

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

М.В.Норицкая, В.А.Седякина

РУКОВОДСТВО
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выпуск IУ

Для студентов химического
факультета

Издательство Саратовского университета

1982

бавляют воду до первоначального объема (примерно 50 мл). Когда жидкость начнет густеть, дают чайке остыть, приливают 30-40 мл воды и снова нагревают. Затем наливают ещё 50 мл воды и нагревают до небольшого загустения, мыло выливают в форму.

Проба на полноту гидролиза

В процессе варки делают пробу на полноту гидролиза. В пробирку наливают горячей воды и бросают маленький кусочек мыла, взбалтывают. Если мыло полностью растворяется и на поверхности воды не появляются маслянистых капель - гидролиз прошел полностью.

Выделение свободных жирных кислот

15 г сырого мыла нагревают почти до кипения в 100 мл воды и приливают 25% серной кислоты при энергичном встряхивании до тех пор, пока раствор не будет показывать явно кислую реакцию на конго. Смесь жирных кислот выделяется на поверхности воды в виде маслянистого слоя. Его отделяют, взвешивают, вычисляют процентный выход.

В состав растительных масел входят главным образом непредельные жидкие одноосновные кислоты, среди которых преобладает олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ и некоторые другие.

Литература

1. Неомейнов А.Н., Несмеянов Н.А. Начало органической химии. М., 1974, кн. I, с. 74-79, 96, 160-176, 285-289.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л., 1979, 277-359.
3. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии. М., 1978, с. 199-226, 274-286.
4. Агранов А.Е. Избранные главы органической химии. Изд-во МГУ, 1975, с. 6-119.
5. Ингольд С.К. Теоретические основы органической химии. М., 1973, с. 352-460.

Часть II

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

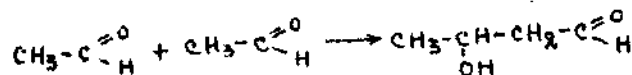
Глава I

КОНДЕНСАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

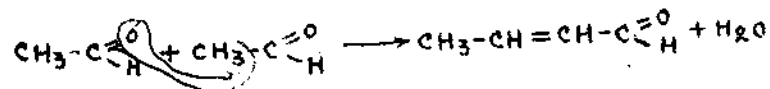
I. Введение

Понятие "конденсация органических соединений" объединяет большое число реакций, связанных с усложнением органических молекул, с получением более сложных соединений из более простых. При этом могут образоваться новые связи углерод - углерод, углерод - кислород, углерод - азот, углерод - сера и т. д.

Эти реакции могут протекать без изменения элементного состава (процентное содержание элементов в исходном соединении и конечном продукте одинаково):



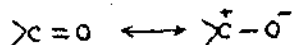
и с изменением элементного состава за счет отщепления в процессе реакции таких простых молекул как вода, спирты, водород, галогеноводороды и др. Примером такой реакции является кротоновая конденсация альдегидов, сопровождающаяся отщеплением воды:



В обоих случаях возникает новая связь между атомами углерода. В первом - простая, во втором - кратная.

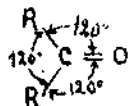
Наибольшее значение имеют реакции конденсации карбонильных соединений. К карбонилсодержащим соединениям относятся: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры, галогенангидриды, амиды и другие производные карбоновых кислот.

Высокая реакционная способность этих соединений объясняется полярностью и пространственным строением С=О-группы. Полярность ее обусловлена смещением π-электронной пары связи углерод - кислород в сторону более электроотрицательного атома кислорода:



Истинная форма карбонильной группы заключена между этими двумя граничными структурами. Рассчитано, что смещение π-электронов в сторону кислорода составляет 22% от предельного смещения. Карбонильные соединения имеют более высокие значения дипольных моментов, чем соответствующие им спирты. Дипольный момент ацетальдегида $\text{CH}_3\text{-C}\overset{\ominus}{\parallel}\text{H}$ равен 2,7 Д, тогда как этиловый спирт $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ имеет дипольный момент в 1,7 Д, несмотря на то, что простая связь С-О длиннее (1,43 Å) двойной С=О (1,21 Å). Это значит, что увеличение дипольного момента обусловлено большей величиной зарядов на карбонильных углероде и кислороде (известно, что дипольный момент является произведением величин зарядов на расстояние между центрами разноименных зарядов).

Углерод карбонильной группы использует на образование связей три гибридных (sp^2) и одну чистую (p) орбитали. Три σ-связи, образуемые карбонильным углеродом расположены в одной плоскости под углом 120° (2,094 рад):

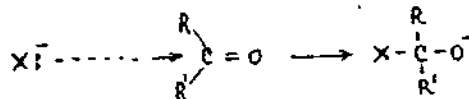


Чистая p-орбиталь углерода перекрывается с p-орбиталью кислорода, образуя π-связь. Поэтому часть молекулы карбонильного соединения, непосредственно примыкающая к карбонильной группе, плоская и доступна для атаки реагентом сверху или снизу от этой плоскости.

Вследствие значительной величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы и пространственного ее строения карбонильные соединения склонны к реакциям с нуклеофильными реагентами в большей степени, чем спирты.

В результате атаки нуклеофила на карбонильный углерод происходит образование новой связи углерод - нуклеофил и смеще-

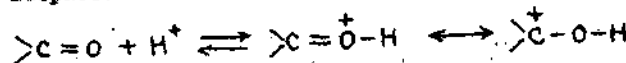
ние электронной пары связи С=О к кислороду, который при этом приобретает отрицательный заряд:



В исходном состоянии атом углерода карбонильной группы тригонален, а в переходном имеет тетраэдрическое строение, в котором связанные с атомом углерода группы несколько сближаются (угол между σ-связями около 109°). Поэтому большие по объему группы R и R' будут несколько затруднять протекание реакции. Однако, пространственное влияние связанных с карбонилем групп сказывается меньше, чем в случае S_N2 реакций, где углерод в переходном состоянии связан с пятью атомами.

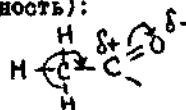
Скорость протекания реакции зависит от характера субстрата и реагента и возрастает с увеличением нуклеофильной силы реагента X⁻, величиной положительного заряда на карбонильном углероде и уменьшением объемов R и R'.

Реакции карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами катализируются протонными кислотами, так как присоединение протона к кислороду приводит к увеличению положительного заряда на углероде, в результате чего его сродство к нуклеофильным реагентам возрастает:



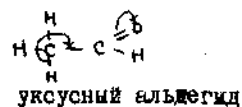
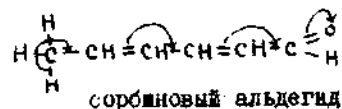
В качестве катализаторов могут применяться и кислоты Льюиса.

Карбонильная группа оказывает влияние на соседний (α-углеродный) атом, повышая подвижность связанных с ним атомов водорода (С-Н кислотность):

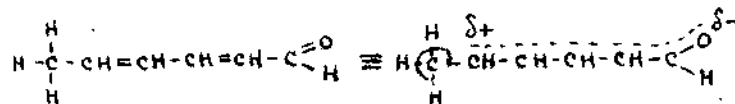


Чем больше дефицит электронной плотности на карбонильном углероде, тем в большей степени происходит смещение σ-электронных пар связей С-Н у α-углеродного атома, тем более подвижными становятся эти атомы водорода. Далее влияние карбонильной группы затухает и подвижность атомов водорода у β-углеродного атома почти не отличается от таковой у углеводородов. Если же кар-

бонильная группа находится в сопряжении с двойными С=С связями, то её влияние передается по цепи сопряжения без затухания:

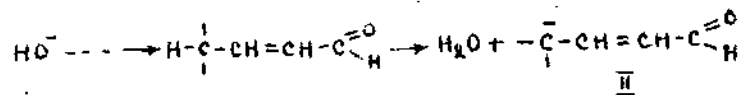
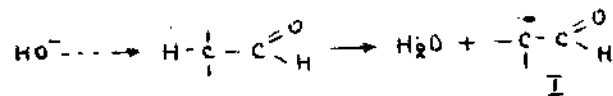


Атомы водорода метильной группы сорбинового альдегида также подвижны, как у уксусного альдегида. Передача влияния карбонильной на его метильную группу имеет тот же характер, что и при непосредственной связи метил-карбонил:



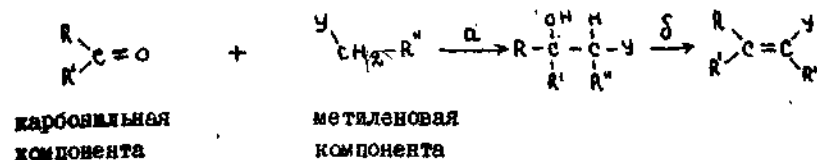
В сопряженной ненасыщенной системе в результате выравнивания π -электронного облака по цепи сопряжения частичный положительный заряд имеет атом углерода, непосредственно связанный с метильной группой.

Подвижность атомов водорода, активированных карбонильной группой, проявляется в их способности отщепляться в виде протонов под влиянием реагентов основного характера, что приводит к образованию карбанионов I, II.



Вследствие указанных характерных особенностей карбонилсодержащих соединений они способны вступать в многочисленные реакции конденсации за счет карбонильной группы. В этом случае их называют карбонильными компонентами. Соединения, содержащие активированные метильные, метиленовые или метановые группы способны отщеплять протон и вступать в реакции нуклеофильного взаимодействия с карбонильными компонентами, называют метиленовыми компонентами.

В общем виде эти превращения могут быть представлены следующим образом:



где R и R' - алкил

R'' = H, алкил

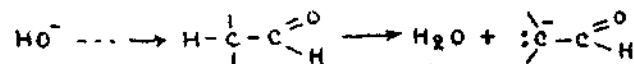
Y - электроакцепторная группа: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{alk}$

$-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

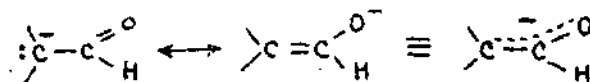
Конденсации карбонильных и метиленовых компонент осуществляются под влиянием катализаторов основного или кислотного характера.

I. I. Основной катализ

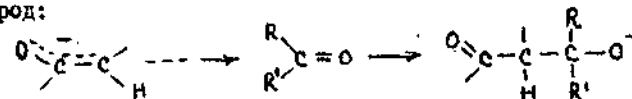
Действие основных катализаторов направлено на метиленовую компоненту и сводится к отщеплению протона.



