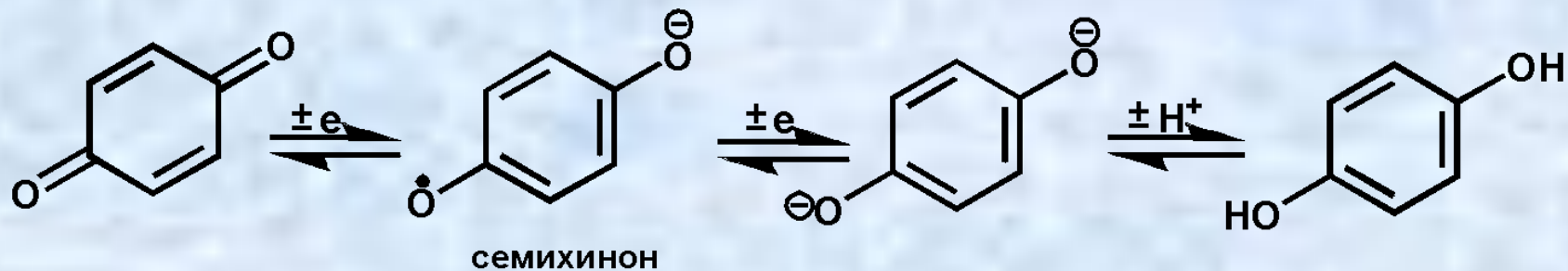
## Синтез



## Свойства

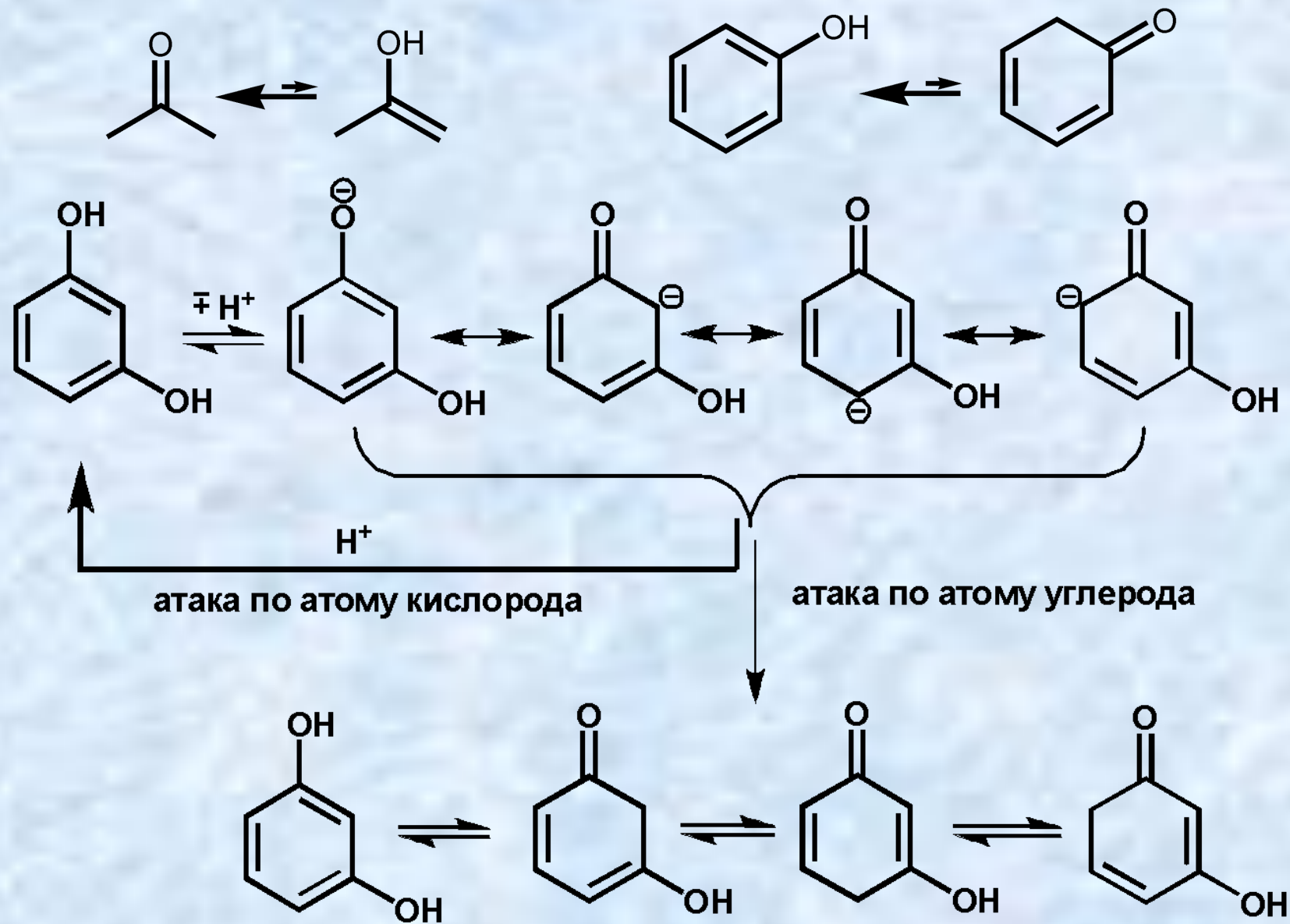
## 1. Легкость окисления





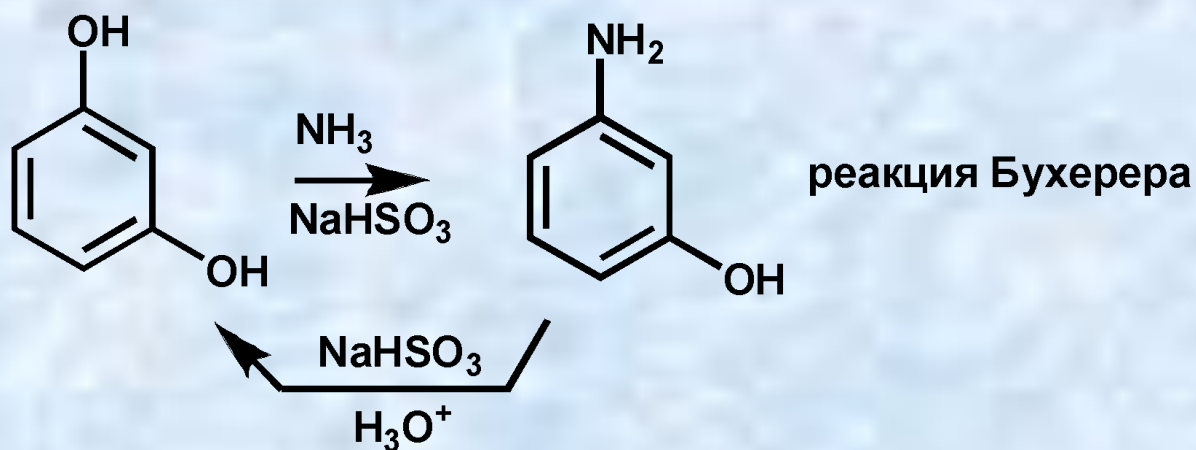
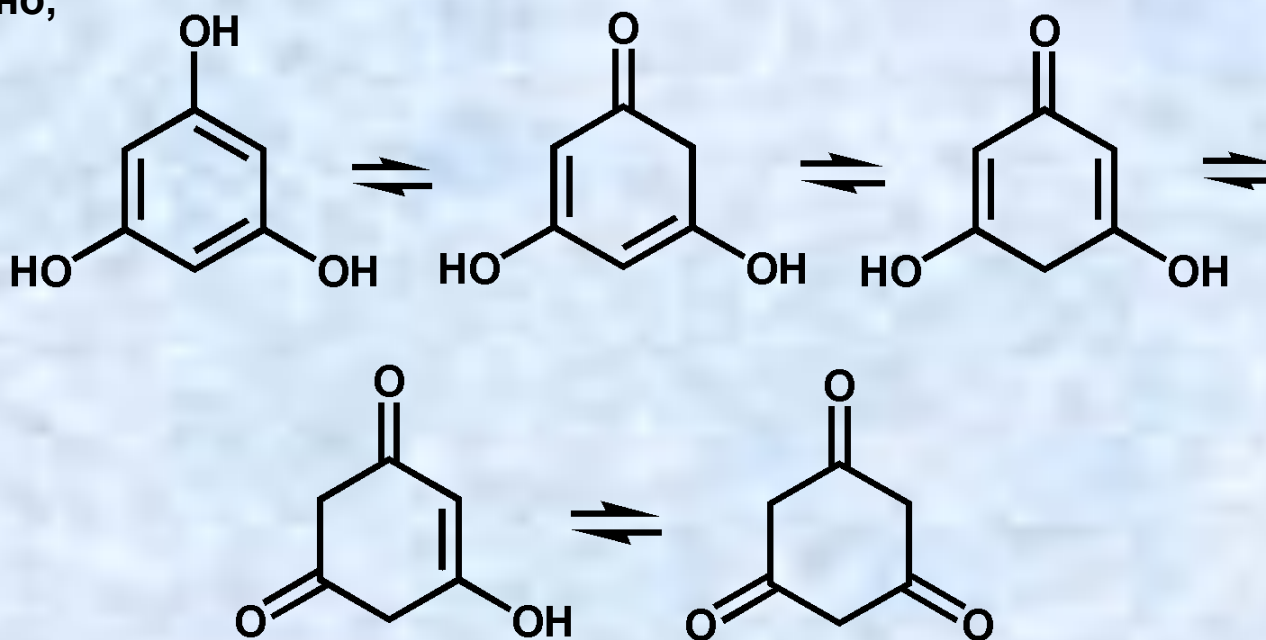
## Свойства

