

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ
«НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ТЕХНИКУМ»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

_____ В. Б. Семисаженова

« _____ » _____ 2015 г.

МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие для студентов III курса ГАПОУ СО «ННХТ»

Новокуйбышевск

2015 г.

Рассматриваются основы методов органического синтеза и их классификация, механизм и химизм реакций.

Учебное пособие имеет практическую значимость для преподавателей, мастеров п/о и обучающихся по специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ.

Предназначено для самостоятельной работы студентов ГАПОУ СО «ННХТ».

СОГЛАСОВАНО

Предметно - цикловой комиссией

Председатель _____ М. В. Коряковская

Протокол № _____ от « _____ » _____ 2015 г.

Составитель: Коряковская М. В. – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ» г. Новокуйбышевска

Эксперты:

Внутренняя экспертиза:

Техническая экспертиза: А. С. Бажанова – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ»

Содержательная экспертиза: О. Д. Щелкова – зам. директора по НМР ГАПОУ СО «ННХТ»

Введение

Органический синтез - раздел органической химии, в котором рассматриваются пути и методы искусственного создания органических соединений в лаборатории и промышленности. Широко применим в лабораторных условиях (главным образом для исследовательских целей) и в промышленности.

Успешное развитие органического синтеза началось после разработки теории химического строения и накопления сведений о химических свойствах органических соединений (2-я пол. 19 в.). С этого времени органический синтез как основной источник новых органических соединений играет фундаментальную роль в становлении органической химии как науки и в ее дальнейшем развитии, обеспечивая постоянно расширяющийся круг изучаемых объектов. Развитие органического синтеза в 20 в., особенно в последние десятилетия, характеризуется все возрастающим вниманием к синтезу природных соединений и их аналогов, значительным укреплением методической базы (созданием надежных синтетических методов), началом создания самостоятельной теории органического синтеза. Осуществление синтеза сложнейших природных соединений (например хлорофилла, витамина В₁₂, биополимеров), создание материалов с необычными свойствами (например так называемые *органические металлы*) показывает, что для современного органического синтеза практически не существует неразрешимых задач.

В реферате рассмотрены вопросы, касающиеся планирования органического синтеза, т.е. выбора оптимального пути получения соединения с заранее заданной структурой. Конкретные методы синтеза – образование новой связи С–С, введение функциональных групп и другое.

Обычно синтез целевого соединения осуществляют из относительно простых и доступных (т.е. выпускаемых промышленностью) исходных веществ. Как правило, при синтезе сложных веществ путь от исходных

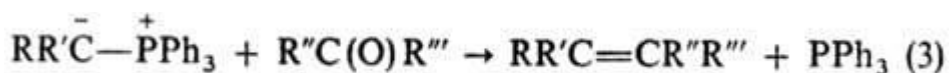
соединений к целевому разбивается на ряд этапов (стадий), на каждом из которых происходит образование одной – двух связей (фрагментов) будущей молекулы или подготовка к образованию таких связей.

Осуществление органического синтеза сопряжено с решением двух основных вопросов: 1) разработка общего плана синтеза, т.е. выбор оптимальных исходных соединений и последовательности стадий, ведущих кратчайшим путем к целевому продукту (стратегия синтеза); 2) выбор (или разработка новых) синтетических методов, обеспечивающих возможность построения необходимой связи в определенном месте собираемой молекулы (тактика синтеза).

Основу тактики органического синтеза составляют различные синтетические методы, каждый из которых представляет собой стандартную совокупность одной или нескольких реакций и приемов выделения продуктов, которые обеспечивают возможность построения или разрыва определенного типа связи (или связей), необходимой для синтеза целевого соединения. Важные характеристики эффективного синтетического метода – общность (слабая зависимость результата от конкретных особенностей структуры исходных соединений), селективность (участие в основных реакциях метода лишь определенных функциональных групп) и высокие выходы продуктов. Типичным примером эффективного синтетического метода может служить синтез олефинов по Виттигу (реакции 1–3) из алкилгалогенидов и карбонильных соединений:



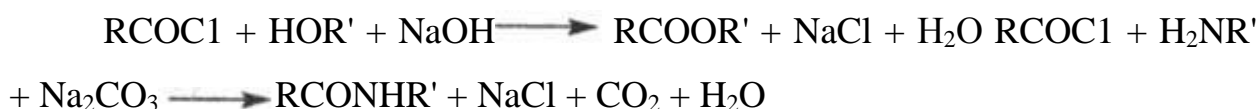
(B – основание)



Основные методы органического синтеза можно разбить на три группы: 1) конструктивные, ведущие к образованию новых связей С–С, назначение которых – построение скелета будущей молекулы (например, реакция Гриньяра, реакция Фриделя-Крафтса, цикло – присоединение); 2) деструктивные, ведущие к разрыву определенных связей С–С с целью удаления той или иной группировки из молекулы после того, как ее роль в синтезе сыграна (например, декарбоксилирование, периодатное окисление диолов); 3) методы трансформации функциональных групп. Последнее важно для введения в молекулы исходных или промежуточных соединений функциональных групп и их защиты, требующихся для осуществления очередной конструктивной реакции, а на заключительных стадиях синтеза – для введения необходимых функциональных групп в целевое соединение.

Алкилирование и ацилирование

Реакция Шоттена-Баумана, ацилирование спиртов или аминов хлорангидридами карбоновых к-т в присут. водного р-ра щелочи или соды (акцепторов образующегося HCl):



В качестве акцепторов HCl применяют также NaHCO_3 , CaO , MgO , CH_3COONa . Ацилирующими агентами обычно являются трудногидролизуемые хлорангидриды ароматических к-т (например, бензоилхлорид), а также хлорангидриды высших алифатических к-т (C_{10} - C_{18}). При ацилировании спиртов выход сложных эфиров повышается с понижением температуры реакции за счет снижения гидролиза хлорангидрида и отчасти эфира. Чтобы избежать местных перегревов, хлорангидрид прибавляют небольшими порциями к р-ру спирта в водной щелочи при эффективном перемешивании. Поскольку реакционная среда должна оставаться слабощелочной до конца р-ции, хлорангидрид и щелочь берут с 20–25%-ным избытком. Эти же правила применимы и для ацилирования аминов. Выходы 60–95%. Ацилирование легкогидролизующимися хлорангидридами (COCl_2 , AlkCOCl) проводят в инертных растворителях (диэтиловый эфир, хлороформ, бензол) в присутствии мелкоизмельченного порошка щелочи или соды.

Аналогично спиртам в р-цию вступают тиолы:



Ш.-Б. р. используют для лабораторного и промышленного получения разложение сложных эфиров и амидов, например бензанилида $C_6H_5NHCOC_6H_5$. Реакцию применяют в аналитической практике для идентификации хлорангидридов в виде их анилидов и аминов в виде бензоильных производных. Метод впервые применен К. Шоттенем в 1884 для ацилирования аминов и Э. Бауманом в 1886 для ацилирования спиртов. Модификация Ш.-Б. р. – метод Айнхорна, в к-ром вместо щелочи используют пиридин, служащий одновременно растворителем и акцептором HCl :



Метод находит широкое применение благодаря мягким условиям синтеза и высокой ацилирующей способности пиридиниевой соли. В ряде случаев вместо пиридина используют третичные амины, например $(C_2H_5)_3N$ или $(CH_3)_2NC_6H_5$.