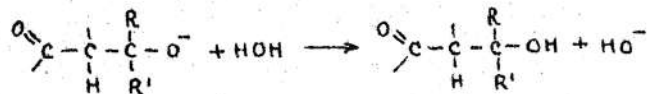
Образующийся карбанион стабилизируется путем смещения свободной электронной пары в сторону более электроотрицательного кислорода:



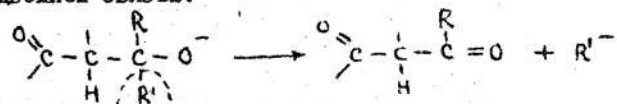
Большая электронная плотность будет естественно сосредоточена на кислороде, но во вторую стадию реакция анион будет вступать по атому углерода, обладающему большей нуклеофильной силой, чем кислород:



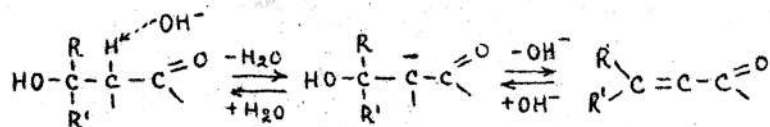
Если в качестве карбонильной компоненты выступает альдегид или кетон ($R' = H$, алкил), то стабилизация аниона происходит за счет присоединения протона растворителя:



Если же карбонильный компонентой является сложный эфир, галогидангидрид или амид кислоты ($R' = \text{OR}''$, Cl , NH_2), то происходит элиминирование группы R' и кислород связывается с углеродом двойной связью:

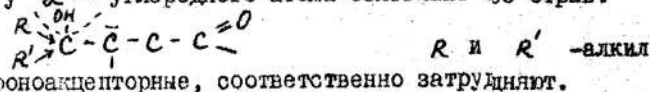


Таким образом на основе альдегидов и кетонов получают соединения альдольного типа (конденсация типа "а"). Они устойчивы лишь при низких температурах. При повышении температуры происходит отщепление молекулы воды и образование продуктов кротонного типа (конденсация типа "б"):

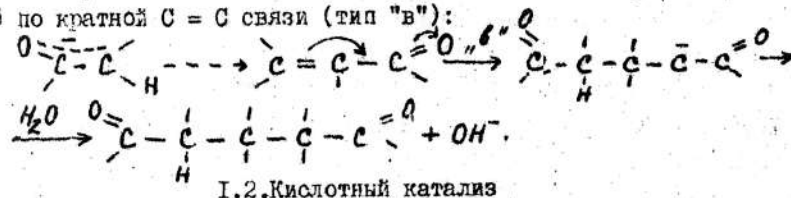


Эта реакция является мономолекулярной реакцией элиминирования (E1). Её скорость не зависит от концентрации основания. Это объясняется следующим образом. Под влиянием основания происходит отщепление протона от α -углеродного атома альдегида. Это первая стадия реакции. Образовавшийся анион стабилизируется за счет отрыва аниона гидроксидов. Это вторая стадия реакции. Между α и β -углеродными атомами образуется двойная связь. Атом водорода у α -углеродного атома альдоля обладает более высокой C-H кислотностью, чем в исходной метиленовой компоненте, так как находится под влиянием двух электроноакцепторных групп: $\text{C}=\text{O}$ и O^- . Его отщепление в виде протона, хотя и под влиянием основания, проходит очень легко. Скорость реакции дегидратации лимитируется второй стадией - скоростью отщепления OH группы. Этот

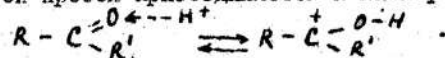
процесс осуществляется мономолекулярно. В связи с тем, что основание не принимает участия в лимитирующей скорости стадии реакции, общая скорость реакции дегидратации не зависит от его концентрации. Скорость отщепления OH -группы возрастает с повышением температуры и зависит от заместителей в исходной карбонильной компоненте. Электронодонорные группы повышающие электронную плотность у α -углеродного атома облегчают её отрыв:



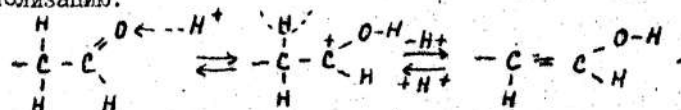
При избытке метиленовой компоненты и наличии в качестве катализатора сильного основания протекает реакция присоединения её по кратной $\text{C}=\text{C}$ связи (тип "в"):



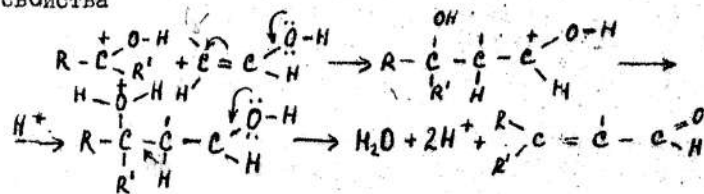
При кислотном катализе протон активирует и карбонильную и метиленовую компоненты. При взаимодействии с карбонильной компонентой протон присоединяется к кислороду:



При взаимодействии с метиленовой компонентой протон ускоряет енолизацию:



Электронная плотность в еноле в момент взаимодействия с активированной карбонильной компонентой смещается в указанном направлении (+M группы OH) и он проявляет нуклеофильные свойства

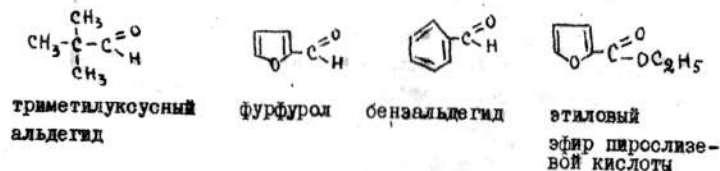


При катализе сильными кислотами выделить альдол не удается. Реакция проходит сразу до образования продукта конденсации кротонного типа. В то время как в присутствии кислых катионитов: амберлит-120, дауэко-50 можно получить альдоли.

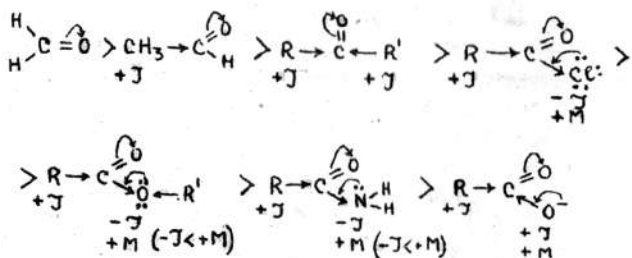
В случае использования в качестве карбонильных компонент сложных эфиров в зависимости от характера метиленовой компоненты могут получаться различные β -карбонильные соединения: эфиры β -кетонакарбоновых кислот, β -дикетоны и т.д. (см. сложные эфирные конденсации).

1.3. Карбонильные компоненты

В качестве карбонильных компонент в реакциях конденсации могут применяться: альдегиды, кетоны, сложные эфиры, амиды в том числе и не имеющие подвижных атомов водорода у α -углеродного атома. Например:



Скорость реакции конденсации тем выше, чем больше положительный заряд на карбонильном углероде. Реакционная способность карбонильных соединений уменьшается в следующем ряду:

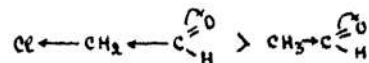


Уменьшение активности уксусного альдегида по сравнению с формальдегидом объясняется снижением дефицита электронной плотности на карбонильном углероде за счет положительного индукционного эффекта группы $\text{CH}_3 (+J)$. У кетонов аналогичное влияние ока-

зывают два алкильных заместителя. У карбоновых кислот и их производных, галогенгидридов, сложных эфиров, амидов $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ ($X = \text{F, OR, NR}_2$) реакционная способность обусловлена соотношением индукционных и мезомерных эффектов указанных групп.

Карбоновые кислоты и их соли в реакции конденсации в качестве карбонильных компонент не вступают.

Если алкильный заместитель карбонильной компоненты содержит электроноакцепторные группы, реакционная способность таких соединений возрастает. Так хлоруксусный альдегид более активен в реакциях конденсации, чем уксусный:



О способности карбонильной группы к нуклеофильному присоединению можно судить по степени их гидратации в разбавленных растворах (табл. I).

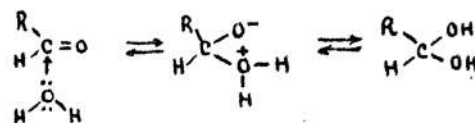


Таблица I

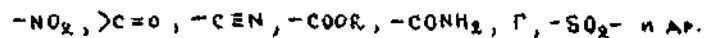
Карбонильные соединения :	R :	Степень гидратации при равновесии, в %
формальдегид	H	99,99
Уксусный альдегид	CH ₃	58
Трихлоруксусный альдегид	CCl ₃	100

1.4. Метиленовые компоненты

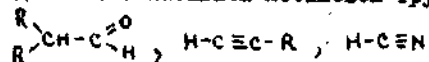
В качестве метиленовых компонент в реакциях конденсации могут быть применены различные органические соединения, обладающие C-H кислотностью.

Активирование атома водорода связи C-H осуществляется под влиянием групп, обладающих сильным отрицательным индукционным

для мезомерным эффектом. К таким группам относятся:



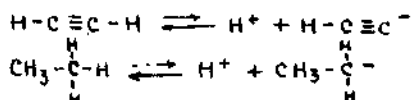
Само название - метиленовая компонента говорит о том, чтобы в α -положении к электроноакцепторной группе стояла группа $-\text{CH}_2-$. Но в реакциях альдольного типа могут принимать участие и соединения с активной метиновой группой ($-\text{CH}-$), такие как



Подвижность атомов водорода у углерода с тройной связью обусловлена увеличением s -характера связи $\text{C}-\text{H}$ (атомы углерода находятся в состоянии SP -гибридизация) по сравнению с соединениями с двойной связью (SP^2 -гибридизация) и простой связью (SP^3 -гибридизация). $2s$ -орбиталь углерода на 5,3 эв ($510,8, 10^8$ Дж) беднее энергией, чем $2p$ -орбиталь. Поэтому гибридные орбитали с большей долей s -характера сильнее притягивают электроны, что приводит к понижению электронной плотности на атомах водорода, она становится более протонированными.

Известно, что кислотность соединений обусловлена не только их строением, но и устойчивостью возникающего аниона.

Образующийся при отрыве протона ацетилендиданон является более устойчивым и менее основным, чем этиланион:



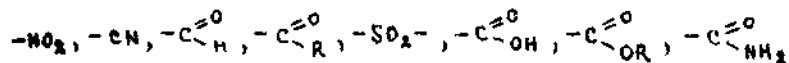
В ацетилендиданоне свободная электронная пара занимает SP -орбиталь, а в этиланионе SP^3 -орбиталь. Электрон s -орбитали находится ближе к ядру и удерживается прочнее. Электронная пара расположенная на SP^3 -орбитали более доступна для обобществления с протоном. А поскольку пара электронов ацетилендиданона удерживается более прочно, он является более слабым основанием и хуже взаимодействует с протоном. Об этом свидетельствуют данные и pK_a (табл.2).

Протонированность атома водорода в $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ значительно выше, чем у соединений ацетиленового типа, хотя и в этом случае углерод находится в состоянии SP -гибридизация. Наряду с увеличением s -характера связи $\text{C}-\text{H}$ существенное влияние на подвижность водорода оказывает атом азота, обладающий большей электроотрицательностью, чем углерод: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{H}-\text{C}=\ddot{\text{N}}^-$

Большое значение имеет и стабилизация возникающего аниона:



Электроноакцепторные группы по своей способности активировать водородные $\text{C}-\text{H}$ связи располагаются в следующий ряд:



На способность метиленовой компоненты отщеплять протон оказывает влияние также и энергетическая характеристика образующегося карбаниона. Чем длиннее цепь делокализации избыточной электронной плотности, тем карбанион устойчивее и тем более энергетически выгодным будет его образование. В случае монокарбонильных соединений делокализация заряда возникающего под влиянием основания карбаниона осуществляется за счет 3-х атомов, а в случае β -дикарбонильных соединений за счет пяти:

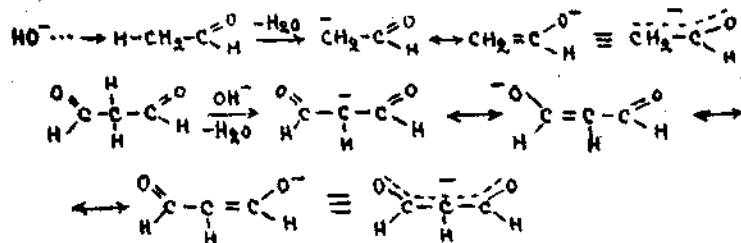


Таблица 2



Соединение	Гибридизация	s -характер, %	pK_a
CH_3-CH_3	SP^3	25	42
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{SP}^{2,2\frac{1}{2}}$	30	39
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	SP^2	33	36,5
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	SP	50	25
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	SP	50	10,14

Следовательно, метиленовые компоненты с двумя электроноакцепторными группами являются более сильными С-Н кислотами и более активны в реакциях конденсации.

1.5. Катализаторы

Роль основных катализаторов в реакциях конденсации карбонильных соединений заключается в активировании метиленовой компоненты путем отщепления протона и образования карбанiona. Выбор катализатора обусловлен свойствами метиленовой компоненты, в частности её С-Н кислотностью. Чем слабее кислотные свойства тем более сильное основание требуется для отрыва протона. В таблице 3 приведены рKa метиленовых компонент и катализаторы, применяемые в реакциях конденсации.