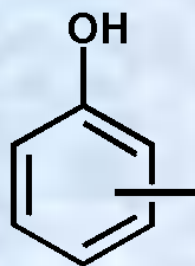
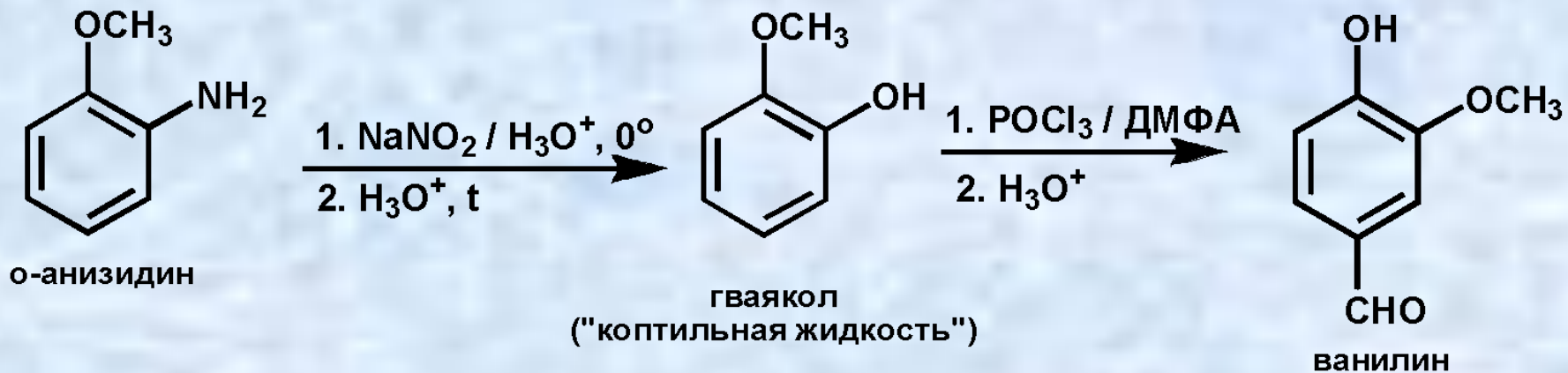
## Таутомерные равновесия



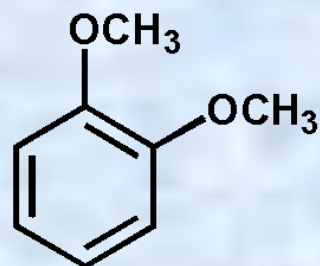


Аналогично,





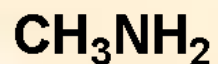
крезолы ("креозот")



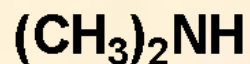
вератрол



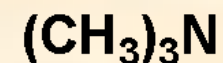
# Амины



метиламин  
(первичный амин)

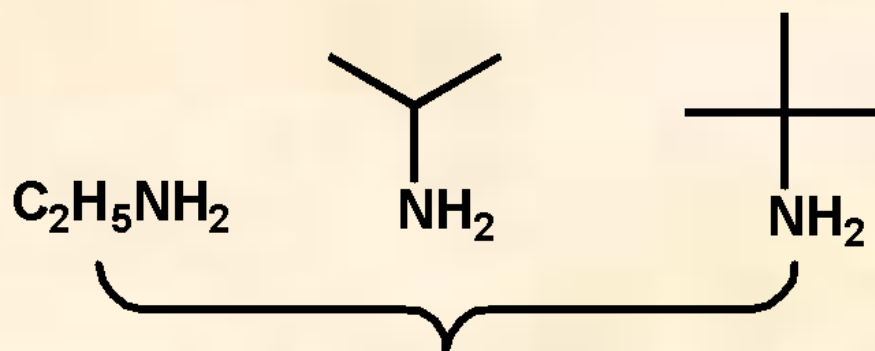


диметиламин  
(вторичный амин)

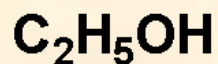


триметиламин  
(третичный амин)

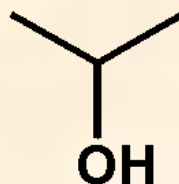
сравни!



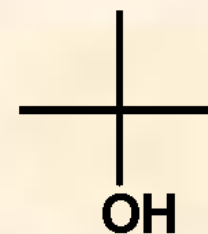
первичные амины



этанол  
(первичный спирт)



пропанол-2  
(вторичный спирт)

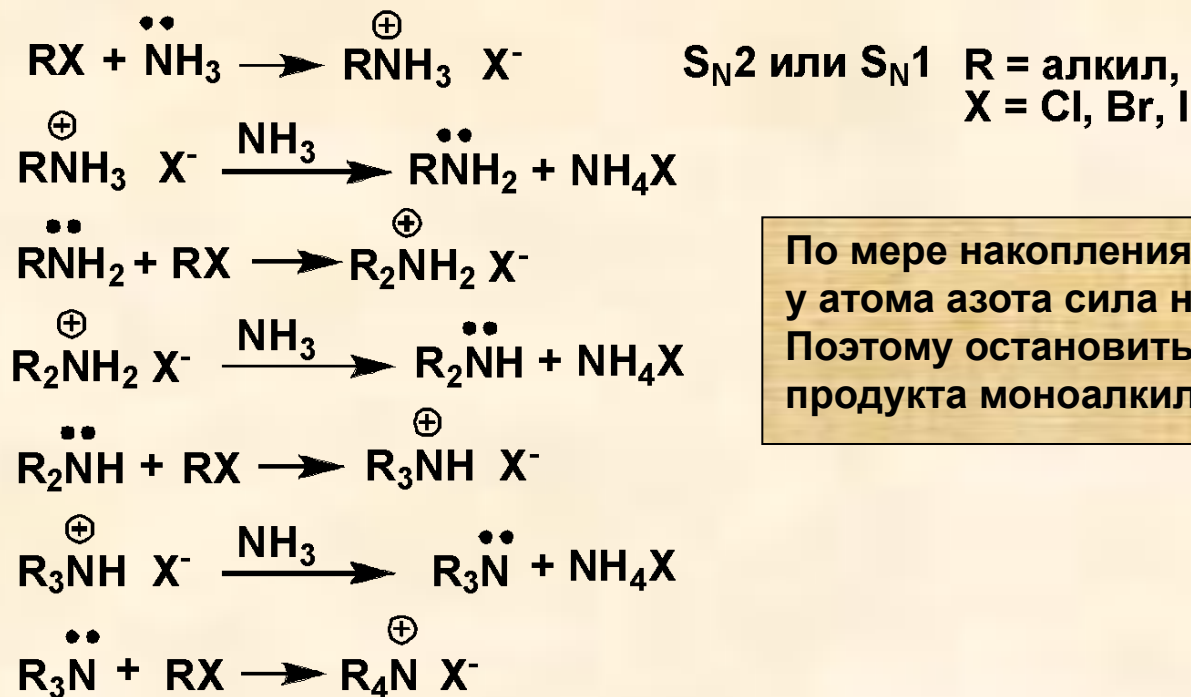


2,2-диметилпропанол  
(третичный спирт)

## Алифатические амины

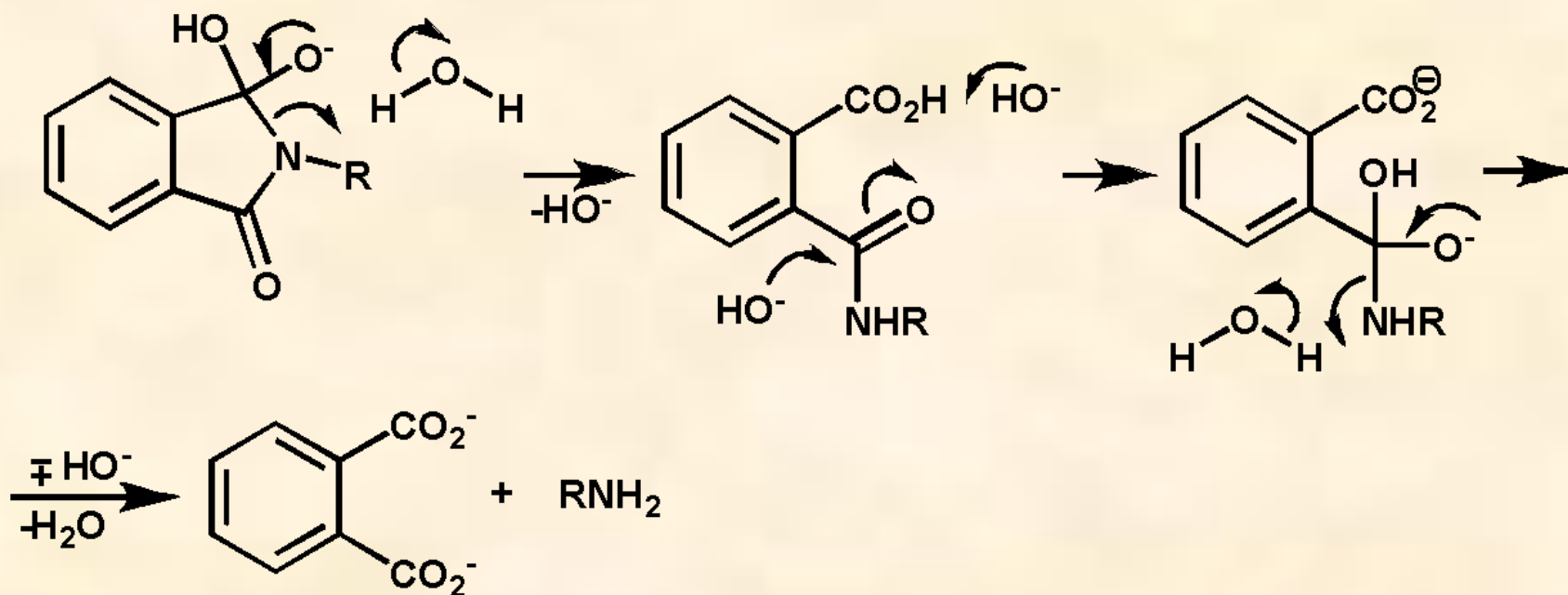
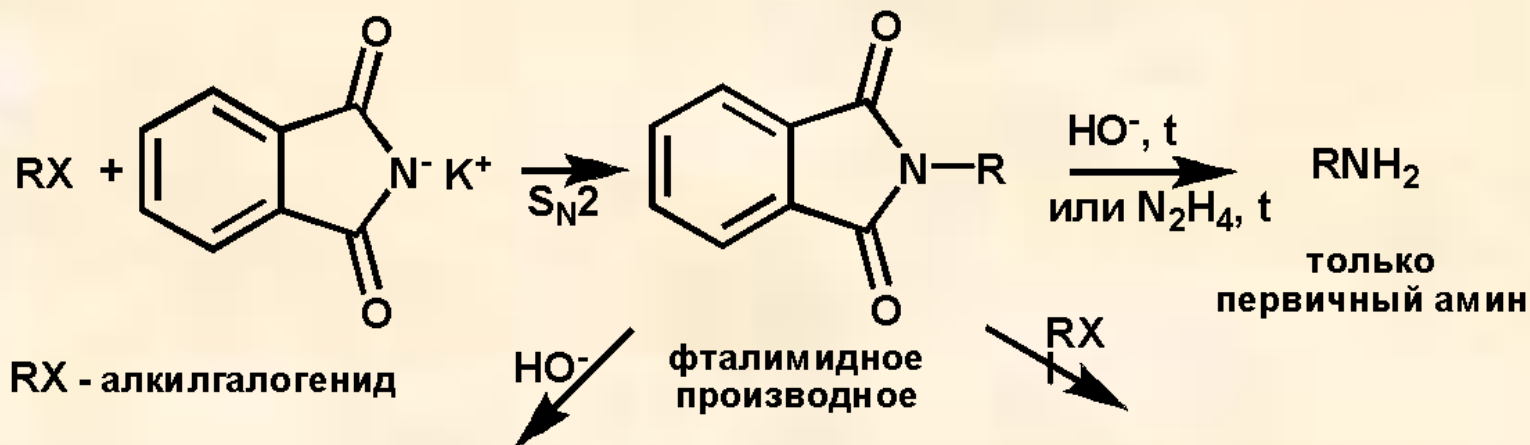
### Методы получения