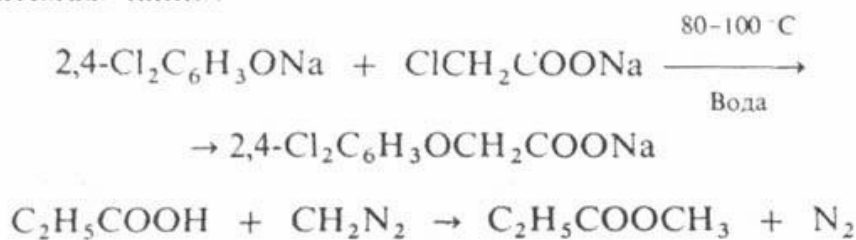
Алкилирование, введение алкильной группы в молекулу органического соединения, а также получение алкильных производных химических элементов.

Наиб. часто в качестве алкилирующих агентов используют алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже – альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы.

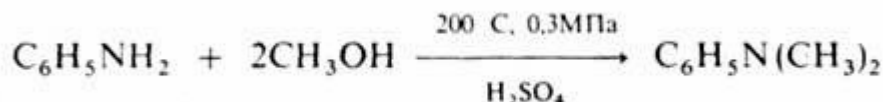
Алкилирование изопарафиновых и ароматических углеводородов проводят: в жидкой фазе в инертном растворителе при температурах до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении, необходимом для поддержания жидкофазного состояния; в паровой фазе с применением гетерогенных катализаторов при $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ и давлением $0,3\text{--}3,5\text{ МПа}$. Например, алкилирование триметилметана бутеном осуществляют в жидкой фазе при $0\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$ (кат. – H_2SO_4) или $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (HF),

алкилирование бензола этиленом- в жидкой фазе при 90–100 °С (А1С13) или паровой фазе при 250 °С и давлением 3,5 МПа (ВF3), алкилирование бензола пропиленом- в жидкой фазе при 50 °С и давлением 0,7 МПа (НF) или паровой фазе при 300 °С и давлением 0,3–1,0 МПа (НЗР04/Si02).

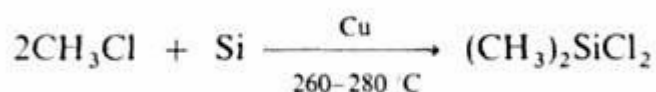
О – алкилирование проводят при температурах не выше 100 С в воде или органических растворителях, например:



Н – алкилирование аминов спиртами осуществляют в газовой фазе в присутствии кислотных катализаторов при 200–300 °С, напр.:



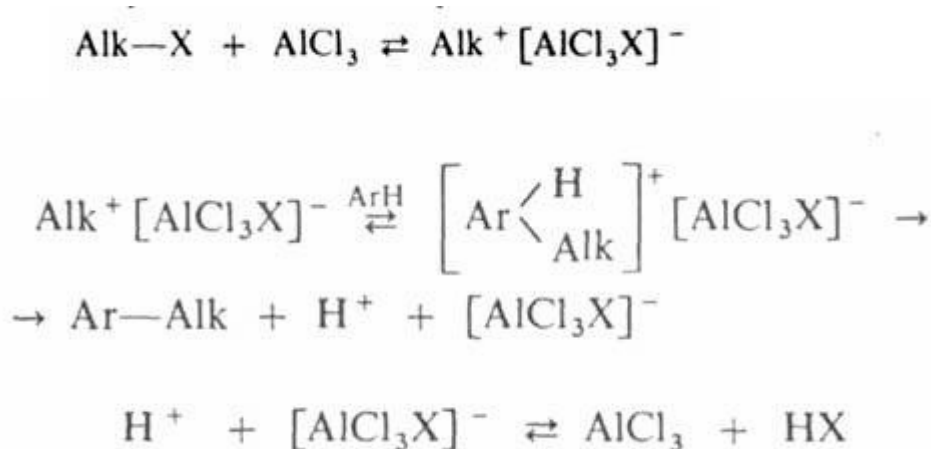
Получение алкильных производных металлов проводят в присутствии меди, например:



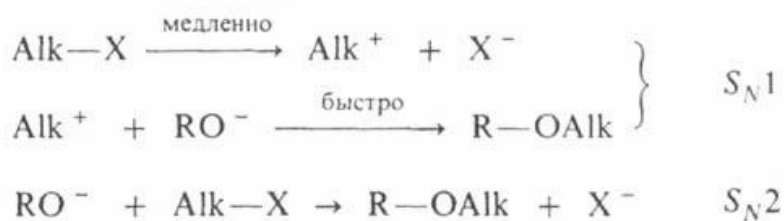
Алкилирование углеводородов сопровождается полиалкилированием, изомеризацией и полимеризацией. Так, при этилировании бензола по р-ции Фриделя – Крафтса, кроме этилбензола, образуются ди- и полиэтилбензолы. Полиалкилирование объясняется лучшей растворимостью в образующемся каталитическом комплексе алкилатов по сравнению с исходным в-вом. При

использовании в качестве растворителя нитрометана идет преимущественное образование моноалкилпроизводных. Для увеличения выхода моноалкилпроизводных уменьшают мольное соотношение олефин: бензол, а также проводят рециркуляцию полиалкилпроизводных, в результате которой идет их dealкирование.

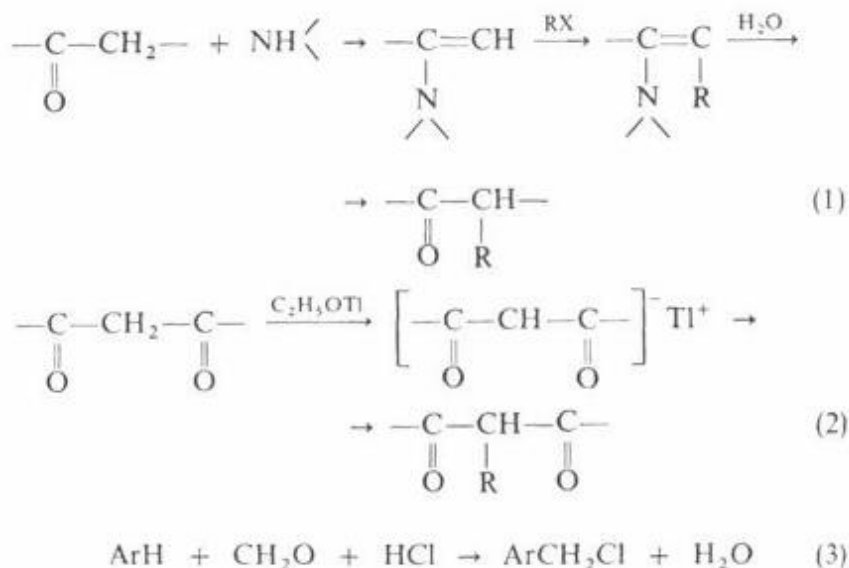
Механизм алкилирования наиболее подробно изучен на примере С-и О – алкилирования реакции с участием алкилгалогенидов, спиртов, сложных эфиров протекают следующим образом:



Поскольку третичные алкилгалогениды ионизируются легче всего, вторичные – труднее, а первичные практически не ионизируются, вероятность образования соответствующих карбокатионов уменьшается в том же ряду. Такое же влияние строения алкилирующего агента отмечено при О – алкилировании, которое в целом протекает как нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода:



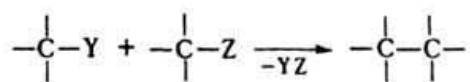
Помимо приведенных выше реакций, алкилирование применяют в лабораторной практике для получения алкильных производных карбонильных соединений, дикарбонильных соединений, при хлорметилировании ароматических углеводородов:



Алкилирование широко применяется в промышленности, в частности для получения алкилата, этилбензола, изопропилбензола, высших алкилбензолов.