Таблица 3

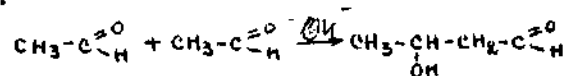
Метиленовая компонента		рKa	Катализатор
Формула	название		
$O_2N-CH_2-NO_2$	Динитрометан	4	NH_3
$H-C(=O)-CH_2-C(=O)-H$	Малоновый альдегид	5	
$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$	Ацетилacetон	9	$(CH_3)_3N$ -триметиламин  -пиридин
$H-C \equiv N$	Синильная кислота	10,14	K_2CO_3
CH_3-NO_2	Нитрометан	10,22	Na_2CO_3
$H \equiv C-CH_2-C \equiv N$	Динитрил малоновой кислоты	10,38	$KOH, NaOH$
$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)OC_2H_5$	Ацетоуксусный эфир	10,65	$Ca(OH)_2$
$CH_3-C(=O)OC_2H_5$ $C(=O)OC_2H_5$	Диэтиловый эфир малоновой кислоты	13,5	 -пиперидин
$CH_3-C(=O)-H$	Уксусный альдегид	20	$Ca(OH)_2, NaOH$
$CH_3-C(=O)OC_2H_5$	Этилацетат	24	KOH, C_2H_5ONa
$CH_3-C \equiv N$	Ацетонитрил	25	$NaNH_2$

Как видно из таблицы кислотность метиленовых компонент сверху вниз падает, а основность применяемых катализаторов растет.

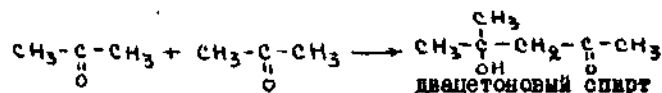
Что касается катализаторов кислого характера, то в реакциях конденсации карбонильных соединений чаще всего используются сухой хлористый водород, серная кислота, гидрохлориды аминов, например солянокислый аммиак - $C_2H_5-NH_2 \cdot HCl$, кислые компоненты: амберлат - $120 [H^+]$, дауэкс-50 $[H^+]$.

2. Альдольная и кротоновая конденсация

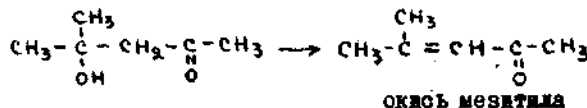
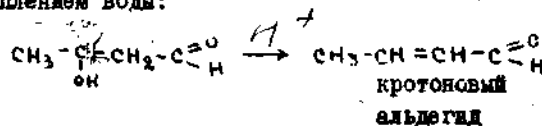
Альдольная конденсация протекает в мягких условиях, в присутствии небольших количеств гидроксида натрия, ацетата натрия, карбоната натрия (комнатная температура или охлаждение, слабые водные растворы катализаторов). Альдегиды образуют при этом оксальдегиды (альдоли, отсюда и конденсация называется альдольной):



Кетоны образуют β-оксикетоны:



В более жестких условиях реакция необратимо идет дальше с отщеплением воды:

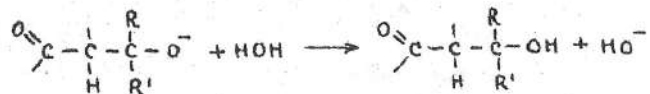


Такой тип конденсации называется кротоновой.

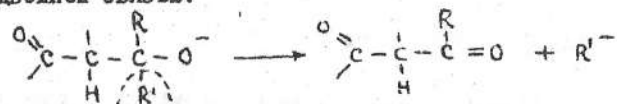
Механизмы альдольной и кротоновой конденсаций в щелочной и кислой средах рассмотрены во введении.

Если альдегид, вступающий в реакцию конденсации содержит один подвижный атом водорода образуется лишь продукт альдольной конденсации:

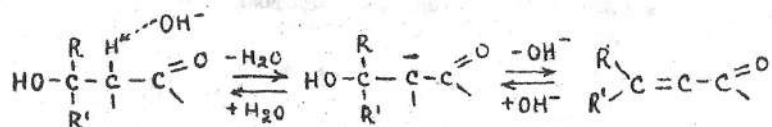
Если в качестве карбонильной компоненты выступает альдегид или кетон ($R' = H$, алкил), то стабилизация аниона происходит за счет присоединения протона растворителя:



Если же карбонильный компонентой является сложный эфир, галогидангидрид или амид кислоты ($R' = \text{OR}''$, Γ , NH_2), то происходит элиминирование группы R' и кислород связывается с углеродом двойной связью:

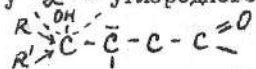


Таким образом на основе альдегидов и кетонов получают соединения альдольного типа (конденсация типа "а"). Они устойчивы лишь при низких температурах. При повышенной температуре происходит отщепление молекулы воды и образование продуктов кротонового типа (конденсация типа "б"):



Эта реакция является мономолекулярной реакцией элиминирования (E1). Её скорость не зависит от концентрации основания. Это объясняется следующим образом. Под влиянием основания происходит отщепление протона от α -углеродного атома альдегида. Это первая стадия реакции. Образовавшийся анион стабилизируется за счет отрыва аниона гидроксидов. Это вторая стадия реакции. Между α и β -углеродными атомами образуется двойная связь. Атом водорода у α -углеродного атома альдоля обладает более высокой C-H кислотностью, чем в исходной метиленовой компоненте, так как находится под влиянием двух электроноакцепторных групп: C=O и O-H. Его отщепление в виде протона, хотя и под влиянием основания, проходит очень легко. Скорость реакции дегидратации лимитируется второй стадией - скоростью отщепления OH группы. Этот

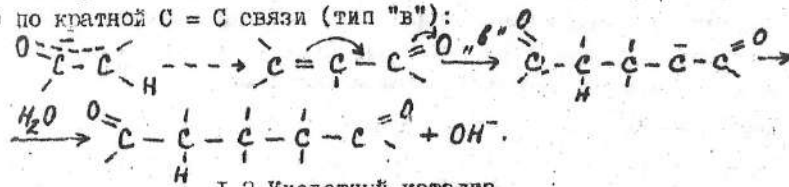
процесс осуществляется мономолекулярно. В связи с тем, что основание не принимает участия в лимитирующей скорости стадии реакции, общая скорость реакции дегидратации не зависит от его концентрации. Скорость отщепления OH-группы возрастает с повышением температуры и зависит от заместителей в исходной карбонильной компоненте. Электронодонорные группы повышающие электронную плотность у α -углеродного атома облегчают её отрыв:



R и R' - алкил

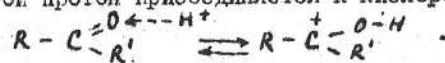
Электроноакцепторные, соответственно затрудняют.

При избытке метиленовой компоненты и наличии в качестве катализатора сильного основания протекает реакция присоединения её по кратной C=C связи (тип "в"):

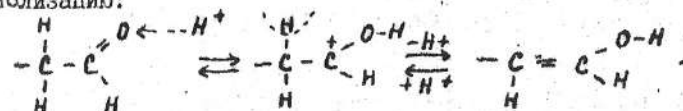


1.2. Кислотный катализ

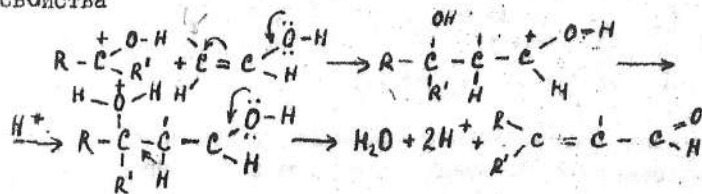
При кислотном катализе протон активирует и карбонильную и метиленовую компоненты. При взаимодействии с карбонильной компонентой протон присоединяется к кислороду:



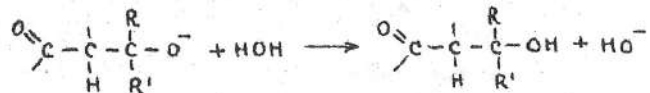
При взаимодействии с метиленовой компонентой протон ускоряет енолизацию:



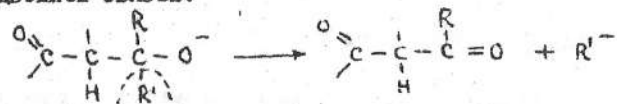
Электронная плотность в еноле в момент взаимодействия с активированной карбонильной компонентой смещается в указанном направлении (+M группы OH) и он проявляет нуклеофильные свойства



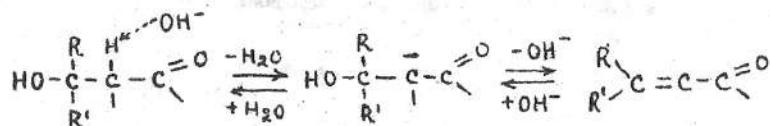
Если в качестве карбонильной компоненты выступает альдегид или кетон ($R' = H$, алкил), то стабилизация аниона происходит за счет присоединения протона растворителя:



Если же карбонильный компонентой является сложный эфир, галогидангидрид или амид кислоты ($R' = \text{OR}''$, Cl , NH_2), то происходит элиминирование группы R' и кислород связывается с углеродом двойной связью:

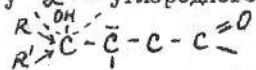


Таким образом на основе альдегидов и кетонов получают соединения альдольного типа (конденсация типа "а"). Они устойчивы лишь при низких температурах. При повышенной температуре происходит отщепление молекулы воды и образование продуктов кротонового типа (конденсация типа "б"):



Эта реакция является мономолекулярной реакцией элиминирования (E1). Её скорость не зависит от концентрации основания. Это объясняется следующим образом. Под влиянием основания происходит отщепление протона от α -углеродного атома альдегида. Это первая стадия реакции. Образовавшийся анион стабилизируется за счет отрыва аниона гидроксидов. Это вторая стадия реакции. Между α и β -углеродными атомами образуется двойная связь. Атом водорода у α -углеродного атома альдоля обладает более высокой C-H кислотностью, чем в исходной метиленовой компоненте, так как находится под влиянием двух электроноакцепторных групп: C=O и O-H. Его отщепление в виде протона, хотя и под влиянием основания, проходит очень легко. Скорость реакции дегидратации лимитируется второй стадией - скоростью отщепления OH группы. Этот

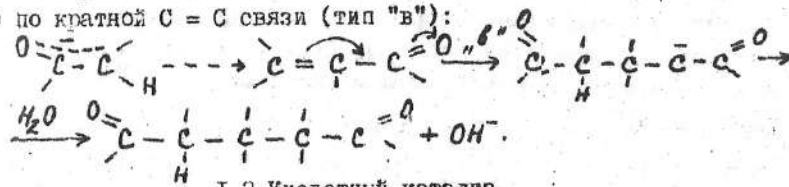
процесс осуществляется мономолекулярно. В связи с тем, что основание не принимает участия в лимитирующей скорости стадии реакции, общая скорость реакции дегидратации не зависит от его концентрации. Скорость отщепления OH-группы возрастает с повышением температуры и зависит от заместителей в исходной карбонильной компоненте. Электронодонорные группы повышающие электронную плотность у α -углеродного атома облегчают её отрыв:



R и R' - алкил

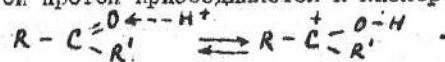
Электроноакцепторные, соответственно затрудняют.