#### 1. Алкилирование аммиака

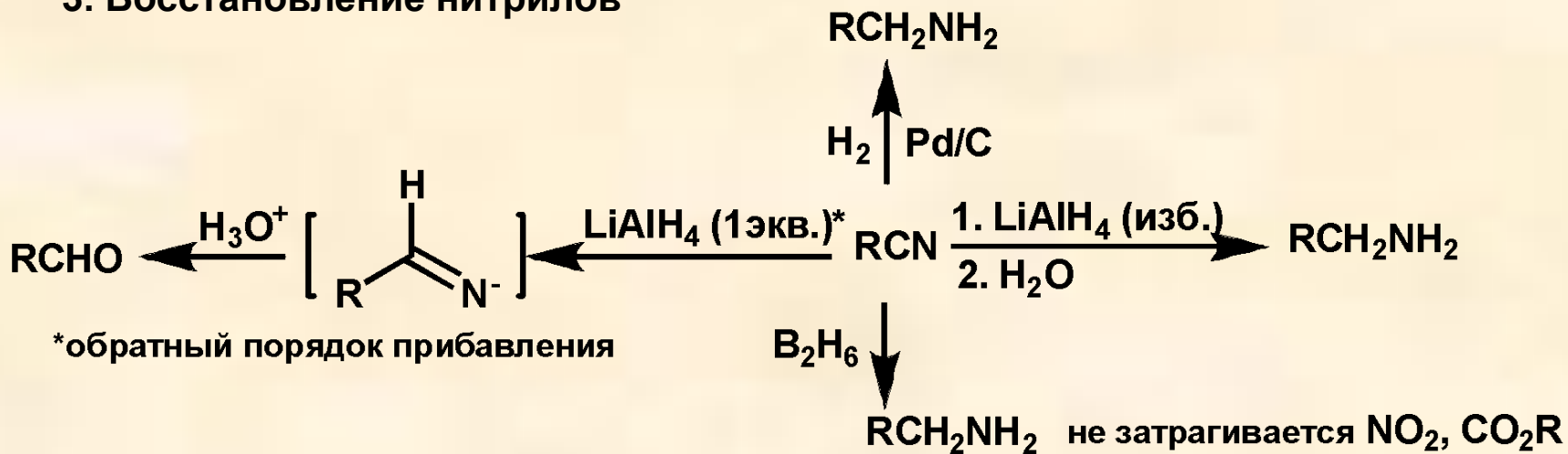


По мере накопления алкильных заместителей у атома азота сила нуклеофила увеличивается. Поэтому остановить реакцию на стадии продукта моноалкилирования затруднительно.