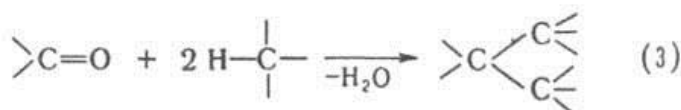
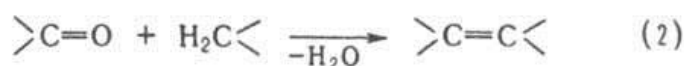
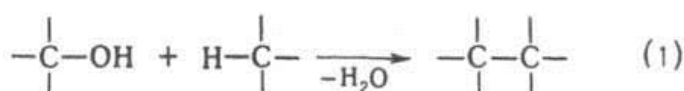
Реакции конденсации

Исторически закрепившееся в органической название большой группы реакций различного характера. В более узком значении – внутри- и межмолекулярные процессы образования новой связи С–С в результате взаимодействия двух или более органических соединений. Реакции конденсации можно разбить на след. группы: 1. Замещение или группы с отщеплением простой неорганической или органической :

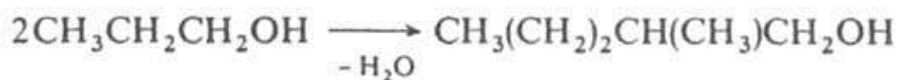
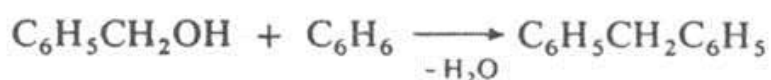


$\text{Y}=\text{H}, \text{Hal}, \text{R}$ и др. ; $\text{Z}=\text{H}, \text{OH}, \text{Hal}$ и др.

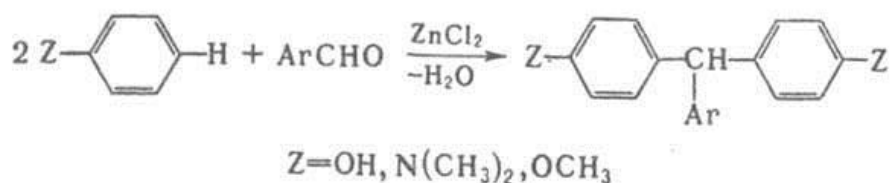
В качестве конденсирующих агентов используют в-ва, которые связывают отщепляющиеся соединения, образуют реакционноспособные промежуточные продукты или действуют как . Реакции конденсации с отщеплением могут проходить по одной из след. схем:



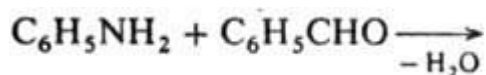
Схеме (1) соответствуют алкилирование ароматических и непредельных соединений , автоконденсация жирных , например:



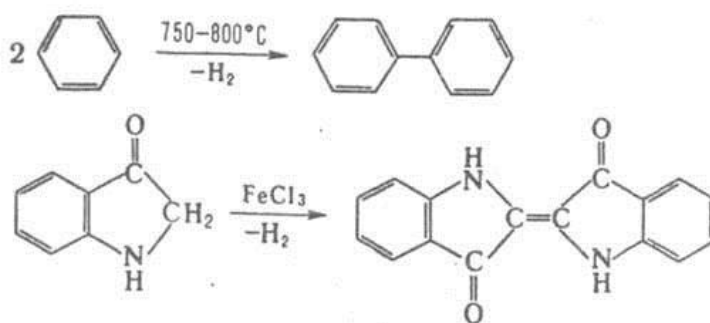
По схеме (2) протекают и многочисленные родственные процессы, например , Кнёвенагеля реакция и др.; по схеме (3) – многие синтезы ряда , например:



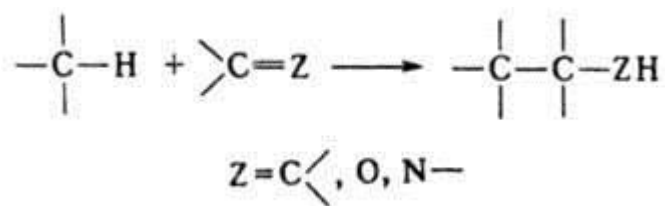
Отщепление катализируется обычно кислотами и основаниями, такими, как H_2SO_4 , HCl , AlCl_3 , ZnCl_2 , NaOH , NaOR , NaNH_2 , NaN , RNH_2 . Некоторые реакции, сопровождающиеся образованием связи углерод–гетероатом или гетероатом–гетероатом, также относят к реакциям конденсации, например:



Под действием реакции конденсации происходят с отщеплением от двух орг. (Вюрца реакция, Ульмана реакция). Реакции конденсации с отщеплением могут осуществляться пиролизически либо под действием , например:



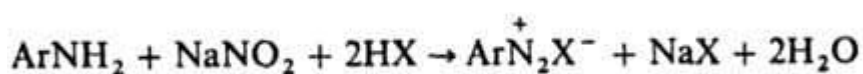
Ряд процессов реакции конденсации сопровождается отщеплением орг. соединения, например . К этому типу принадлежат сложноэфирная , , . Конденсирующие агенты – , орг. и неорг. основания. Обычно к К. р. не относят , , алкилирование и по гетероатомам, однако происходящие по этим схемам процессы образования называют . 2. Присоединение органического соединения по другой :



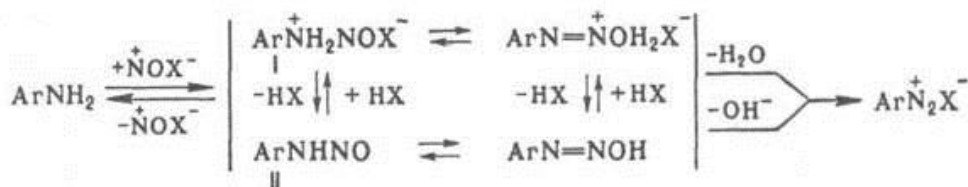
Сюда относят, например, многочисленные случаи , зачастую представляющей собой предварительную стадию , бензоиновую и , а также реакции гидро- и карбометаллирования и .