При избытке метиленовой компоненты и наличии в качестве катализатора сильного основания протекает реакция присоединения её по кратной C=C связи (тип "в"):

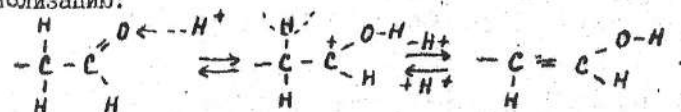


1.2. Кислотный катализ

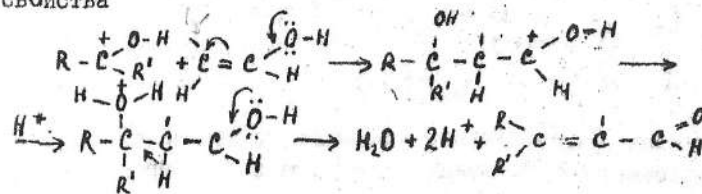
При кислотном катализе протон активирует и карбонильную и метиленовую компоненты. При взаимодействии с карбонильной компонентой протон присоединяется к кислороду:



При взаимодействии с метиленовой компонентой протон ускоряет енолизацию:

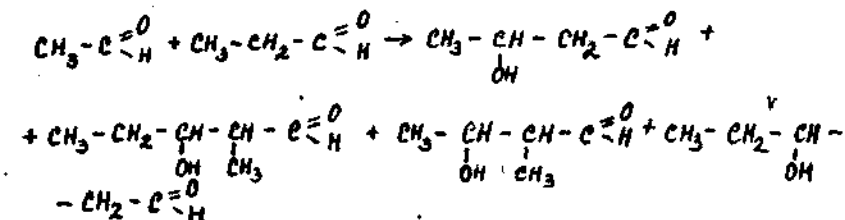


Электронная плотность в еноле в момент взаимодействия с активированной карбонильной компонентой смещается в указанном направлении (+M группы OH) и он проявляет нуклеофильные свойства

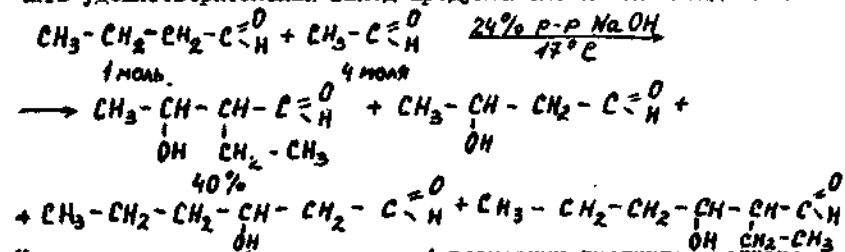


Альдегиды с углеродной цепью нормального строения легко конденсируются по альдольному типу в присутствии слабых оснований, в мягких условиях. Высшие альдегиды требуют более жестких условий (более высокая температура, более сильные основания, например, этилат натрия). При этом образуются продукты конденсации кротонового типа.

При смешанной конденсации двух различных альдегидов, имеющих атомы водорода у α -углеродного атома, возможно образование всех четырех продуктов реакции:



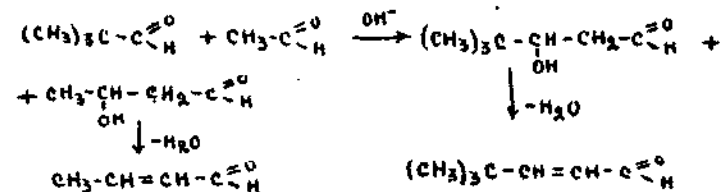
Такие реакции мало пригодны для препаративных синтезов. При использовании большого избытка одного из реагентов можно получить удовлетворительный выход продукта смешанной конденсации:



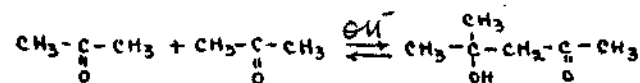
И в этом случае образуются все 4 возможных продукта, однако - этил - оксимасляный альдегид преобладает в реакционной смеси. Уксусный альдегид выступает в этой реакции в качестве карбонильной компоненты, так как его карбонильная группа менее экранирована алкильным заместителем, чем у масляного альдегида.

Если один из альдегидов не имеет подвижных атомов водорода, то такой альдегид может вступить в реакцию только в качестве карбонильной компоненты и благодаря этому при смешанной конденса-

цией образуется лишь два продукта альдольной конденсации, которые могут отщеплять воду и превратиться в α, β -ненасыщенные альдегиды:

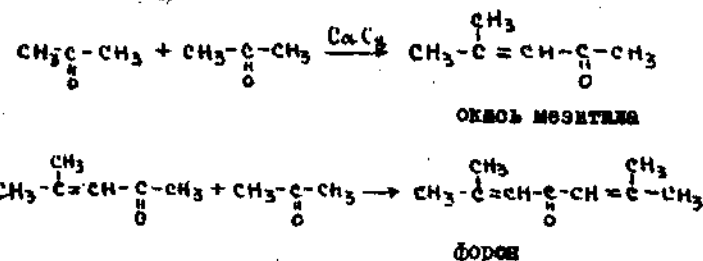


Кетоны вступают в реакцию альдольного и кротонового типов труднее, чем альдегиды. Установлено, что реакционная смесь, возникающая при конденсации ацетона в присутствии гидроксида бария (альдольный тип) содержит около 10% диацетонowego спирта:

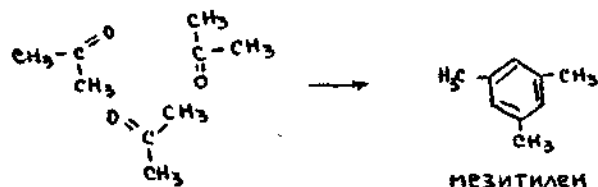


Для повышения выхода продукта конденсации его следует выводить из реакционной среды.

В присутствии более сильных оснований (карбид кальция) образуется окись мезитила, а в качестве побочного продукта - форон:

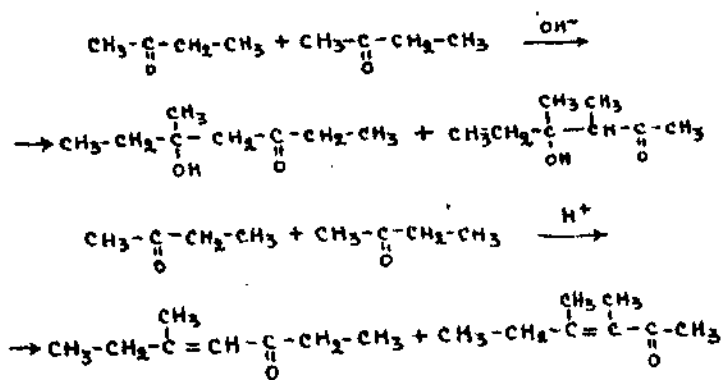


Если в качестве катализатора используется концентрированная серная кислота, то ацетон вступает в конденсацию следующего типа:



МЕЗИТИЛЕН

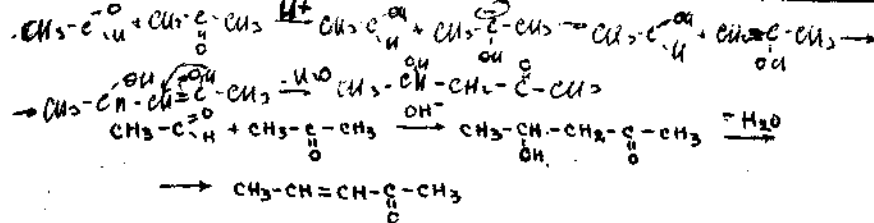
Металлалкелетон в присутствии щелочных или кислотных катализаторов может давать два продукта альдольной или кротоновой конденсации:



Реакция в обоих случаях проходит и по метальной и по метиленовой группам (метальная группа несколько активнее).

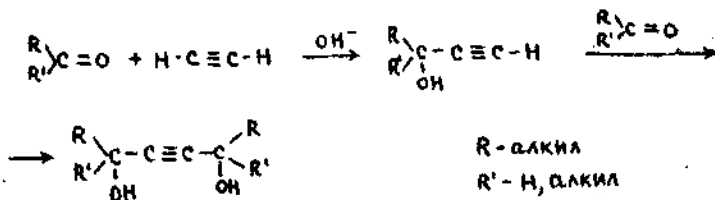
Гомологи ацетона с более длинной углеродной цепью конденсируются, как правило, в жестких условиях и образуют продукты кротового типа. Реакция протекает в основном по менее пространственно затрудненной метиленовой группе.

При конденсации альдегидов с кетонами альдегид выполняет роль карбонильной, а кетон метиленовой компоненты, что объясняется большей электрофильностью и меньшей пространственной затрудненностью карбонильного углерода альдегида по сравнению с кетоном:

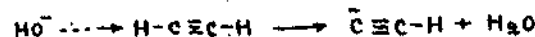


Однако с этой реакцией конкурирует реакция конденсации молекул альдегида между собой. Чтобы реакция пошла в нужном направлении необходимо прибавлять альдегид небольшими порциями к щелочному раствору кетона.

Альдегиды и кетоны могут вступать в реакции конденсации с ациклическими углеводородами типа $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, где R алкил. Эта реакция подробно изучена А.Е. Фаворским. Им установлено, что в щелочной среде ацетилен вступает в реакцию с альдегидами и кетонами по альдольному типу:

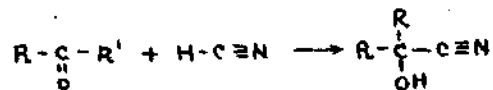


Роль основания в этой реакции сводится к отрыву протона от ацетилена:



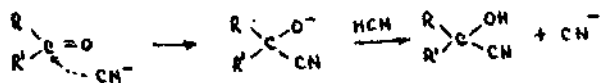
Далее реакция протекает по известному механизму альдольной конденсации.

В качестве метиленовой компоненты в реакциях конденсации альдегидов и кетонов можно использовать синильную кислоту:



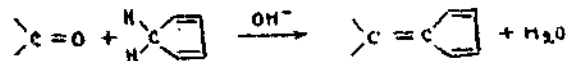
Образующиеся в результате присоединения элементов $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ к карбонильной группе продукты называют циангидринами. Реакцию проводят, прибавляя минеральную кислоту к смеси карбонильной компоненты и водного раствора цианида натрия. (Среда должна быть слабо кислой). Реакция протекает в результате нуклеофиль-

ной атаки сильно основного цианид-иона во карбонильному углероду, после чего хлорид присоединяет протон, образуя цианид-гидрид:



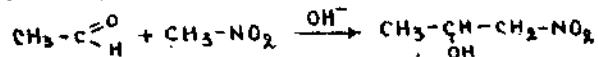
Сильно кислая среда, в которой концентрация неонизированной $\text{H-C}\equiv\text{N}$ максимальна, замедляет реакцию, так как очень слабая синильная кислота является плохим источником цианид-иона.

Альдегиды и кетоны в присутствии оснований способны вступать в реакции конденсации с циклопентадиеном:

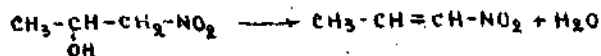


Образующиеся продукты называют фульвенами. В этой реакции циклопентадиен является метиленовой компонентой. Атомы водорода CH_2 группы приобретают подвижность вследствие электроакцепторных свойств двух $\text{C}=\text{C}$ групп, ρKa циклопентадиена равно 17, т.е. его $\text{C}-\text{H}$ кислотность выше, чем у уксусного альдегида (табл. 3).