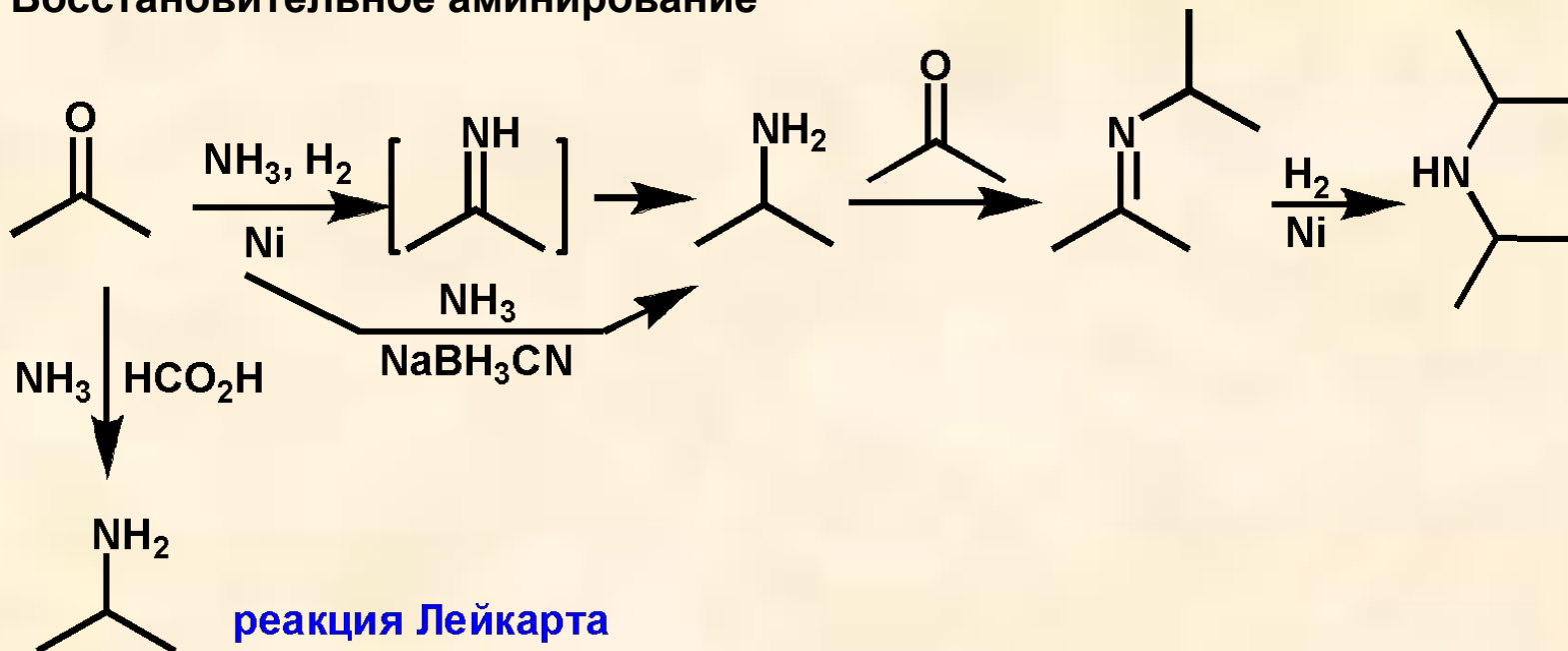
## 2. Синтез Габриэля



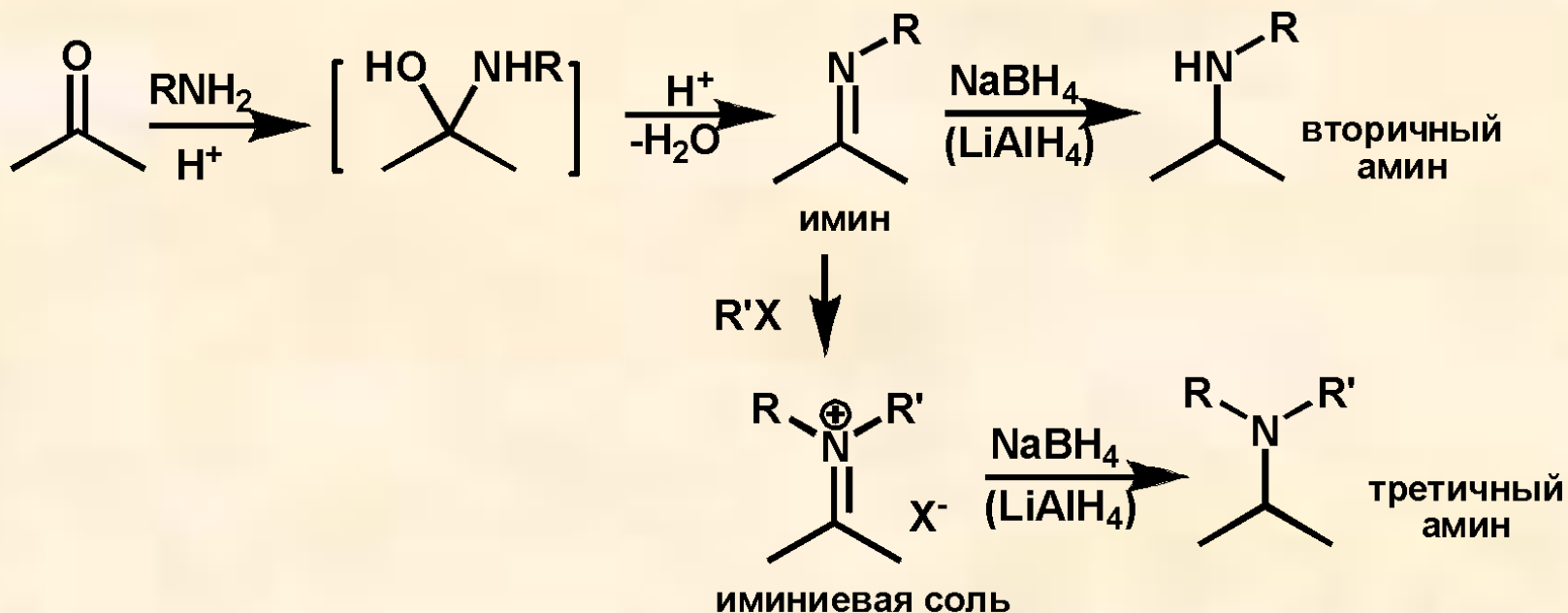
## 3. Восстановление нитрилов



## 4. Восстановительное аминирование

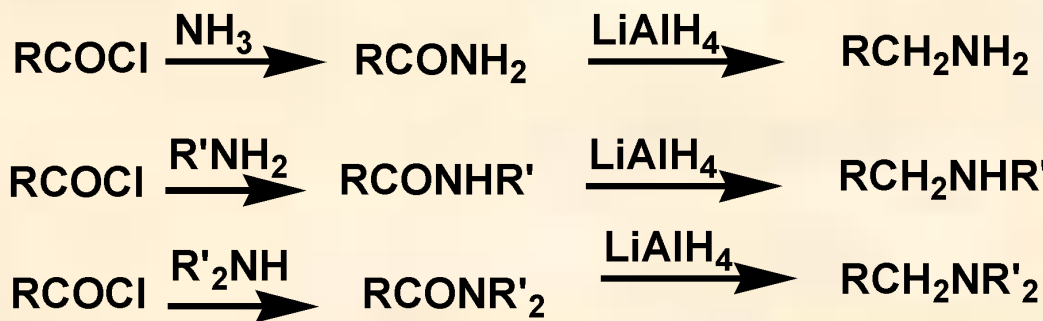


## 4а. Восстановительное аминирование в две стадии

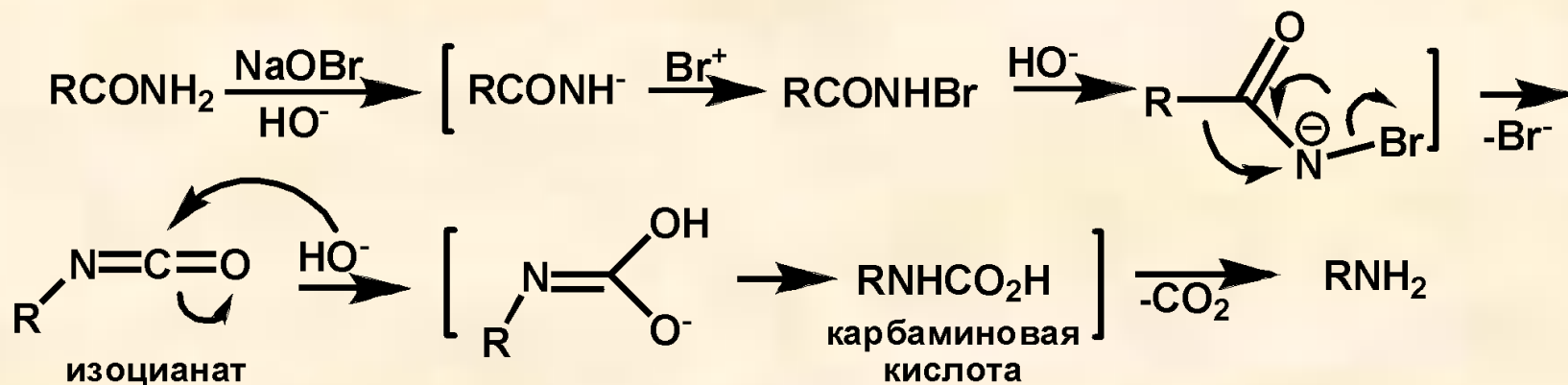


## 5. Восстановление амидов

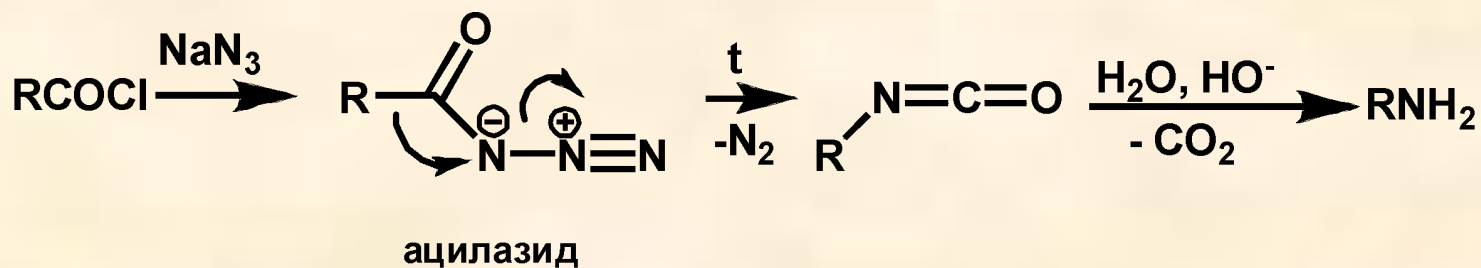




## 6. Реакция Гофмана

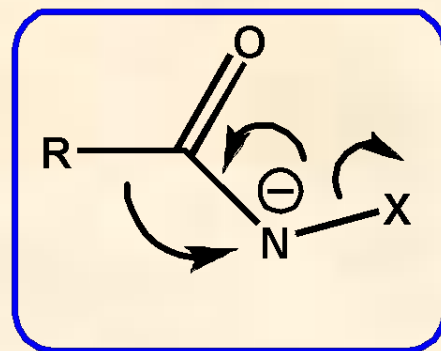
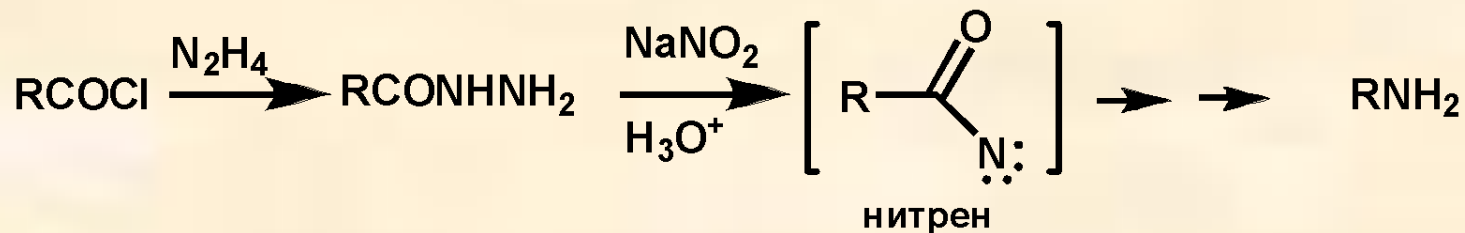


## 7. Реакция Курциуса





## 8. Реакция Шмидта

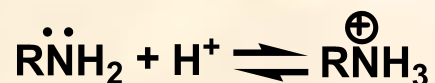


нитреноид

X - хорошая уходящая группа

## Свойства аминов

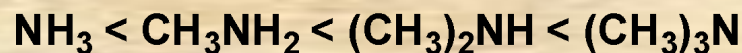
Основность



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

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

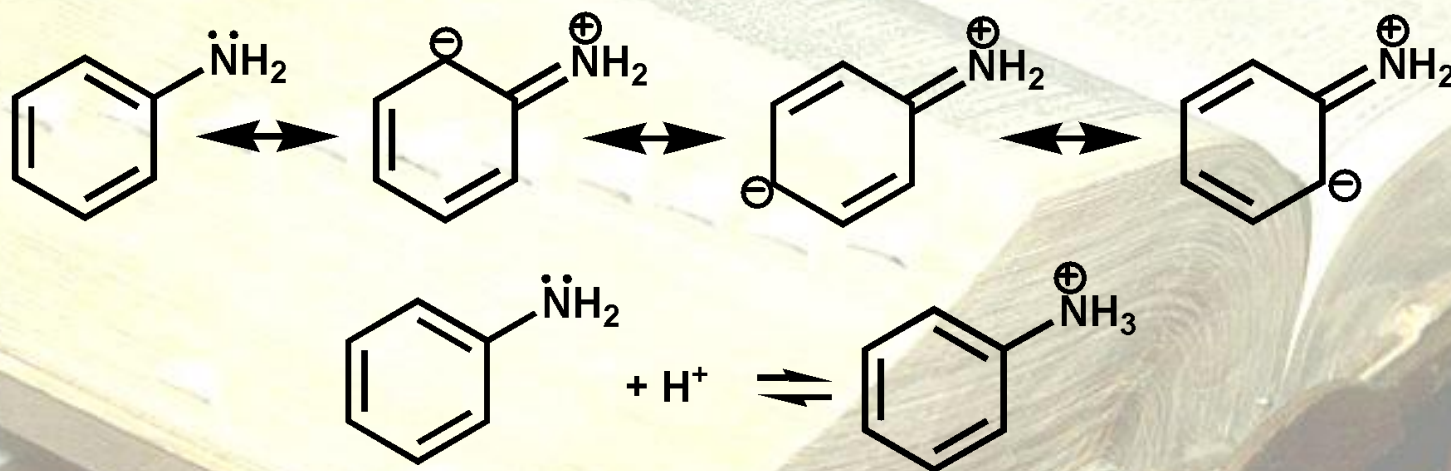
газовая фаза:



жидкая фаза:  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

различный порядок связан с плохой сольватацией объемного триметиламмонийного катиона

### Ароматические амины



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

## Кислотность аминов



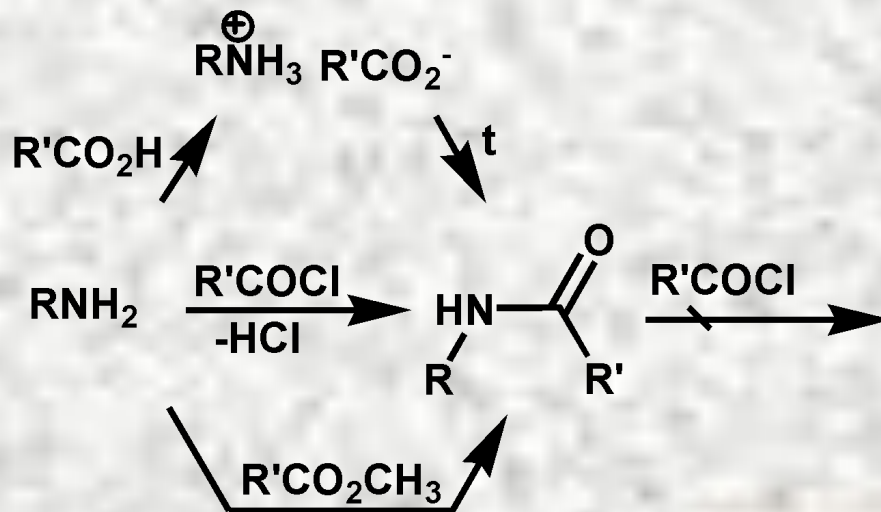
Ряд кислотности противоположен ряду основности:  
акцепторные заместители стабилизируют анион, донорные – дестабилизируют.

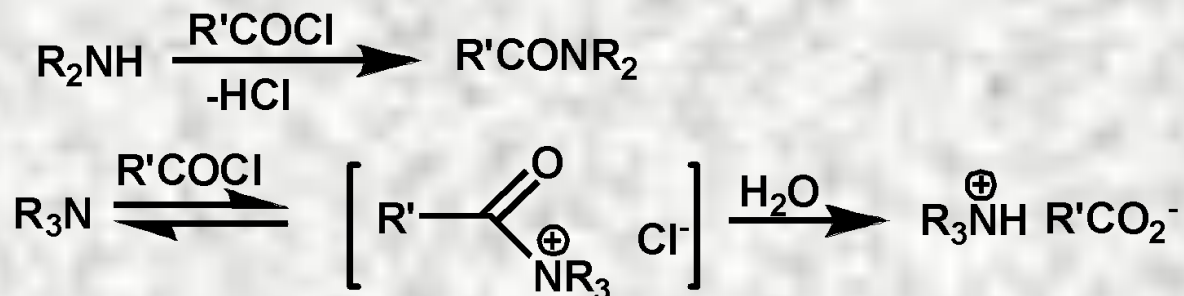
### Реакции с электрофильными реагентами

#### 1. Алкилирование



#### 2. Ацилирование





молекула содержит очень хорошую уходящую группу и потому неустойчива. При действии хлорид-аниона она превращается в смесь исходных соединений. Присутствие следов воды вызывает мгновенный гидролиз

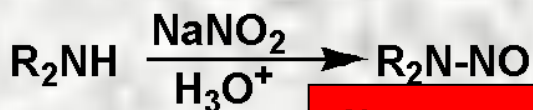
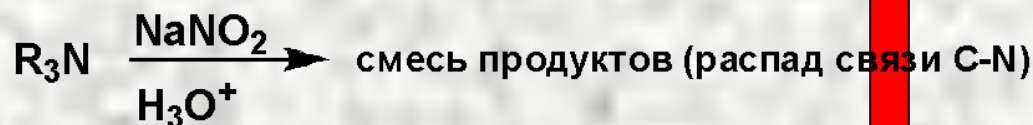
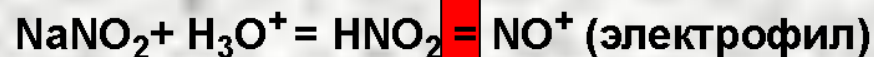
Использование реакции ацилирования (тозилирования) для разделения смеси аминов



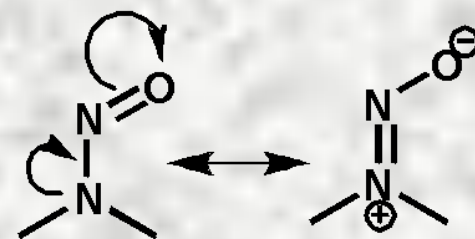
## Нитрозирование



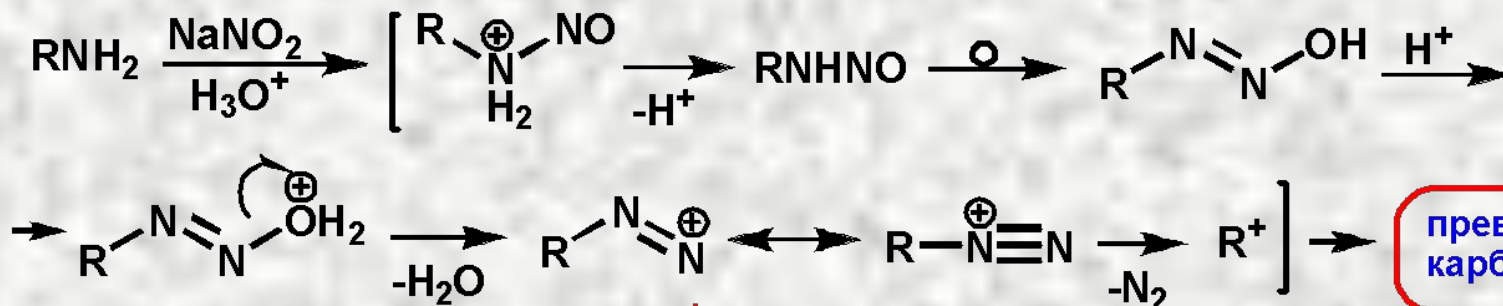
R = алкил



**N-нитрозоамины - канцерогены,  
апротонные диполярные растворители**



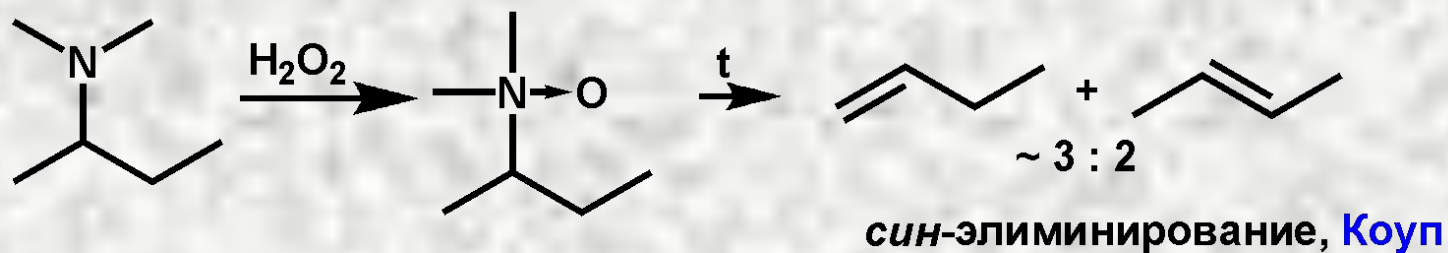
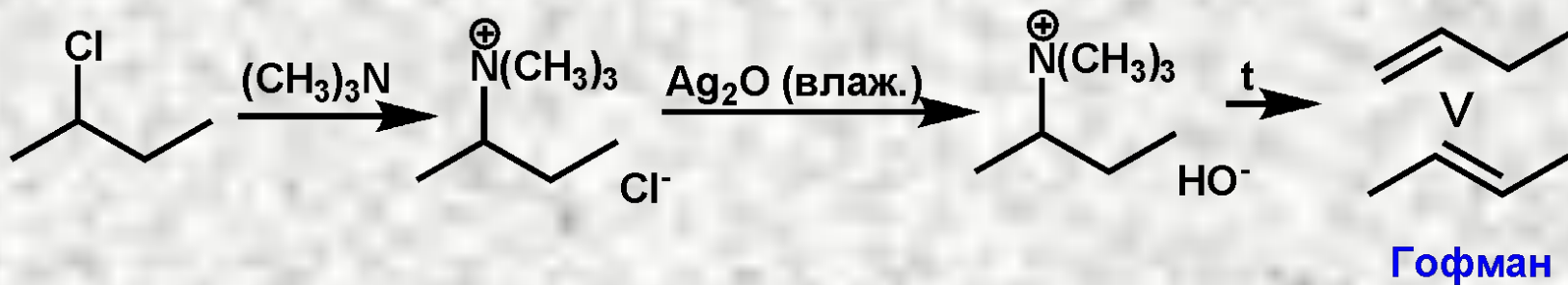
затрудненность вращения  
вокруг связи N-N