Диазотирование

Способ получения ароматических , заключающийся обычно в действии NaNO_2 на первичные ароматические в присутствии минеральной к-ты HX :



Диазотирование проводят в , концентрированных кислотах, реже – в неводных средах. Поскольку реакция экзотермична, а при нагревании легко разлагаются, реакционная смесь обычно охлаждают, поддерживая температуру в интервале $0-10^\circ\text{C}$. При недостатке кислоты могут образовываться диазоамино- и аминокзосоединения. Производные о-аминонафтолов при диазотировании окисляются; для предотвращения этого в реакционную смесь добавляют Cu или Zn . Механизм диазотирования включает свободного с последующим отщеплением H_2O от N-нитрозаммония (I) или OH^- от N-нитрозамина (II):



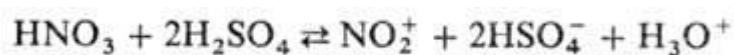
Нитрозирующий агент NOX образуется по р-ции: $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{NOX} + \text{H}_2\text{O}$, где X = OH, OC(O)CH₃, OSO₃H, NO₂, Hal и др. (X расположены в порядке возрастания NOX). Наиболее активный агент – свободный нитрозоний – катион NO⁺; он образуется только в концентрированной серной или хлорной к-те. Если NOX образуется быстрее, чем N – нитрозаммония, скорость диазотирования зависит от . Чем ниже кислотность среды, тем выше NO₂⁻ и OH⁻, а следовательно, и малоактивных частиц N₂O₃ и HNO₂, в результате чего скорость диазотирования должна снижаться. Однако одновременно увеличивается свободного , что приводит к увеличению скорости диазотирования. С увеличением кислотности среды, как правило, увеличивается наиболее активных NOX, однако уменьшается свободного , что приводит к снижению скорости диазотирования. Поэтому в слабокислой среде диазотируют более основные , в сильнокислой – менее основные, в концентрированной H₂SO₄ с помощью нитрозилсерной к-ты – крайне низкой основности (например, полинитроанилины). Чтобы увеличить скорость последней р-ции, среду разбавляют ледяной CH₃COOH, сдвигая равновесие в сторону образования свободного . При диазотировании обычно к р-ру или мелкодисперсной в к-те прибавляют NaNO₂, взятый с небольшим избытком. При использовании плохо растворимых аминсульфо кислот к слабощелочному р-ру , содержащему NaNO₂, прибавляют соляную к-ту. Для выделения галогенидов диазония процесс ведут в абсолютном или ледяной CH₃COOH, используя водородные и в качестве диазотирующего агента – алкилнитриты. Для контроля р-ции в промышленности используют анализаторы с электро – химической индикацией избыточной HNO₂. Анализатор связан с автоматическим дозиметром, регулирующим прибавление к-ты, NaNO₂ и таким образом, чтобы не возникал избыток

нитрозирующего агента. диазотирования – первая стадия синтеза, а также реакций Зандмейера, Гомберга, Шимана, Гаттермана, Несмеянова, Барта, Меервейна. Диазотирование открыто П. Гриссом в 1858.

Нитрование

Введение нитрогруппы – NO_2 в органических соединений. Может проходить по электрофильному, нуклеофильному и радикальному механизмам; активные частицы в этих реакциях – соответственно нитрония NO_2^+ , нитрит-ион NO_2^- и радикал NO_2^\cdot . Нитрование может осуществляться по С, N, O замещением (прямое нитрование) или других функциональных групп (заместительное нитрование) либо в результате присоединения группы NO_2 по .

Электрофильное нитрование. Среди электрофильных нитрующих агентов доминирующее положение занимает HNO_3 . Безводная и конц. HNO_3 способны к самопротонированию: $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{NO}_3]^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$. Присутствие снижает NO_2^+ и в 93 – 95%-ной HNO_3 спектрофотометрически он уже не обнаруживается. Для увеличения нитрующей HNO_3 используют ее смеси с H_2SO_4 или , к-рые генерируют NO_2 , связывая :

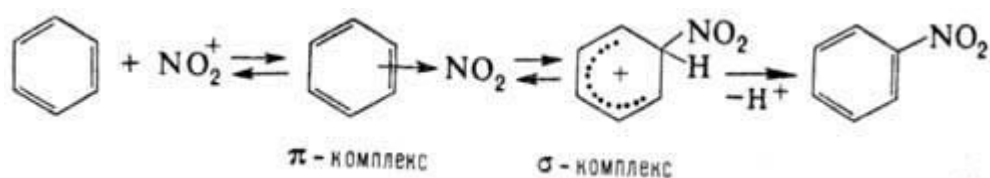


В безводной H_2SO_4 при содержании HNO_3 меньше 10% равновесие полностью сдвинуто вправо. Применяют также комбинации HNO_3 , разложение и органических нитратов с кислотами Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 и др.); сильным нитрующим действием обладает смесь HNO_3 с $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ благодаря образованию ацетилнитрата и N_2O_5 (последний при содержании в смеси более 90% HNO_3 полностью диссоциирует на NO_2^+ и NO_3^-); перспективны также смеси HNO_3 с безводным SO_3 или N_2O_5 . Вместо HNO_3 можно применять ее , однако в промышленности такой метод не используют из-за осложнения процесса отработанных к-т. В случае слабой взаимной р-римости нитрующего агента и , а также для уменьшения побочных процессов нитрование проводят в органических р-рителях, например нитрометане, , уксусной к-те; полярные р-рители способствуют $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$ и тем самым увеличивают NO_2 .

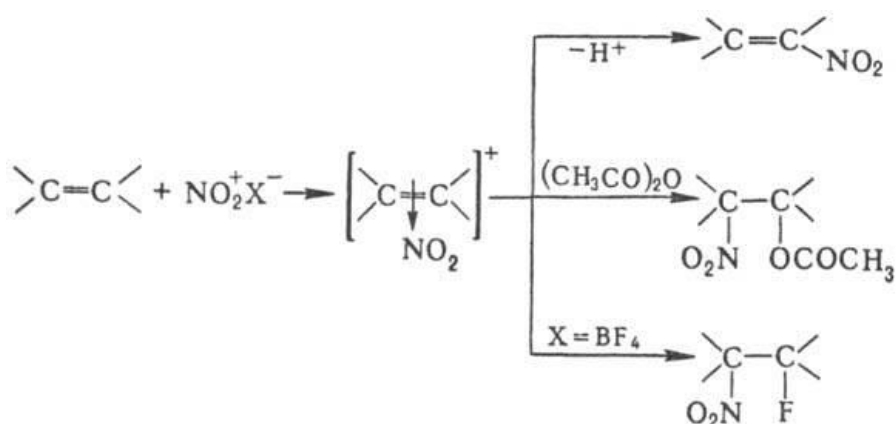
В лабораторной практике широко используют апротонные нитрующие агенты (нитраты, нитрония, полинитросоед. и др.), которых в реакциях электрофильного нитрования увеличивается в ряду: $\text{AlkONO}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{ONO}_2 < < \text{RC}(\text{NO}_2)_3 \approx \text{RN}(\text{NO}_2)_2 < \text{NO}_2\text{F} < \text{CH}_3\text{COONO}_2 < < \text{N}_2\text{O}_5 < \text{NO}_2^+\text{X}^-$.

для электрофильного нитрования служат ароматические и гетероциклические соединения, , относительно сильные СН – кислоты, , .