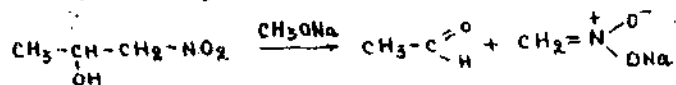
В слабощелочной среде альдегиды и кетоны могут вступать в реакции конденсации с нитрометаном и его гомологами:



В более жестких условиях происходит выделение воды:

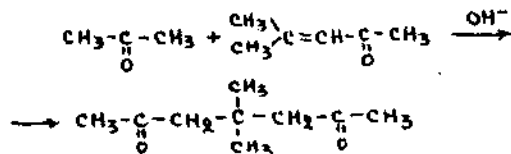


Механизм этих превращений аналогичен обычному механизму альдольной и кротоновой конденсаций. Альдольная стадия конденсации является обратимой. При действии на 2-окси-1-нитропропан метилатом натрия он разлагается на исходные компоненты (нитрометан в щелочной среде существует в аци-форме):

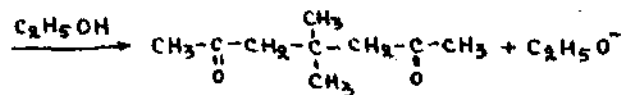
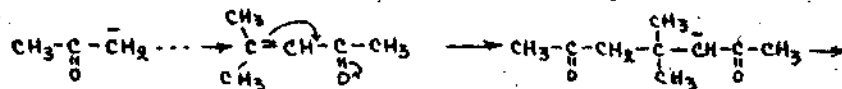
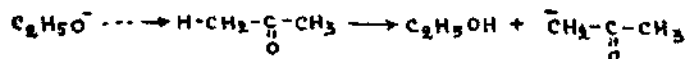


3. Конденсация Махавля

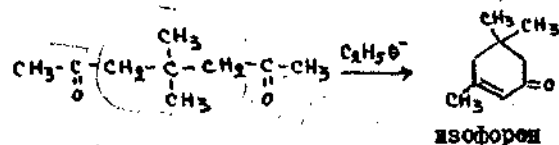
Этот тип конденсации заключается во взаимодействии α, β -неопределенных карбонильных соединений с метиленактивными компонентами в щелочной среде



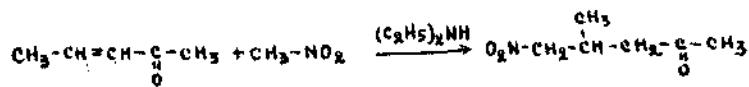
В этом случае карбанион, образовавшийся из молекулы ацетона атакует имеющий частичный положительный заряд β -углеродный атом неопределенного кетона:



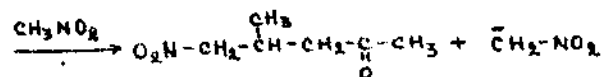
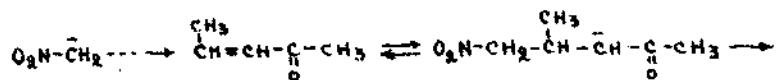
Образовавшийся 1,5-дикетон под влиянием этилат-аниона подвергается внутримолекулярной конденсации кротонового типа и превращается в циклический продукт -изофорон



Аналогичная конденсация протекает и у α, β -ненасыщенных кетонов с анионом, образовавшимся при взаимодействии основания с нитрометаном:

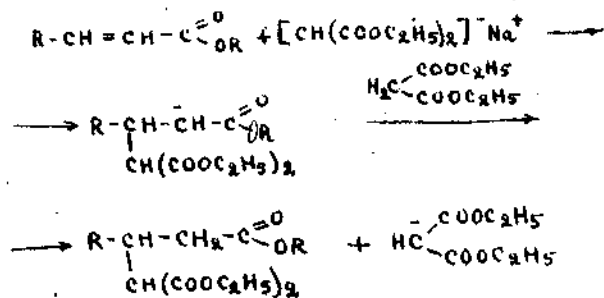


нитрометан в этой реакции используется и как реагент и как растворитель.



Промежуточный анион стабилизируется, захватывая протон нитрометана, в результате чего снова образуется карбанион $\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\text{NO}_2$. Поэтому, в реакцию вводится лишь незначительное количество дитетрамина.

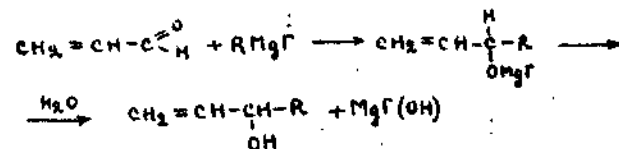
Наиболее легко в конденсации с α, β -непредельными карбонильными соединениями вступают метиленовые компоненты с высокой С-Н кислотностью такие как малоновый эфир, β -дикетоны и др.



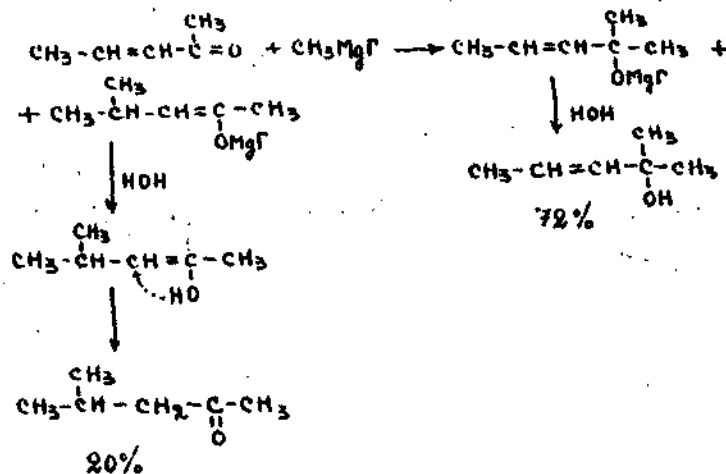
Реакция Михаэля имеет большое практическое значение, так как позволяет получать равнообразные ди- и поликарбонильные соединения, используемые в синтезе гетероциклических соединений.

4. Конденсация α, β -непредельных альдегидов и кетонов с реагентами Гриньяра

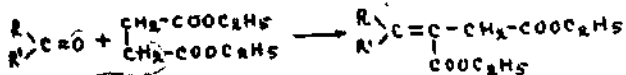
Реагенты Гриньяра могут вступать в конденсации с α, β -непредельными альдегидами и кетонами двумя путями: присоединяться по карбонилу - 1,2-присоединение и к системе кратных связей - 1,4-присоединение. Альдегиды обычно вступают в реакцию 1,2-присоединения:



Кетоны реагируют по обоим возможным направлениям:



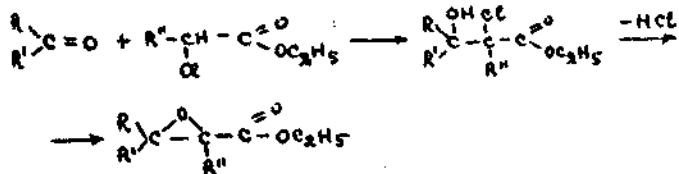
Альдегиды и кетоны способны вступать в реакцию конденсации с эфирами янтарной кислоты (реакция Штотбе):



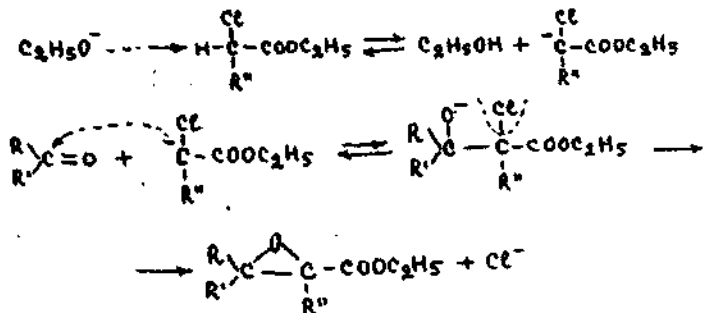
Вследствие того, что диэтиловый эфир янтарной кислоты обладает более слабой, чем малоновый эфир С-Н кислотностью, в качестве катализаторов в этой реакции используют более сильные основания: алкоголяты натрия, калия. Наиболее часто применяют трет-бутилат калия $(CH_3)_3C-OK$.

6. Реакция Дарзана

Конденсация альдегидов и кетонов с эфирами α -галогензамещенных карбоновых кислот (реакция Дарзана) приводит к образованию α, β -эпоксидных (глизидных) эфиров:

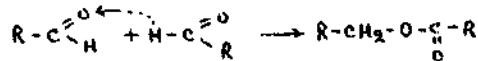


Механизм реакции:

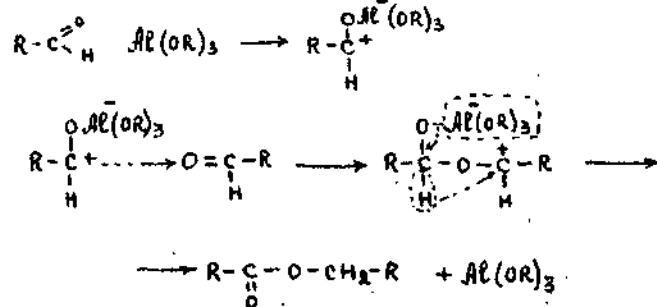


7. Конденсация Тищенко

При действии на альдегиды алкоголятов магния, титана или алюминия происходит восстановление одной молекулы альдегида за счет гидридного переноса водорода от другой молекулы альдегида. В результате получают сложные эфиры (р. Тищенко):



Перенос гидридного иона осуществляется в результате взаимодействия молекулы альдегида с алкоголатом, который, притягивая электроны кислорода, повышает положительный заряд на карбонильном углероде и делает возможным его взаимодействие с кислородом карбонильной группы другой молекулы. Возникший при этом карбокатион стабилизируется за счет внутримолекулярного гидридного переноса и отщепления молекулы алкоголята:



Если в качестве катализатора применять более основной алкоголь, например, этилат натрия, то конденсация Тищенко подавляется альдольной конденсацией исходного альдегида.

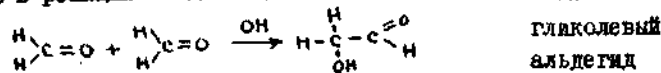
8. Конденсация с участием формальдегида

Реакции конденсации формальдегида представляют большой и теоретический и практический интерес.

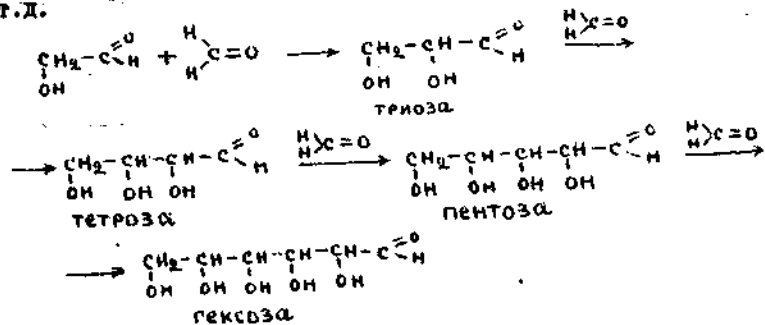
Формальдегид $H_2C=O$ не может применяться в качестве метиленовой компоненты, но является наиболее активной из всех карбонильных компонент.

Еще А.М.Бутлеров установил способность формальдегида всту-

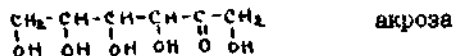
пать в реакцию конденсации под влиянием $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Гликолевый альдегид взаимодействует со следующей молекулой формальдегида, образуя триозу, далее - тетраозу - пентозу и т.д.

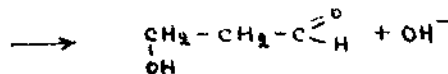
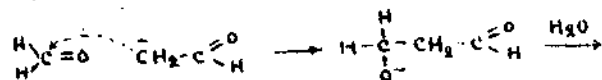
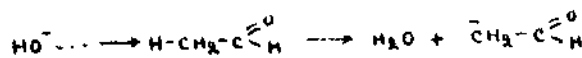


В продуктах реакции кроме альдоз обнаружены и кетозы, напри- мер:



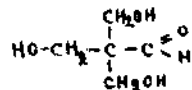
В настоящее время в продуктах самоконденсации формальдегида в щелочной среде выделено свыше 25 молекул.

При конденсации с другими альдегидами жирного ряда формальдегид вступает в реакцию в качестве карбонильной компоненты настолько легко, что конденсация молекул алифатического альдегида между собой почти не происходит:

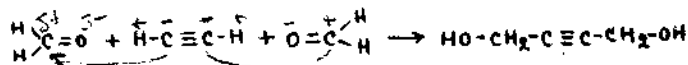


β -оксипропионовый альдегид

β -оксипропионовый альдегид является ещё более активной метиленовой компонентой, чем исходный уксусный альдегид, и поэтому конденсация может проходить дальше до полного замещения атомов водорода у α -углеродного атома на метилольные группы:



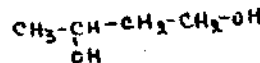
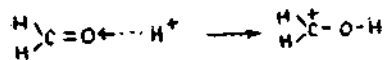
В качестве метиленовых компонент в реакциях конденсации формальдегида могут применяться также и кетоны, первичные нитросоединения, ацетилен и его гомологи типа: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ и др. соединения с подвижным атомом водорода



бутадиол -1,4

Эта реакция, известная в литературе как связь Редже имеет большое практическое значение, т.к. на основе бутадиола-1,4 можно получать такие ценные продукты как дивинил, тетрагидрофуран, гексаметилендиамин и др.