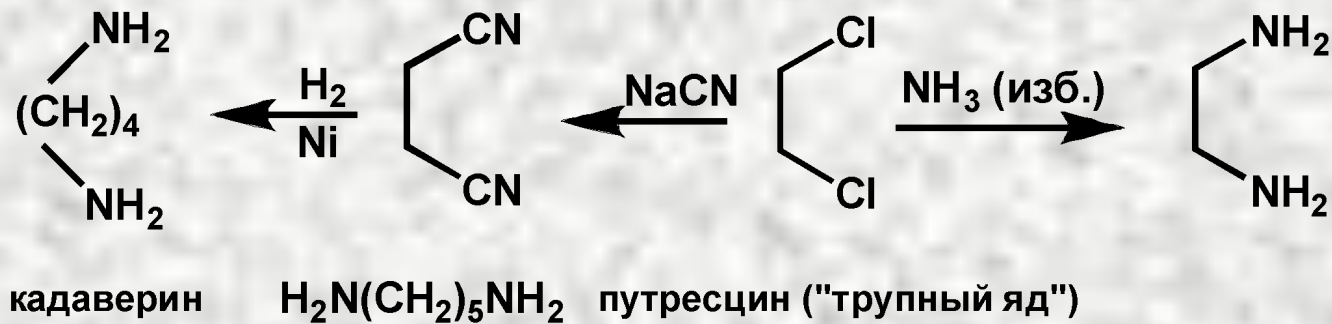
**алифатическая соль  
дiazония - неустойчива!**

**превращения  
карбокатиона**

## Преобразование аминов в алкены



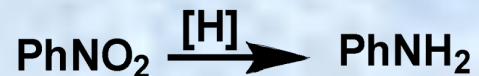
## Диамины



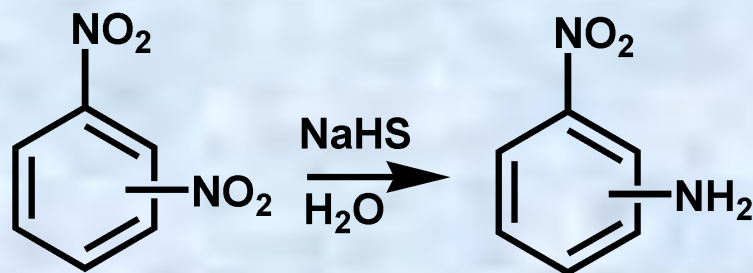
## Ароматические амины

### Методы получения

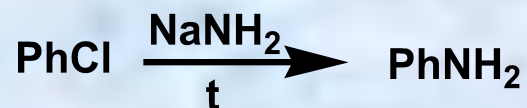
#### Восстановление нитросоединений



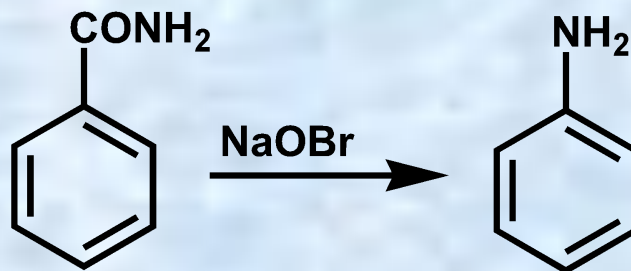
[H] = Fe/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; Sn/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; H<sub>2</sub>/катализатор (Pt, Pd, Ni); N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ni; H<sub>2</sub>S (**Зинин**)



#### Из галогенбензолов



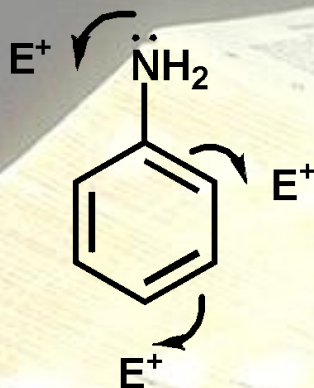
#### Реакция Гофмана



## Свойства

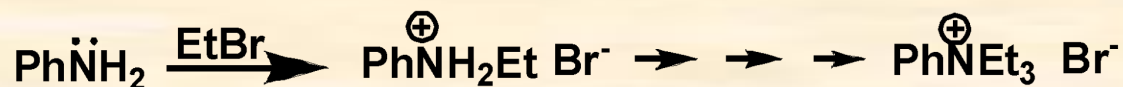
1. Основность (пониженная по сравнению с алифатическими аминами)

2. Взаимодействие с электрофильными реагентами



возможные направления электрофильной атаки - неподеленная пара электронов атома азота (всегда в первую очередь), *орто*- и *пара*-положения кольца (аминогруппа - ориентант первого рода, очень сильный донор электронов по мезомерному эффекту)

Алкилирование – происходит всегда только по атому азота

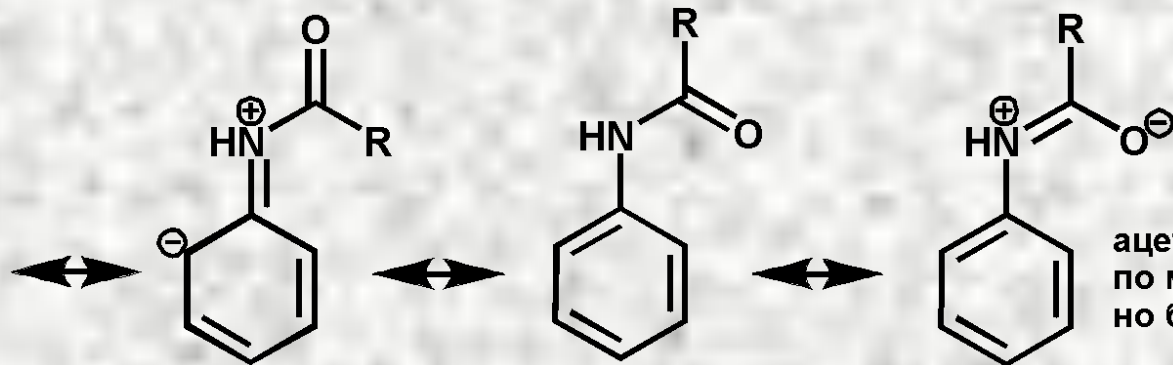
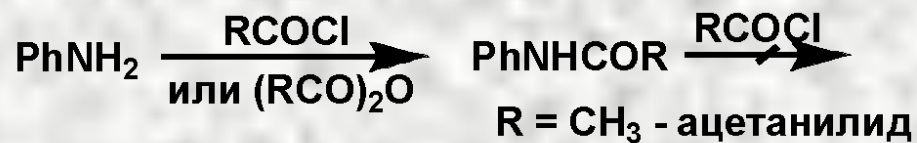


реакция происходит более селективно, чем в случае алифатических аминов вследствие пониженной реакционной способности (сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с бензольным кольцом)