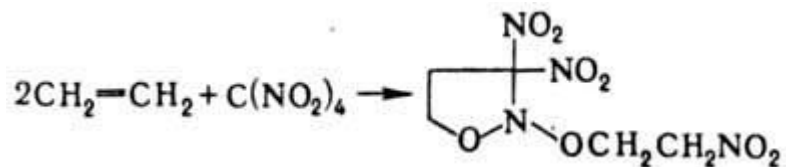
Нитрование ароматического соединения протекает по схеме:



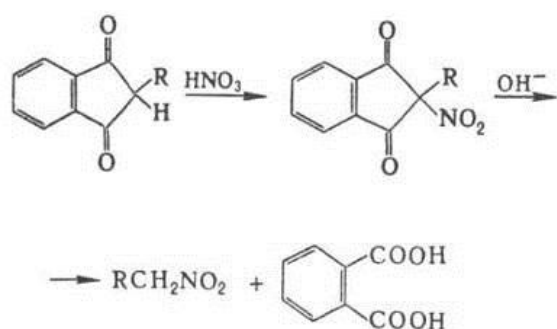
Возможно также образование s-комплекса, в котором группа NO_2 связана с кольца, несущим заместитель. Соединения с электронодопорными заместителями более реакционноспособны и нитруются в орто- и пара-положения, а с электроноакцепторными – в мета-положение. В промышленности для нитрования ароматических соединений применяют в основном смесь HNO_3 и H_2SO_4 (выход нитропродуктов $\sim 90\text{--}95\%$). Основная побочная р-ция – , приводящее, как правило, к деструкции ароматического кольца. В зависимости от реакционной способности условия нитрования варьируют в широких пределах – от водной HNO_3 при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (обязательно присутствие азота) до дымящей HNO_3 в при повышенных температурах. При низких температурах с высокой скоростью протекает нитрование ароматических соединений нитрония; при этом часто лимитирующая стадия – скорость нитрония. Используют также заместительное нитрование – замещение сульфо-, диазо- и др. функциональных групп. Этим приемом пользуются, в частности, в случаях, когда невозможно прямое нитрование. Нитрование апротонными нитрующими агентами в зависимости от условий и строения реагентов может идти по разным направлениям, включая отщепление H^+ , присоединение элементов р-рителя и противоиона, и др., например:



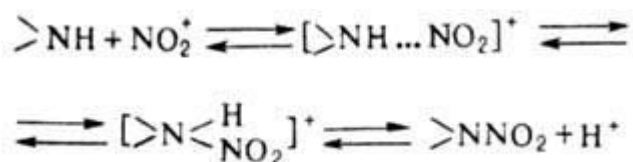
При нитровании тетранитрометаном в зависимости от строения образуются либо алифатическое полинитро – соединение, либо производные изоксазолидина, например:



Некоторые СН – кислоты при нитровании образуют соответствующих нитросоединений; например, при действии на этил – нитрата в присутствии С, H_5OK образуется К – соль 9-нитро-флуорена, примером нитрования может служить также превращение моно- и динитросоединений соответственно в геминальные ди- и тринитропроизводные при действии FNO_2 . Соединения с активированной метиленовой группой можно нитровать и в кислых условиях; например, при обработке диэтилмалоната HNO_3 образуется нитродиэтилмалонат, нитрование в аналогичных условиях 1,3 – индандиона с последующим щелочным образующегося а – нитрокетона – удобный метод синтеза первичных нитроалканов:



Электрофильное нитрование в отличие от нитрования по С – обратимый процесс и протекает по схеме:

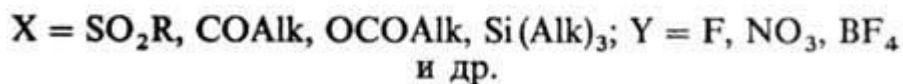


В промышленности нитрование проводят кислыми нитрующими агентами (конц. HNO_3 или ее смесями с H_2SO_4 , уксусной к-той или ангидридом). Слабоосновные и амиды нитруются с высокими выходами. Высокоосновные (первичные и вторичные), протонирующая форма которых не реагирует с NO_2^+ , превращают либо в амиды, которые нитруют и затем снимают защитную ацильную группу щелочным, либо в N-хлорамины; в последнем случае нитрование проводят в присутствии (HCl , $ZnCl_2$).

Нитрование третичных конц. HNO_3 или ее смесью с уксусным ангидридом сопровождается разрывом связи C–N (такой тип нитрирования называется нитролизом). Эту реакцию широко используют в промышленности, например для получения гексагена и из. Жирно – ароматические типа $ArNHR$ часто нитруются в ядро, что происходит в результате непосредственного нитрования по C или перегруппировки N-нитропроизводного; при этом группа NO_2 вступает в орто – положение к аминной функции. В ряде случаев нитрования по N проводят через стадию образования. Для этого обрабатывают разб. HNO_3 и на образовавшийся нитрат действуют конц. HNO_3 или уксусным ангидридом:



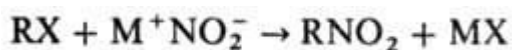
В лабораторных условиях заместительное нитрование, , , имидов или их проводят в апротонной среде апротонными нитрующими агентами, например нитрония:



Из первичных можно синтезировать N, N-дини-троамины, которые, в свою очередь, являются нитрующими агентами.

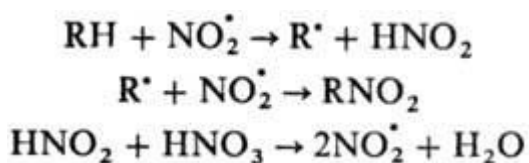
нитруют любыми нитрующими агентами, содержащими NO_2^+ (в кислых средах р-ция обратима), например: $RCH_2OH + NO_2^+X^- \rightleftharpoons RCH_2ONO_2 + HX$.

Нуклеофильное нитрование осуществляют HNO_2 :



В реакцию вступают алкилгалогениды, в основном бромиды и , а-галогенкарбоновые к-ты и их эфиры, . В качестве нитрующих агентов используют нитриты в апротонных диполярных р-рителях или проводят нитрование в присутствии краун – эфиров. Побочные продукты реакции – органические нитриты, что связано с двойственной реакционной способностью NO_2 . Реакцию используют для получения алифатических .

Радикальное нитрование. Характерно в основном для и . Источником NO_2 служат HNO_3 и . Нитрование проводят разб. HNO_3 под при повышенной температуре (Коновалова реакция). Р-ция нитрования протекает по схеме:



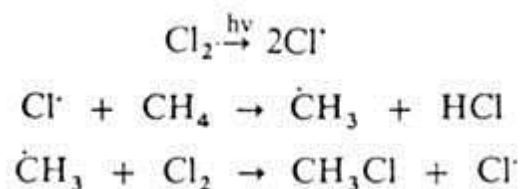
Наряду с нитрованием идет также процесс, связанный с взаимодействием NO_2 с орг. радикалом по . Наиболее легко протекает нитрование по третичным, трудно – по первичным. В промышленности нитропарафины получают жидкофазным и парофазным нитрованием смеси . Жидко-фазное нитрование проводят HNO_3 при нормальном или повышенном давлении и температуре выше 180°C , или при $2\text{--}4,5$ МПа, $150\text{--}220^\circ\text{C}$, время контакта ~ 15 с. В этих условиях линейные нитруются быстрее, чем их разветвленные . Парофазное нитрование (метод Хэсса) осуществляют HNO_3 при $0,7\text{--}1,0$ МПа, $400\text{--}500^\circ\text{C}$, время контакта ~ 1 с. Побочные процессы – деструкция углеводородной цепи и . Эти методы используют также для нитрования алифатических боковых цепей жирно – ароматических соединений (р-цию проводят в присутствии O_2 , O_3 , и др.),

Нитрование непредельных соединений HNO_3 приводит к формальному замещению у sp^2 -гибризованного атома на группу NO_2 . Условия нитрования зависят от строения непредельных соединений. Обычно применяют 70–80%-ную HNO_3 или разб. HNO_3 в присутствии .