В кислой среде формальдегид способен вступать в реакцию даже с такими слабыми нуклеофилами, как олефины (реакция Принса):

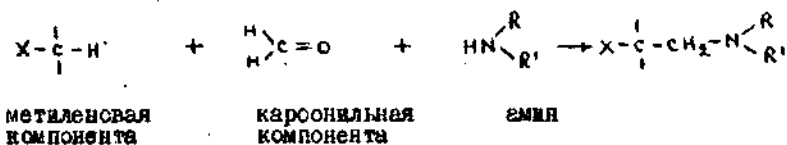


Протон активизирует карбонильную компоненту. Далее осуществляется взаимодействие с алкеном. Образовавшийся карбокатион

может стабилизироваться двумя путями: за счет витализации протона от соседнего углеродного атома, в результате чего образуется α, β -ненасыщенный спирт, или за счет присоединения гидроксильной воды. В этом случае получается двухатомный спирт.

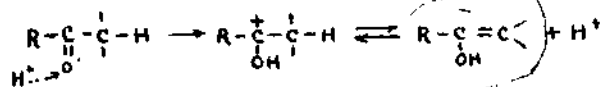
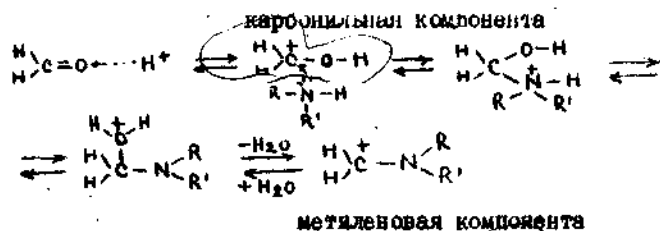
9. Конденсация Манниха

В кислой и щелочной средах с первичными, вторичными аминами, реже с аммиаком и метиленовыми компонентами альдегиды, чаще всего формальдегид, вступают в конденсацию Манниха:

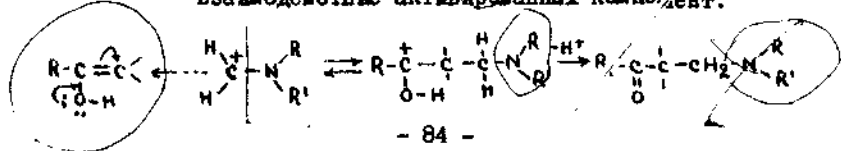


Реакция Манниха - это реакция аминотетрализации метиленовых компонент типа $\text{X}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{X}$, где X - структурный элемент, представляющий собой электроакцепторную группу. Кислотность метиленовой компоненты должна быть в пределах pK_a от 15 до 25. Наиболее часто с этой целью применяют кетоны, реже альдегиды, сложные эфиры, нитрилы, ацилированные углеводороды.

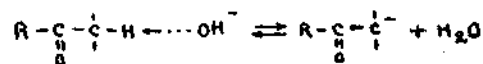
Рассмотрим механизм аминотетрализации кетонов. Он различен для кислой и щелочной сред. В кислой среде происходит активирование в карбонильной и метиленовой компонент следующим образом:



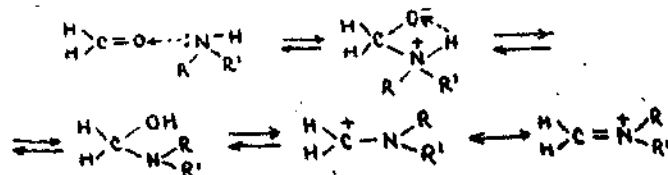
взаимодействие активированных компонент:



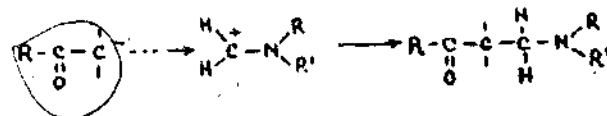
В щелочной среде происходит активирование лишь метиленовой компоненты:



Формальдегид подвергается нуклеофильной атаке амином:

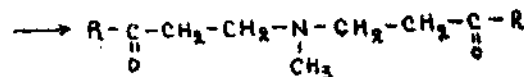
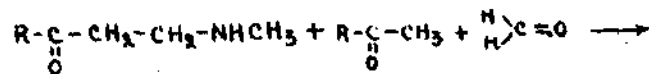
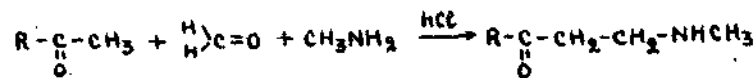


Образовавшийся катион взаимодействует с активированной метиленовой компонентой:

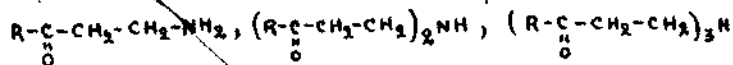


Таким образом получаются β -аминокетоны. Скорость реакции Манниха изменяется в зависимости от pH среды и достигает максимума при pH=5 и 10,5.

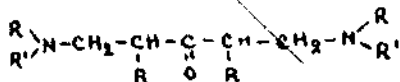
Наиболее широко в реакции Манниха используют вторичные амины. Первичные амины могут вступать в реакцию дважды:



При применении в качестве аммиазирующего средства аммиака образуются все три возможных продукта:



Реакция Манниха с кетонами, имеющими две активные метиленовые для метильные группы осложняется образованием побочных продуктов типа:



Т.е. аммиометилирование проходит по обеим активным группам.

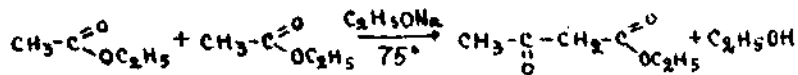
Ю.Сложноэфирная конденсация

В реакциях конденсации карбонильными компонентами, кроме альдегидов и кетонов, могут являться сложные эфиры карбоновых кислот.

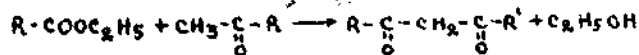
В таких конденсациях один из реагентов рассматривается как эфирная карбонильная компонента, другой как метиленовая компонента. В эфирной карбонильной компоненте R-COOA' вместо группы OR' может содержаться группа NH2. В метиленовой компоненте типа -CH2-CO-R. R может означать: OR', NH2, NH2, H, алкил.

В качестве катализаторов применяются: металлический натрий, алкоголяты натрия, амид натрия, гидрид натрия.

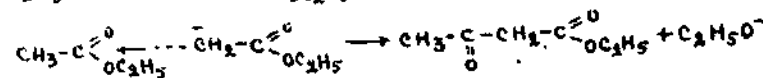
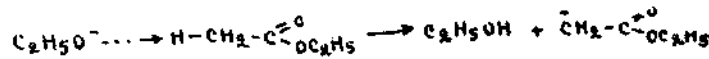
При конденсации сложных эфиров со сложными эфирами получаются эфиры β-кетокислот (конденсация Клайзена):



Конденсация сложных эфиров с кетонами приводит к получению β-дикетонов:

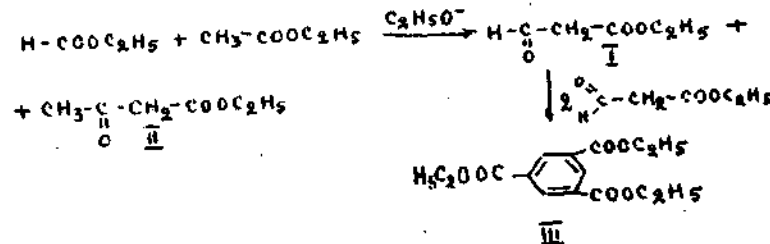


Механизм сложноэфирной конденсации этилацетата в присутствии этилата натрия следующий:

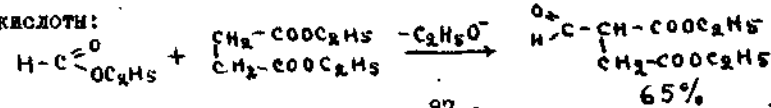


Отличие механизма сложноэфирной конденсации Клайзена от альдольной конденсация в том, что она приводит к замещению группы OC2H5 на остаток метиленовой компоненты, тогда как в альдольной конденсации происходит присоединение активированной метиленовой компоненты.

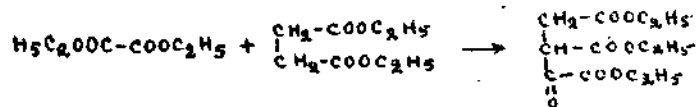
Конденсация разноименных сложных эфиров приводит, как и альдольная конденсация разноименных альдегидов к смеси 4-х возможных продуктов, что затрудняет её препаративное применение. Реакция существенно упрощается, если в качестве одной из компонент используется сложный эфир, не содержащий подвижных атомов водорода. В этих целях можно применять эфиры пивалевой и муравьиной кислот:



В продуктах реакции преобладает I продукт, вследствие того, что этилацетат является более активной, чем этилпивалат карбонильной компонентой, однако, выделить его в свободном состоянии не удастся, так как он подвергается самоконденсации кротонового типа с образованием эфира триметиновой кислоты (III). В этом случае, когда подобная самоконденсация невозможна, соответствующие формальные производные могут быть выделены в свободном состоянии. Например, в случае использования в качестве метиленовой компоненты диэтилового эфира янтарной кислоты:



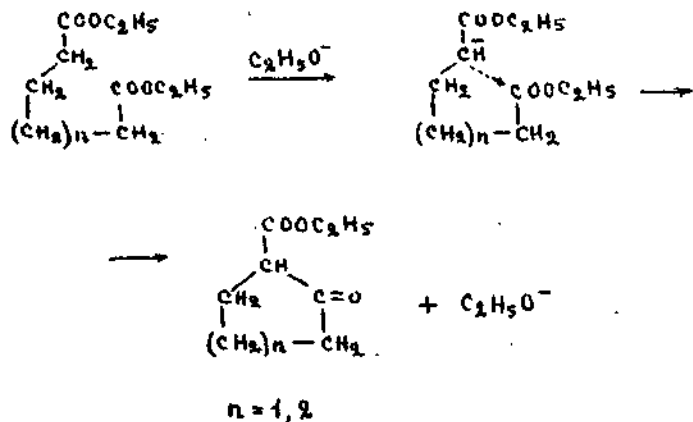
Диэтиловый эфир с диэтиловым эфиром янтарной кислоты с хорошим выходом образует эфир трехосновной кетокарбоновой кислоты:



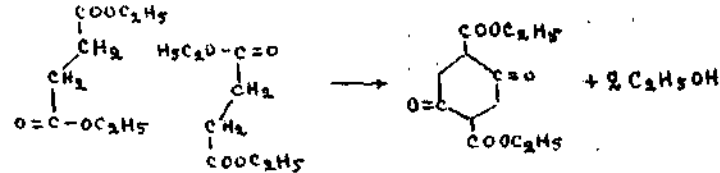
сложноэфирная
компонента

метиленовая
компонента

Сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот, содержащие 6 или 7 атомов углерода в основной цепи могут вступать в сложноэфирную конденсацию внутримолекулярно (конденсация Дикмана). Исходный эфир выполняет при этом роль и карбонильной сложноэфирной и метиленовой компонент. В результате реакции образуются циклические соединения - производные циклопентана или циклогексана:

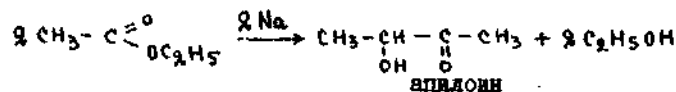


Сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот с содержанием атомов углерода в основной цепи меньше 6 или больше 7 в конденсацию Дикмана не вступают, а образуют линейные продукты межмолекулярной поликонденсации. Исключением является диэтиловый эфир янтарной кислоты, образующий циклический продукт ряда циклогексана:

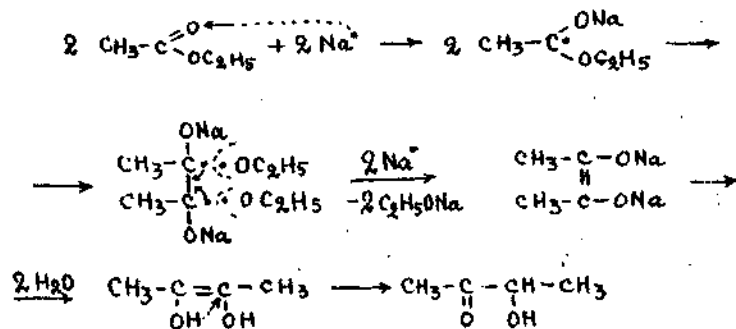


II. Ацилиновая конденсация

Сложные эфиры могут вступать в реакцию конденсации ацилинового типа под влиянием металлического натрия.