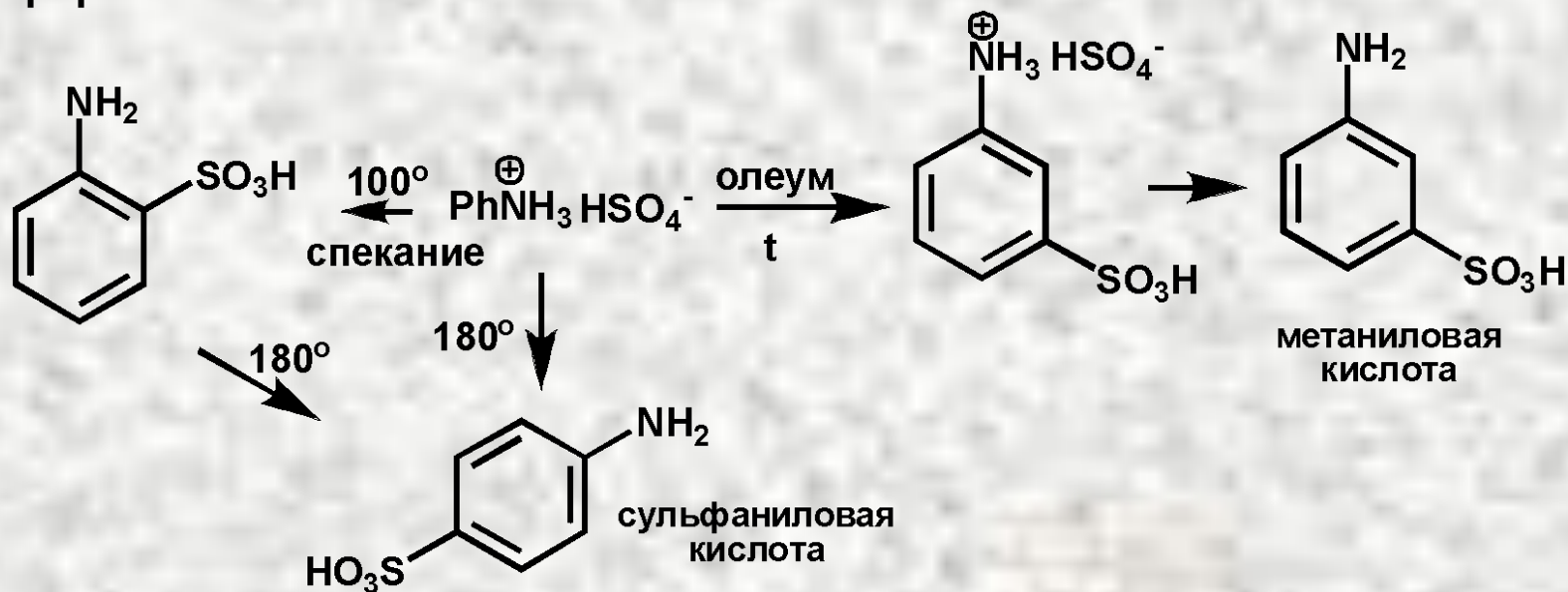


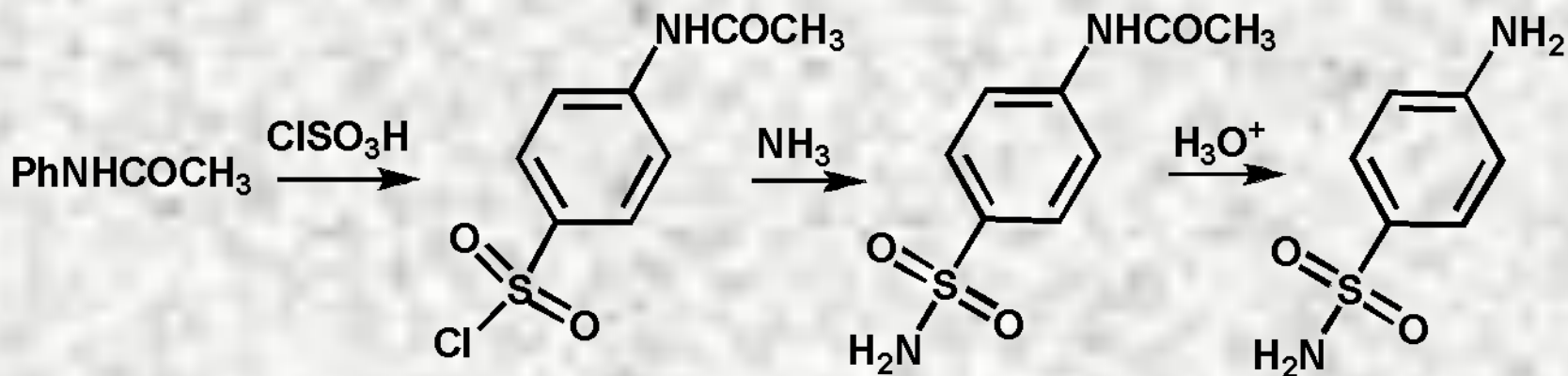
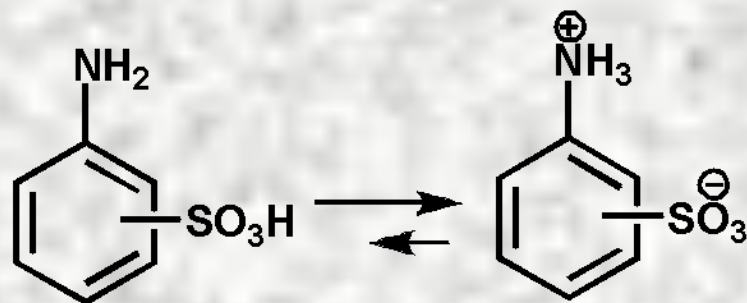
## Ацилирование



ацетамидная группа - донор электронов по мезомерному эффекту, но более слабый, чем аминогруппа

## Сульфирование



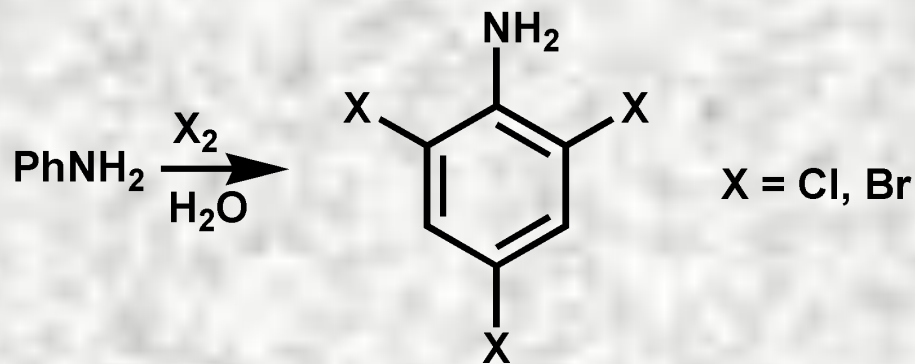


белый стрептоцид

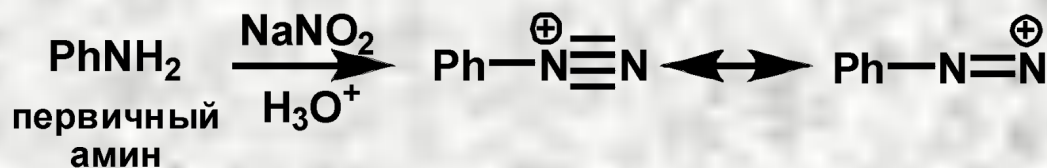
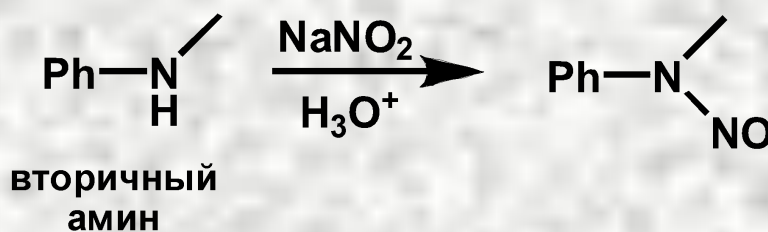
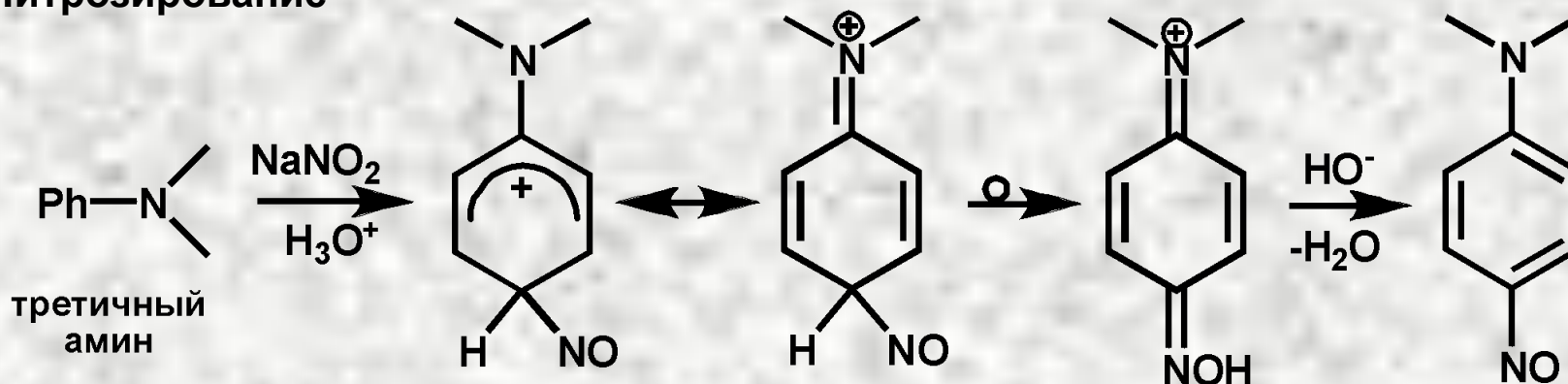
первый сульфамидный препарат  
(антимикробное действие)