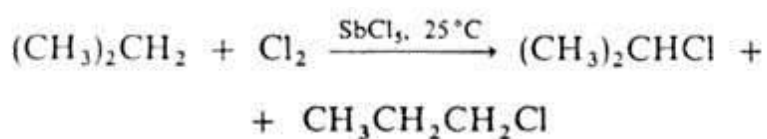
Галогенирование (галоидирование)

Введение галогена в орг. соединения. Осуществляют путем р-ций замещения (заместительное галогенирование) или присоединения (присоединительное галогенирование).

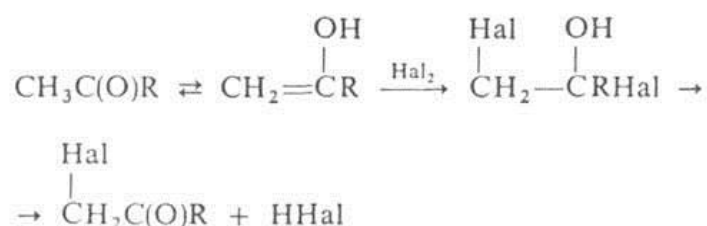
Заместительное галогенирование. При действии X_2 на насыщ. углеводородов (металепсия) процесс протекает при $h\nu$ светом по свободнорадикальному цепному механизму, например:



По свободнорадикальному механизму идет также галогенирование углеводородных цепей жирноароматических соединений. В присутствии к-т Льюиса р-ция протекает по электрофильному механизму, напр.:



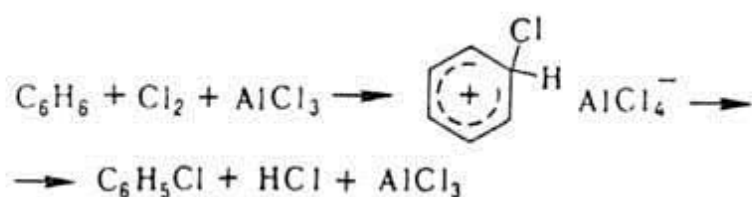
Галогенирование алифатических карбоновых к-т в α -положение проводят с помощью Cl_2 или Br_2 в присутствии красного P (Гелля-Фольгарда-Зелинского реакция). Замещение α -водородных в алифатических и жирноароматических карбонильных соединений идет через присоединение к фенольной форме, например:



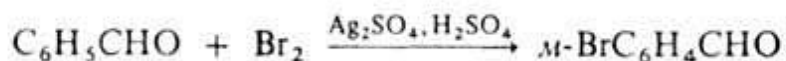
Действием N – галогенамидов, главным образом N – бромсукцинимидом, в присутствии пероксидов осуществляют свободнорадикальное галогенирование, жирноароматических и гетероароматических соединений по метальной или метиленовой группе, соседней с или циклом (Воля – Циглера реакция).

Замещение Н на F с образованием полифторзамещенных соединений проводят путем электрохимического в безводном HF (р-ция Саймонса), действием CoF_3 и др.

Заместительное галогенирование в ядро ароматических и гетероароматических соединений протекает по механизму электрофильного замещения; обычно его осуществляют с использованием (гл. обр. апротонных или протонных к-т), например:



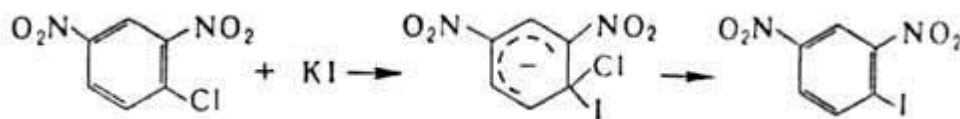
Если в ядре этих соединений присутствуют пассивирующие заместители, процесс можно проводить действием , образующегося из молекулярного и Ag в среде сильной протонной к-ты (р-ция Биркенбаха-Губо-Уотерса), например:



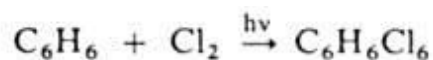
Замещение на , отличных от , или группы осуществляется чаще всего по нуклеофильному механизму. В алифатических соединениях для замены на используют NaI (Финкельштайна реакция), а на фтор-SbF₃ (р-ция Свартса). Группы OH замещают на или действием соответствующих галогеноводородов, тригалогенидов или оксигалогенидов , а также тионилгалогенидов, а на фтор – действием диэтил – 1,1,2 – трифтор-2-хлорэтиламина или SF₄. Карбоксильную группу замещают на Cl, Br или I действием на серебряные карбоновых к-т соответствующего (Боролина – Хундиккера реакция). Заменой карбонильного в или на

(например, с помощью PCl_5 , PBr_5 , SF_4 , MoF_6) получают геминальные галогензамещенные.

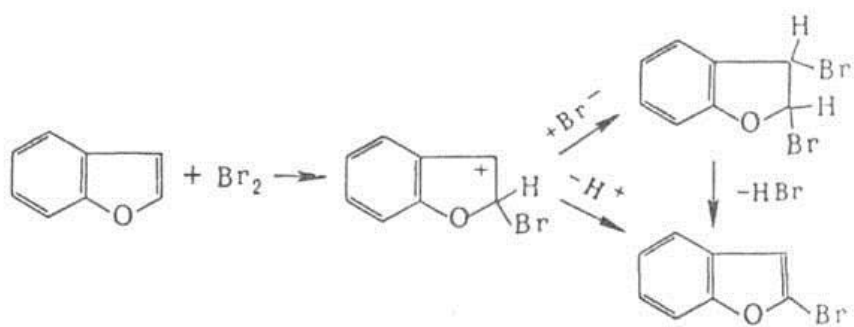
В ароматическом ряду для получения галогензамещенных используют замену групп NH_2 на Cl , Br или I каталитическим разложением соответствующих в присутствии Cu (Гаттермана – Коха реакция) или действием Cu (Зандмепера реакция), а на F -разложением гидрофторидов диазония (Шимана реакция). Для галогенирования ароматические и гетероароматические соединения используют также p -цию замещения (в т.ч. обмен галогенов), протекающую по механизму присоединения-отщепления с промежуточным образованием анионных σ -комплексов, напр.:



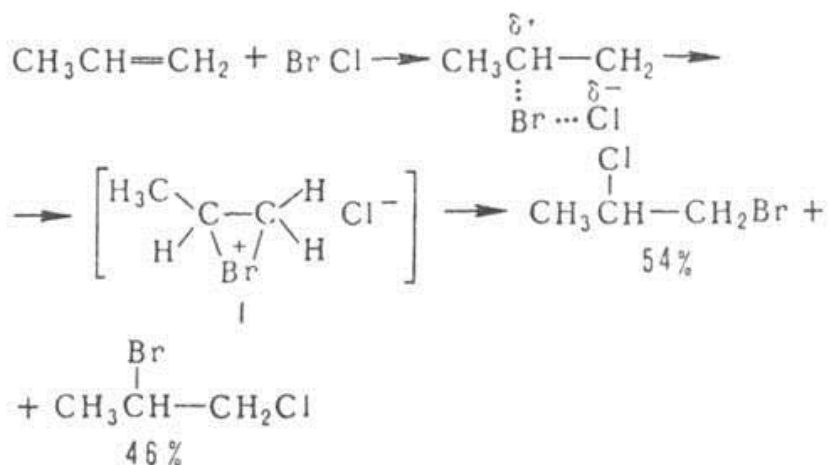
Присоединительное галогенирование. К ароматическим и гетероароматическим соединениям присоединяется, как правило, по радикальному механизму под действием света или при нагревании, например:



Если цикл активирован, p -ция может протекать по ионному механизму, к-рый включает стадию присоединения к промежуточно образующемуся в процессе электрофильного замещения σ -комплексу, например:



Присоединение по происходит по электрофильному или радикальному механизму. Его можно осуществлять действием галогеноводородов, межгалогенных соединений или гипогалогенитов. В случае электрофильного присоединения может нарушаться , что обусловлено образованием промежуточного мостикового , например:



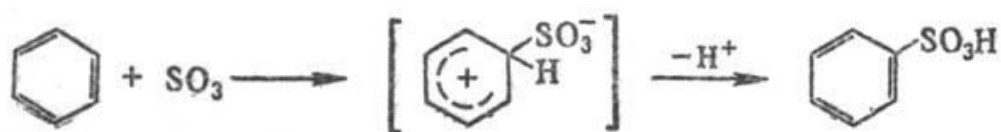
Сульфирование (сульфонирование).

Введение сульфо – группы SO_2OH в орг. соединения; в широком смысле сульфирование – введение группы SO_2X ($\text{X} = \text{OH}, \text{ONa}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{NaI}, \text{NAlk}_2$ и т.п.). О введении группы SO_3H с образованием связей $\text{O}-\text{S}$ (O – сульфирование, сульфатирование, сульфоэтерификация).

Процесс, обратный сульфированию (удаление группы SO_2X из орг. соединения), называется (десульфированием). Сульфирование осуществляют прямым путем с использованием сульфлирующих агентов либо

косвенным путем, например введением сульфогруппы в составе сульфоалкильных фрагментов $(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{X}$. Сульфирующие агенты: H_2SO_4 , SO_3 и его комплексы с орг. соединениями (эфирами, третичными и , , триалкилфосфатами и др.), , SOCl_2 , галогенсульфонрвые и сульфаминовые к-ты, диалкилсульфаты, ацилсульфаты.

Сульфирование ароматических протекает по механизму электрофильного замещения:

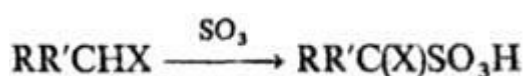


Реакцию осуществляют как в паровой, так и в жидкой фазе (р-рители: SO_2 , CCl_4 , и т.п.). При сульфировании серной к-той для смещения равновесия вправо применяют избыток к-ты или связывают добавлением , азеотропной отгонкой и т.п.

Соединение с электронодонорными заместителями более реакционноспособны и сульфируются преимущественно в орто- и пара-положения; соединения с электроноакцепторными заместителями- в мета-положение. В большинстве случаев при сульфировании замещенных образуются смеси , соотношение к-рых зависит от природы заместителя, сульфирующего реагента и условий р-ций (концентрации реагентов, т-ры, р-рителя, наличия и т.д.). Путем подбора оптимальных условий возможно селективное сульфирование. Так, сульфирование серной к-той при $20\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к равным кол-вам о- и п-толуолсульфокилот, а при, использовании SO_3 в тех же условиях – исключительно к п-изомеру; при сульфировании на холоду преимущественно образуется о-фгнолсульфокилота, тогда как при $100\text{ }^\circ\text{C}$ -п-фенолсульфокилота. Как правило, подобные различия обусловлены превращением одних в другие, термодинамически более стабильные, благодаря или обратимости сульфирования. Например, при ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ первоначально образует а-наф-талинсульфокилоту, к-рая во

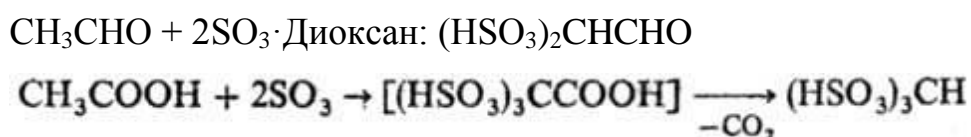
времени превращается в *β*-изомер в результате последовательного десульфирования – ресульфирования. Сульфирование при 160 °С приводит исключительно к *β*-нафталинсульфокислоте.

Для сульфирования гетероциклических соединений (фуран, , , и др.) используют комплексы SO₃ с или . Эти же реагенты применяют для сульфирования алифатических соединений, содержащих сильные электроноакцепторные группы; при этом образуются, как правило, *α*-сульфопроизводные:

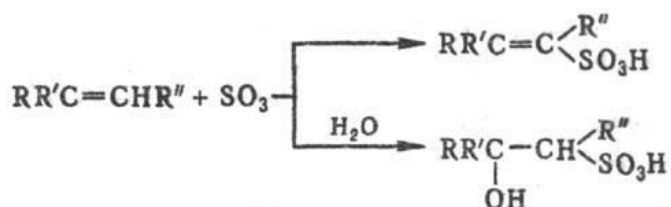


X = CHO, COR:, COOH, CN, NO₂, SO₃H и др.

Повышение СН-кислотности алифатических соединений способствует тому, что последующее сульфирование протекает более однозначно, чем моноссульфирование. Например, и уксусная к-та с высоким выходом образуют соответствующие ди- и трисульфосоединения:



Легко реагируют с SO₃ и его комплексами , которые образуют в зависимости от структуры и условий *β*- или *δ*-сультоны (см. Сультоны) либо *α*, *β*- или *β*, *γ*-ненасыщ. , а также *β*-гидроксисульфокислоты, напр.:

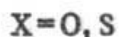
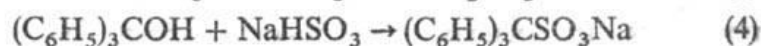
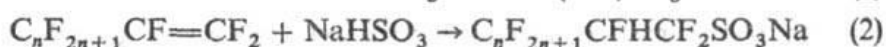


Прямое С. протекает с трудом и сопровождается, как правило, . Подобные р-ции редко используют для препаративных целей, но находят им практич. применение для С. , напр. , с целью их модификации. Значительно легче сульфорируются при совместном действии SO₂ и O₂ (сульфо-окисление), а также SO₂ и Cl₂ (сульфохлорирование). Обе р-ции имеют радикальный характер и инициируются пе-роксидами, УФ или g-облучением:

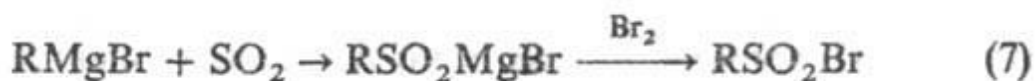
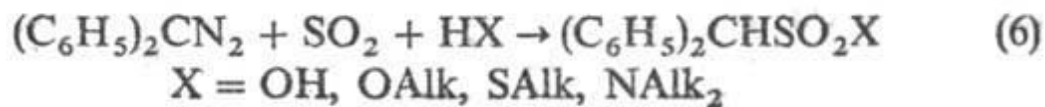


Эти процессы имеют важное значение в пром. произ-ве ПАВ.