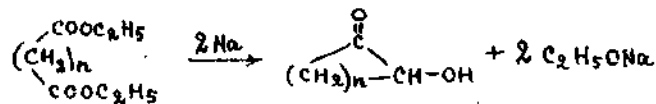


Реакция протекает по радикальному механизму:



В качестве растворителей в этой реакции применяют бензол, ксилол. Промежуточный спирт подвергается гидролизу и самопроизвольно изомеризуется (правило Эльтекова-Эрленмейера) в ацилонн.

Если в реакцию вводятся эфиры двухосновных карбоновых кислот, получаются циклические ацилонны:



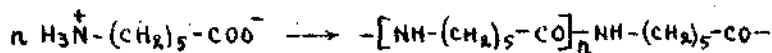
Таким методом были получены многочисленные макроциклические соединения, в которых значение n достигает 32.

Обязательным условием протекания ацилоновой конденсации является полное отсутствие спирта в реакционной среде. Если исходный сложный эфир содержит хотя бы следы спирта, то при действии металлического натрия получается этилат-анион $C_2H_5O^-$ и под его влиянием реакция пойдет по обычному механизму сложной эфирной конденсации.

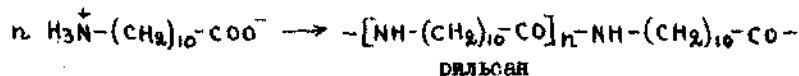
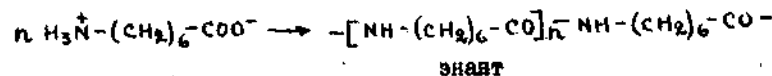
12. Поликонденсация

Поликонденсация — это реакция, в которой осуществляется последовательная конденсация многих простых молекул. Их взаимное действие сопровождается отщеплением молекул воды, спирта, газообразных водородов и т.д. Обычно исходные вещества содержат две функциональные группы: OH , $COOH$, $COOR$, NH_2 , $C=O$ и др. Реакции поликонденсации имеют большое практическое значение, так как приводят к образованию поликонденсатов, применяющихся для изготовления синтетических волокон, пластических масс.

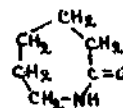
Гомополиконденсации — это реакции поликонденсации, в которых принимают участие молекулы одного типа. Например, ϵ -аминокапроновая кислота, вступающая в реакцию поликонденсации образует поликапролактам (капрон):



Аналогичные полиамиды получают поликонденсацией и других аминокислот:

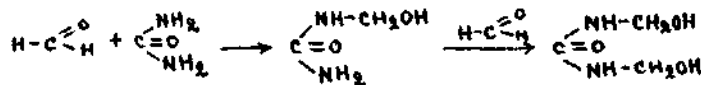


Капрон, энант, ривальсан используют при изготовлении синтетических волокон, искусственной кожи, меха. Наибольшее распространение получил капрон, который может быть получен также и при полимеризации капролактама.

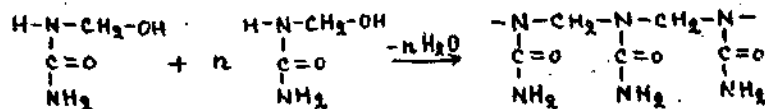


Гетерополиконденсации — это также реакции, в которых участвует по крайней мере 2 типа различных молекул.

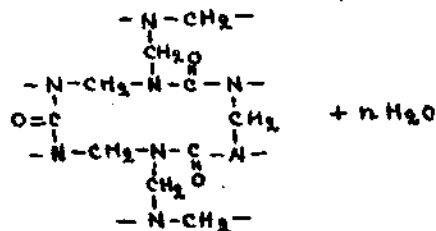
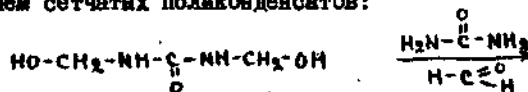
Формальдегид в водном растворе в присутствии пиридина, уротропина или аммиака конденсируется с мочевиной с образованием моно- и диметилмочевин:



Молекулы диметилмочевин могут вступать между собой в реакцию поликонденсации:

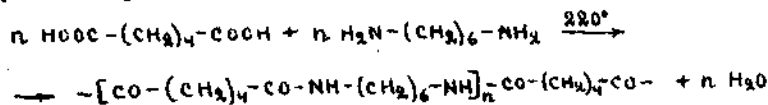


Диметилмочевина может конденсироваться с мочевиной с образованием сетчатых поликонденсатов:



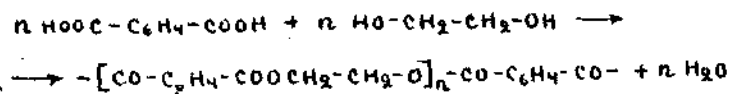
Металлольные группы в процессе поликонденсации превращаются в металлоновые мостики. Выделение воды происходит за счет гидроксильной группы металлольной части молекулы и водорода группы NH.

Гетерополиконденсация адипиновой кислоты с гексаметилендиамном проходит при нагревания смеси реагентов:



В качестве промежуточного продукта при смешении реагентов образуется аммонийная соль:

$^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^+\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$,
которая при нагревании выделяет воду и превращается в полиамид.
Терефталевая кислота вступает в реакцию гетерополиконденсации с этиленгликолем:



Продукт поликонденсации применяется для получения полиэфирного волокна - терилена (лавсан).

Г л а в а II

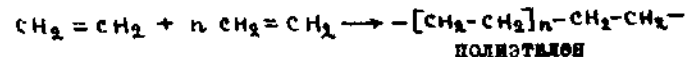
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Полимеризация - это обратимый или необратимый химический процесс последовательного присоединения друг к другу большого числа молекул, называемых мономерами. Эта реакция не сопровождается отщеплением каких-либо атомов или групп и поэтому молекулярный вес полимера является кратным молекулярному весу мономера. Элементный состав полимера не отличается от элементного состава исходной молекулы. Полимеризация осуществляется за счет разрыва кратных C=C, C≡C, C=O, C≡N и других связей или раскрытия циклов, при этом возникают новые C-C, C-O, C-N и другие связи. В зависимости от условий реакции можно получить из мономера - димер, тример, тетрамер, полимер.

Реакции полимеризации подразделяются на несколько типов. В основу классификации кладется механизм полимеризации.

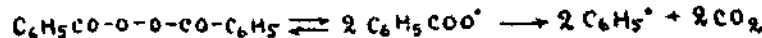
I. Свободнорадикальная полимеризация

При свободнорадикальной полимеризации может проходить соединение одинаковых молекул за счет двойных или тройных связей, без перемещения атомов или атомных групп. К такому типу относят реакции полимеризации алкенов, в частности этилена:

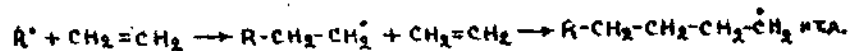


Реакция проходит к жестким условиям: нагревание до 200°, давление 2000 атм, присутствие 0,1% кислорода, выполняющего роль инициатора.

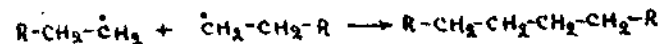
Радикальная полимеризация начинается с образования в реакционной смеси свободных радикалов. Для ускорения этого процесса в реакционную смесь вносят вещества - инициаторы полимеризации. Обычно - это вещества, способные при умеренной температуре распадаться с образованием свободных радикалов. В этих целях широко используются органические перекиси, гидроперекиси. Например, перекись бензоила легко образует свободные радикалы:



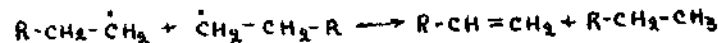
Свободный радикал, будем обозначать его R[•], присоединяется к двойной связи мономера и образует новый свободный радикал, начинается цепной радикальный процесс:



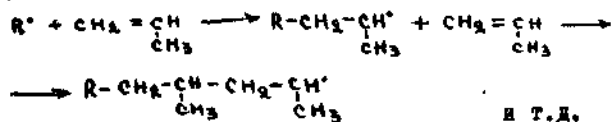
Обрыв цепи происходит либо путем взаимного насыщения свободных радикалов (рекомбинация):



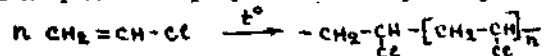
либо путем перераспределения в таких радикалах, приводящего к образованию двух устойчивых молекул - насыщенно и ненасыщенной (диспропорционирования):



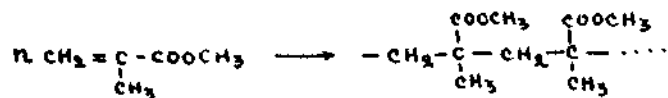
Но свободнорадикальному механизму могут полимеризоваться гомологи этилена в частности - пропален



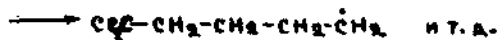
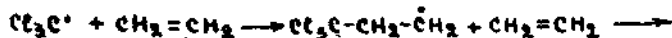
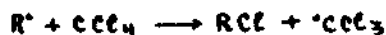
Винилхлорид полимеризуется также при нагревании:



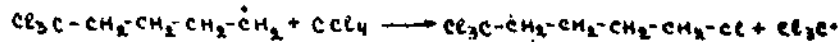
К этиленовому фрагменту молекулы $CH_2=CH-$ могут быть присоединены группы: $COOCH_3$ (метакрилат), C_6H_5 (нитрил акриловой кислоты), C_6H_5 (стирол), $OSiCH_3$ (винилацетат) и др. Эти мономеры полимеризуются очень легко и образуют пластические массы с самыми различными полезными свойствами. Общеизвестно широкое применение полиакрилонитрила для производства волокна нитрон; полиметакрилат, применяющийся в производстве органического стекла -плексигласа:



При радикальной полимеризации к чистоте мономера предъявляются очень высокие требования. Обрыв реакционной цепи может произойти в результате взаимодействия её с примесями. Поэтому, если требуется высокая степень полимеризации, мономер должен быть очень чистым. Если же нужно получить низкомолекулярный продукт, то специально добавляют вещества, способные оборвать цепь - ингибиторы. К ингибиторам, останавливающим или замедляющим полимеризацию относятся: гидрохинон, хинон, тринитробензол. Обрыв цепи может происходить и под влиянием растворителя. Примером такой реакции является реакция теломеризация (греч. -telos -конец). Полимеризация этилена в растворе четыреххлористого углерода приводит к образованию низкомолекулярных полимеров. Радикал, возникший при разложении инициатора реагирует с молекулой, четыреххлористого углерода. При этом возникает новый радикал, начинающий реакцию роста цепи:

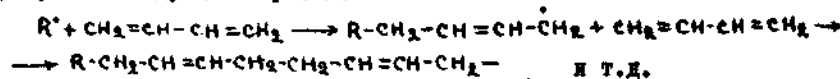


При встрече с другой молекулой растворителя, рост цепи прекращается, а возникший радикал $\bullet CCl_3$ начинает новую цепь:



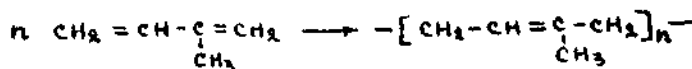
Телогенами могут являться также молекулы органических соединений с подвижными атомами водорода: спирты, кислоты, вещества, обладающие С-Н кислотностью.