## Галогенирование



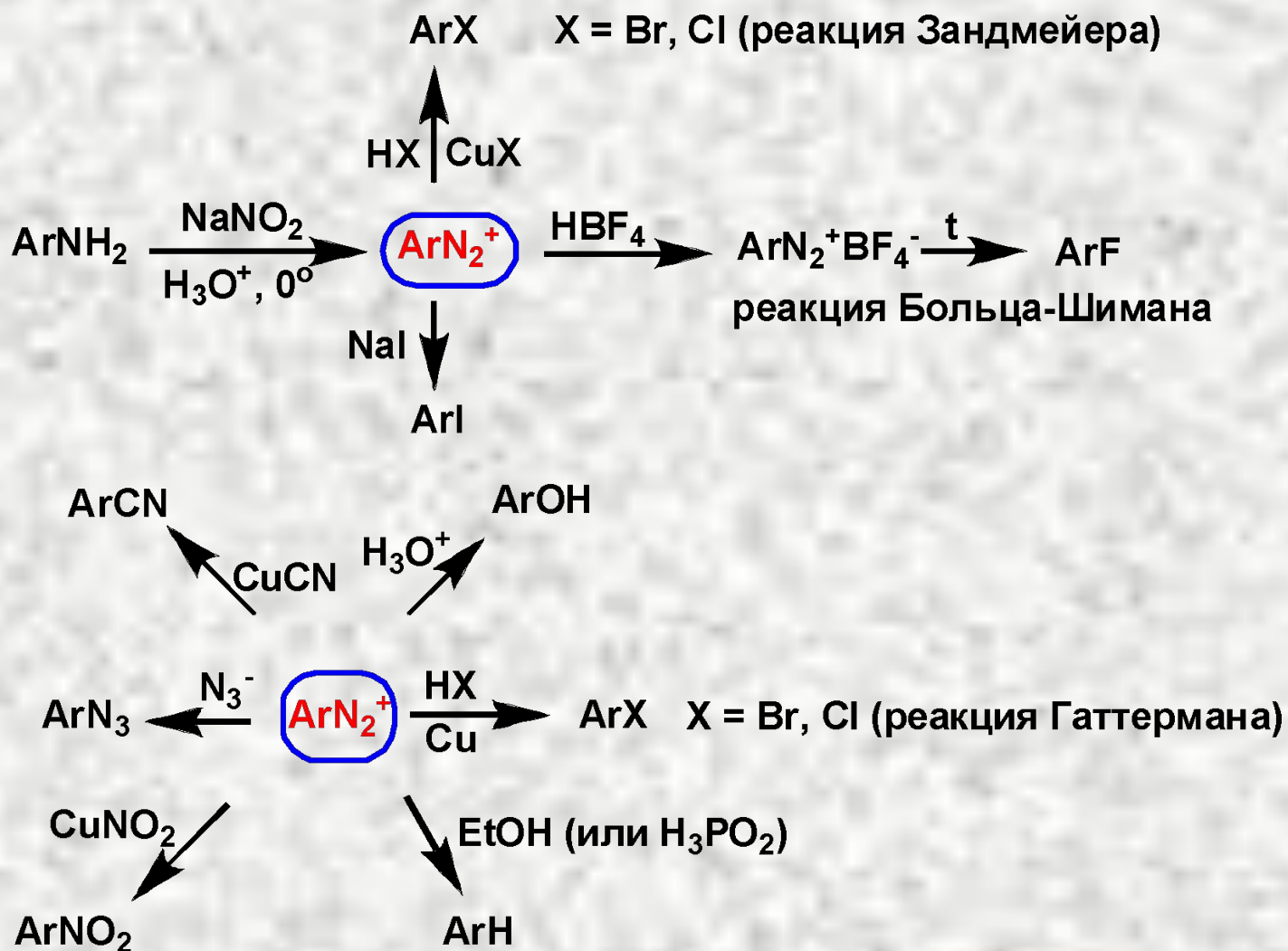
## Нитрозирование



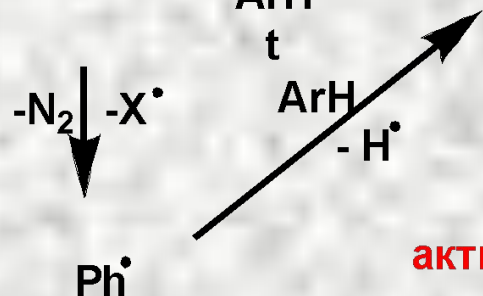
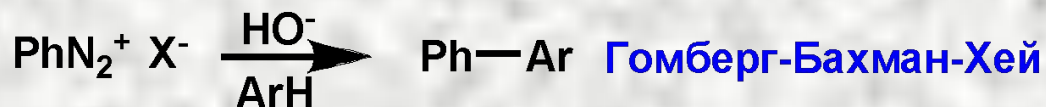
соль арилдiazония  
сравнительно устойчива  
вследствие нестабильности  
арильного катиона

# Реакции солей диазония

## Реакции с выделением азота



## Синтез несимметричных биариллов

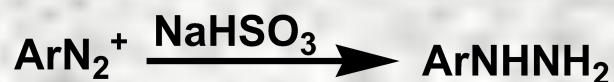


радикальный процесс

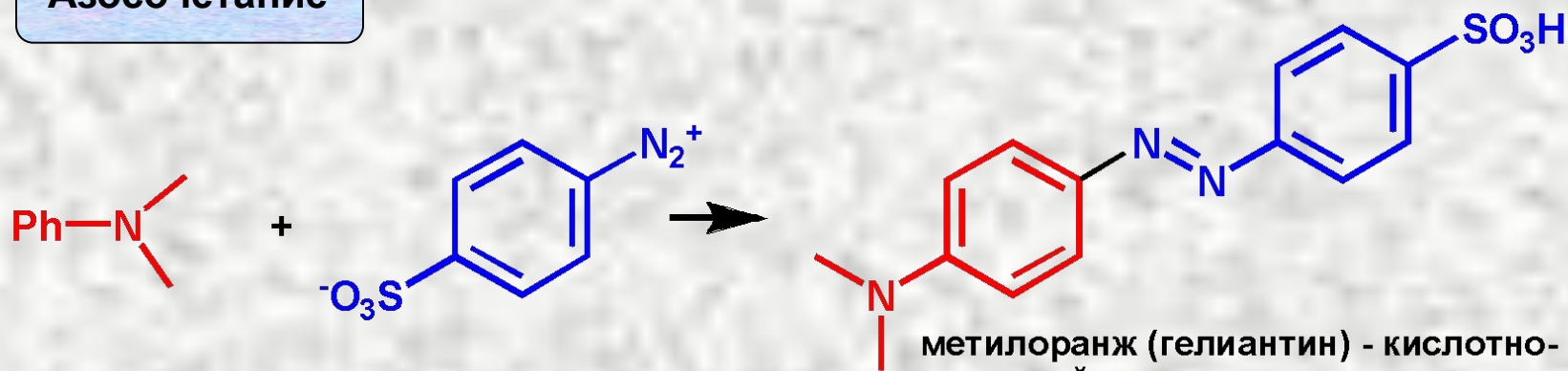
активность субстрата:  $\text{PhNO}_2 > \text{PhCl} \gg \text{PhCH}_3 > \text{PhH}$ 

преимущественное направление реакции - пара- и орто-

## Реакции без выделения азота



## Азосочетание



метилоранж (гелиантин) - кислотно-основной индикатор, ранее использовался для крашения шелка

азосоставляющая

дiazосоставляющая

азосоединение

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

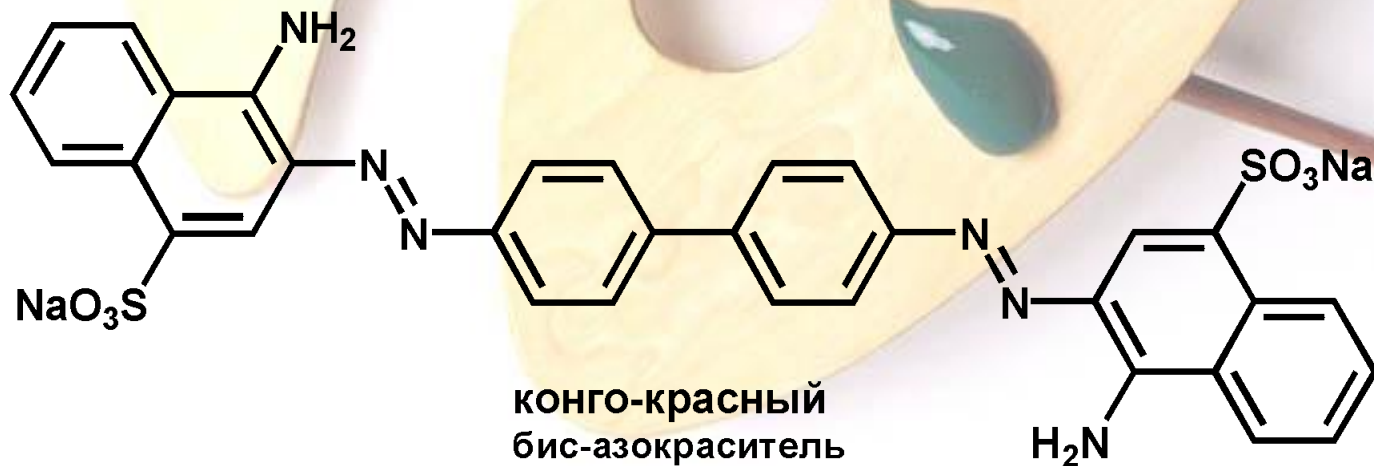
Реакция происходит почти исключительно в *пара*-положение; если оно занято, то в *орто*-положение

Метиловый оранжевый – моноазокраситель (одна азогруппа)



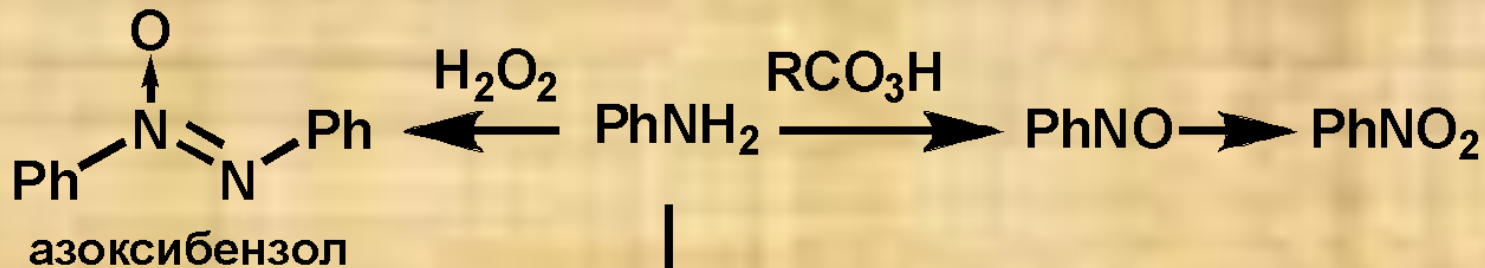
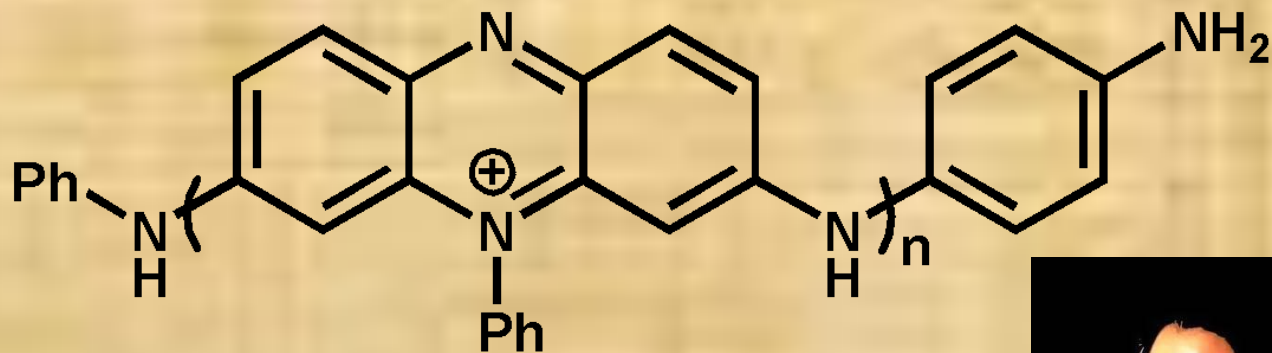
пронтозил(красный стрептоцид) -  
моноазокраситель

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



конго-красный  
бис-азокраситель

## Окисление ароматических аминов


 $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{MnO}_4^-$ 


"анилиновый черный"