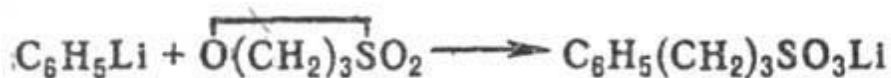
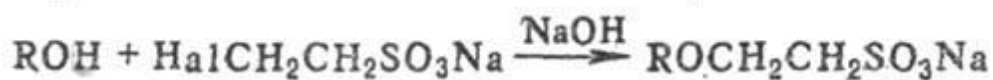
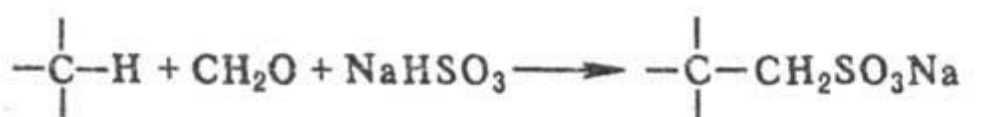
Для С. орг. соединений широко используют H₂SO₃ и ее производные. Гидросульфиты присоединяются к и (р-ция 1), а также в условиях радикального к и (2,3); взаимодей. с трифенил- и три (п-толил) карбинолами (4); реагируют с , с раскрытием кольца (5):



Диазоалканы сульфируют SO_2 в присутствии H_2O , HX и (6), последоват. действие SO_2 и на реактивы Гриньяра приводит к сульфонил-галогенидам (7):



К косвенным методам С. относят сульфометилирование, сульфэтилирование и т.д., напр.:



Амины. N-ОКСИДЫ (N-окиси аминов).

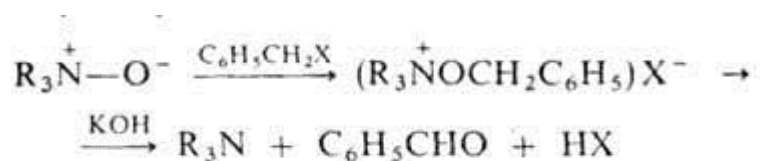
Производные третичных и гетероароматич. соединений, содержащие семиполярную связь $\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-$. Большинство хорошо раств. в H_2O , ограниченно-в неполярных орг. р-рителях. Образуют с к-тами устойчивые кристаллич.

$\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}\text{ONX}^-$ Расположение четырех заместителей у тетраэдрическое.

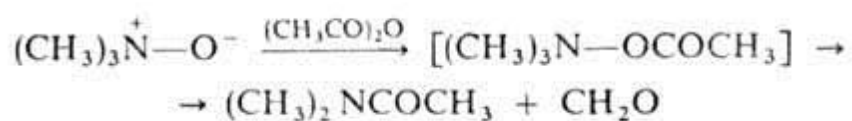
Свойства п-оксидов

Показатель Т. пл., °С	$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-$ 212,0	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-$	$\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-$ 65,6
Т. кип., °С	–	154,0	100*
$\mu \cdot 10^{-30}$, Кл-м	16,7	16,15	14,11
pK _a	4,65	4,21	1,90
Потенциал полуволны, В	-0,456	-0,705	- 1,278
$\nu(\overset{+}{\text{N}}-\text{O}^-)$, см ⁻¹	930–970	–	1230–1320

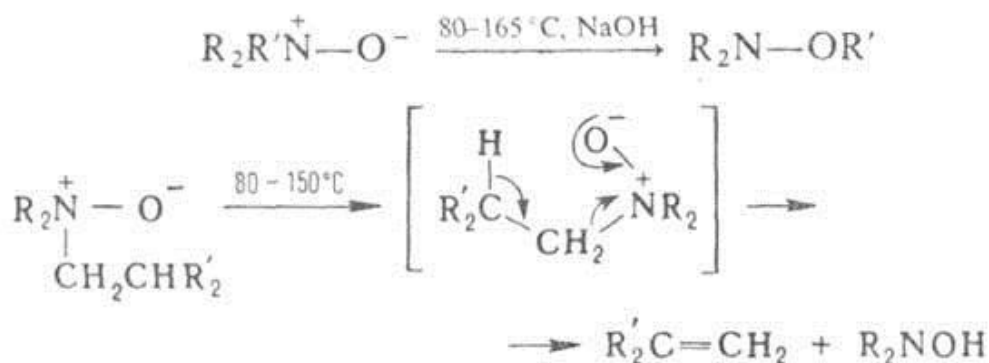
А.о.-более слабые основания, чем исходные . Их основные св-ва определяются отрицат. зарядом на O^- , по к-рому происходит как присоединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$, так и алкилирование. При действии арилгалогенидов образуются тетразамещенного гидроксаммония, разлагающиеся при обработке :



При А.о. происходят след. превращения:

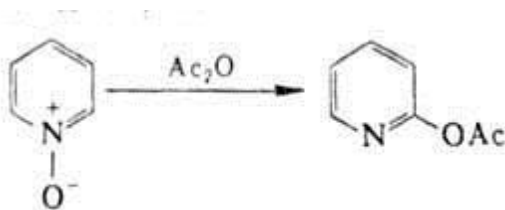


При нагр. алифатич. А. о. образуют замещенные (перегруппировка Майзенхаймера) или (перегруппировка Коупа), напр.:



где R – Alk, Ar; R' = CH₂C₆H₅, CH(C₆H₅)₂, CH₂CH=CH₂.

А. о. восстанавливаются до на Ni или Pd, а также действием производных трехвалентного , напр. (C₆H₅bP)- В π-электронной системе цикла гетероциклич. А. о. группа N⁺-O⁻ может играть роль как , так и акцептора . Поэтому А. о. такого типа вступают в р-ции электроф. и нуклеоф. замещения легче, чем соответствующие . гетероциклич. А. о. происходит след. образом:



N-Оксиды и его гомологов, производных нитруются до 4-нитропроизводных. При р-ции с POCl₃, PCl₅, SOCl₂ образуются 1- и 4-хлорпроизводные, с ангидридами и галогенангидридами к-т-2-ацилоксипроизводные с металлоорг. соед. – 2-алкилпроизводные, с CN⁻ в присут. хлористого бензоила-4-цианпиридин.

Общий метод получения А.о.-окисление третичных действием H₂O₂ в нейтральной (алифатич. амины) или кислой (ароматич. амины) средах, реже – или (азотистые гетероциклы). Применяется также исчерпывающее алкилирование и его производных, нитро- и . Методы анализа А. о. основаны на группы N⁺-O⁻ (потенциометрия).

Алифатич. А.о.-ПАВ в космети-ке и парфюмерии, коагулирующие и желатинизирующие агенты, , р-рители . Нек-рые А. о. обладают противомикробной и противогрибковой .