Большое практическое значение имеет свободнорадикальная полимеризация диенов, т.к. она приводит к получению заместителей натурального каучука. Например, дивинил (1,3-бутадиен) полимеризуется следующим образом:

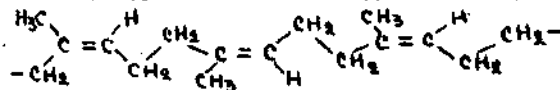


В этой реакции происходит 1,4-присоединение, сопровождающееся перемещением двойной связи в положение 2,3.

Натуральный каучук является полимером диенового углеводорода изопрена:

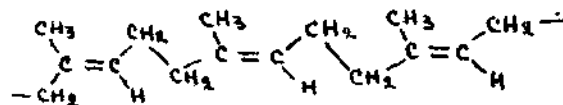


Для получения искусственного каучука кроме бутадиена применяется полученный синтетический изопрен. Но каучук, получаемый при радикальной полимеризации, существенно отличается от натурального по пространственному строению. Натуральный каучук имеет цис- конфигурацию почти всех двойных связей:



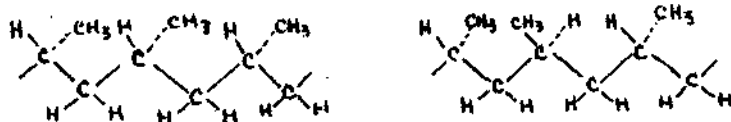
Синтетический полиизопреновый каучук содержит смесь цис- и транс- изомеров.

Транс- конфигурация:



В качестве мономера при получении синтетического каучука применяется хлорпрен:

сторону цепи; атактический, в котором метильные группы расположены беспорядочно по одну и по другую сторону цепи:



изотактический полимер

синдиотактический полимер

Ионная полимеризация позволила наладить производство стереорегулярных каучуков, почти не уступающих по своим качествам натуральному.

Полимеризацию проводят по одному из следующих способов:

- 1) блочный способ полимеризации осуществляется в отсутствие растворителя;
- 2) лавный способ - полимеризация в растворителе, растворяющем мономер и полимер;
- 3) эмульсионный способ - полимеризация осуществляется в воде, не растворяющей ни мономер, ни полимер. В этом случае реакция проводится в присутствии эмульгаторов, при энергичном перемешивании.

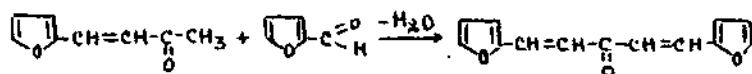
3. Деполимеризация

Важнейшими факторами в полимеризации являются: температура, давление, концентрация реагентов.

С повышением температуры скорость полимеризации возрастает до определенного уровня, после которого начинается обратный процесс - деполимеризация. Полимерная молекула начинает распадаться на молекулы исходного мономера. Например, при сухой перегонке капрона, полиметилметакрилата, полистирола с хорошими выходами образуются капролактан, метилметакрилат, стирол. Реакция деполимеризации применяется в лабораторной практике для получения мономеров, а в производстве для регенерации мономера из отходов механической обработки полимера.

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

1. Моно- и дифурфуриладенацетон



Конденсация фурфурола с ацетоном в присутствии водного раствора едкого натра приводит к образованию как моно- так и ди-фурфуриладенацетона. Создавая значительный избыток одного из реагирующих веществ можно увеличить выход одного из продуктов реакции.

Если на один моль фурфурола взять 1,5 моля ацетона, то наряду с монофурфуриладенацетоном образуется значительное количество дифурфуриладенацетона.

В небольшой колбе смешивают 9,6 г (0,1 моль) фурфурола (уд. в. 1,16) и 8,7 г (0,15 моль) ацетона (уд. в. 0,79). К смеси при перемешивании, небольшими порциями, не допуская сильного разогревания, прибавляют 20 мл 10%-го раствора едкого натра. Прибавление раствора едкого натра и перемешивание занимает примерно 30 минут. К концу должно произойти расслоение реакционной смеси. Если же разделение на слои будет нечетким, реакционную колбу можно на короткое время поместить в теплую воду (50°), продолжая перемешивание. Вызвать расслоение можно и прибавлением небольшого количества соляной кислоты (не следует торопиться применять этот метод). Образовавшийся внизу слой конденсата отделяют, промывают водой и переносят в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром.

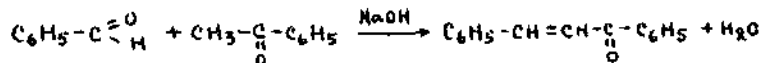
Как только в паровычке закипит вода, соединяют паровик с колбой, проходя через реакционную смесь, пар попадает в хорошо охлаждаемый холодильник в виде эмульсии вместе с монофурфуриладенацетоном. Собрать примерно 300-500 мл перегонки.

В приемнике при охлаждении выпадают желтые вольчатые кристаллы монофурфуриладенацетона. Кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе и определяют выход и т.п. (37-39°). В случае необходимости переэкстрелируют из небольшого количества воды.

Дифурфуриладенацетон вместе с другими продуктами реакции остается в перегонной колбе. После охлаждения воду слить, а к смолистому остатку прилить 30 мл легкого бензина или петролейного эфира (вследствие легкой воспламеняемости растворителя работать с осторожностью!). К колбе прикладывают обратный холо-

дланнык и нагревает на водяной бане 15-20 минут. Образующийся экстракт сливают в стакан и охлаждают. Выпадают хорошо образованные кристаллы дабурифурилденацетона, их отделяют, высушивают и определяют выход и т.п. (60-61°).

2. Бензилиденацетофенон

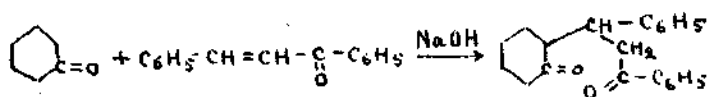


В толстостенном отакане емкостью 500 мл, помещенном в баню со льдом, растворяют 12 г едкого натра в 100 мл воды и 65 мл этилового спирта. При энергичном перемешивании к раствору прибавляют 26 г (0,22 моля) свежеперегнанного ацетофенона, а затем 23 г (0,24 моля) свежеперегнанного бензальдегида. Перемешивание продолжают в течение 1-3 часов, поддерживая температуру 20-30°; смесь оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой до нейтральной реакции фильтрата, затем 10-ю мл охлажденного до 0° этанола. Получают 44 г сырого бензилиденацетофенона, который перекристаллизовывают из спирта (на 1 г вещества берут 5 мл спирта) при температуре 50° (см. примечание 1). Выход продукта после перекристаллизации 38 г (84%) от теоретического). Чистый бензилиденацетофенон - светло-желтые кристаллы с т.пл. 56-57° (см. примечание 2).

Примечание: 1. Выше этой температуры продукт легко плавится и выделяется в виде масла.

2. Бензилиденацетофенон вызывает раздражение кожи, поэтому при работе с ним следует принимать меры предосторожности.

3. 1,3-Дифенил-3-(циклогексанон-2-ил)-1-пропанон

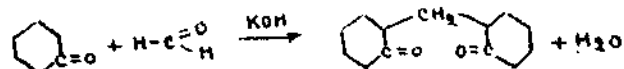


В трехгорлую колбу емкостью 1 литр, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капальной воронкой, помещают 117,6 г (1,2 моля) свежеперегнанного циклогексанона и 200 мл этанола. Полученный раствор нагревают до 40-50° и при перемешивании добавляют к нему 166 г (0,8 моля) бензилиденацетофенона (см. выше) и затем 80 мл 20%-ного спиртового раствора едкого натра. Смесь сильно разогревается и почти моментально загустевает. Ге-

акционную массу выдерживают при комнатной температуре около 12 часов.

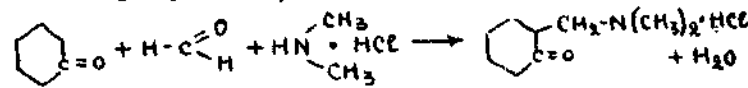
Кристаллический продукт отфильтровывают, промывают разбавленной (10%) уксусной кислотой (200 мл), спиртом (100 мл) и высушивают на воздухе. Перекристаллизовывают из смеси спирт-хлороформ 3:1 (на 100 мл смеси добавляю 1 мл ледяной уксусной кислоты). Выход 240 г (98% от теоретического). Бесцветные кристаллы с т.пл. 147-149°.

4. Метиленбис-(2,2 - циклогексанон)



20 г (0,66 моля) параформа и 460 г (485 мл, 5,5 моля) циклогексанона помещают в трехгорлую колбу емкостью 1 литр, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Смесь нагревают до 40°С и затем прибавляют раствор 2,2 г КОН в 20 мл метанола. После прибавления щелочи раствор темнеет. Температура самопроизвольно поднимается до 90°. Через 12 минут после прибавления щелочи реакционную смесь быстро охлаждают и нейтрализуют 20%-ным раствором HCl до pH 7. Раствор фильтруют и под уменьшенным давлением отгоняют спирт, воду и непрореагировавший циклогексанон. Остаток коричневого цвета перегоняют в вакууме (перегонку ведут медленно, собирая основную фракцию с т.кпл. 135-163°/1 мм. рт.ст.). Продукт представляет собой смесь двух изомеров дикетона (трео- и эритро-). Выход 46 г (35%).

5. Хлоргидрат 2 - N,N-диметиламинометилциклогексанона



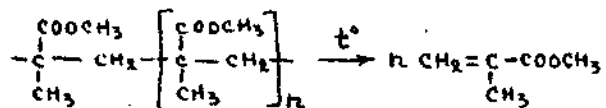
В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 29,4 г (0,3 моля) циклогексанона, 18 г (0,6 моля) параформа, 24,5 г (0,3 моля) солянокислого диметиламина, 250 мл этанола, 1 мл конц. соляной кислоты. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 5 часов. Затем этанол отгоняют при пониженном давлении. Выпавшие кристаллы хлоргидрата 2 - N,N-диметиламинометилциклогексанона отделяют на воронке Бюхнера и промывают сухим ацетоном тремя порциями по

30-40 мл (ацетон сушат безводным сульфатом кальция или безводным карбонатом натрия). Фильтрат упаривают и получают ещё небольшое количество основного продукта. Кристаллы объединяют и перекристаллизовывают из спирта. Выход 36,2 г (74% от теоретического), т.пл. 127-129°.

Продукт реакции представляет собой кристаллы кремового цвета, устойчивые при трении на воздухе.

6. Получение метилового эфира метакриловой кислоты

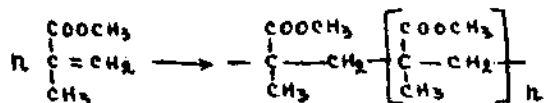
6.1. Деполимеризация полиметилметакрилата



Работать под тягой!

В круглодонную колбу помещают 40 г измельченного на мелкие кусочки полимера и засыпают 20 г прокаленного песка. Колбу соединяют с холодильником при помощи отводных трубочек и корковых пробок. Колбу прикрывают асбестовой тканью и нагревают на песчаной бане до 250-300°. Перегоняющийся при этой температуре жидкий мономер собирают в приемник через алоны, в колбочку. Приемник помещают в баню со снегом. Холодильник хорошо охлаждает. Полученный сырой продукт перегоняют из небольшой колбы в присутствии 0,5 г гидрохинона (замедлитель полимеризации) и собирают фракции, кипящую в пределах 95-105°. Это бесцветная жидкость с уд. в. 0,955 со своеобразным запахом, легко испаряется на воздухе. Пары метилметакрилата вредны для организма человека, поэтому работать с ним нужно с большими предосторожностями.

6.2. Полимеризация метилметакрилата



Работать под тягой!

Пробирку наполовину её объема заполняют метиловым эфиром метакриловой кислоты, прибавляют 0,05 г (крупицу) перекиси бензоила и нагревают на водяной бане при температуре 70-80° до превращения жидкости в твердую бесцветную массу полимера.

Литература

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов И.А. Начала органической химии. М., 1974, кн. I, с. 120-146.
2. Левина Р.Я., Скварченко В.Р., Вабаров Д.С. Практические работы по органической химии. М., 1978, вып. 5, с. 141-239.
3. Моррисон Р., Боид И. Органическая химия. М., 1974, с. 252-259, 587-617, 810-828.