

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. А. Филатова

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Ростов-на-Дону – Таганрог
Издательство Южного федерального университета
2020

УДК 547-3(075.8)

ББК 24.2я73

Ф51

*Печатается по решению кафедры органической химии
Южного федерального университета (протокол № 5 от 4 февраля 2020 г.)*

Рецензенты:

доцент кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального университета, кандидат химических наук *С. А. Бородин*;

доцент кафедры химии Донского государственного технического университета, кандидат химических наук *Л. М. Астахова*

Филатова, Е.А.

Ф51 Функционализация органических соединений: учебное пособие / Е. А. Филатова; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. – 167 с.

ISBN 978-5-9275-3498-2

Содержит полное и систематическое изложение материала, входящего в учебную программу курса по дисциплинам «методы синтеза органических соединений» и «синтез функциональных органических материалов», изучаемых студентами по направлениям подготовки 04.05.01 – «Фундаментальная и прикладная химия» и 04.04.01 – «Химия» Южного федерального университета. Пособие содержит 16 глав, в которых последовательно рассматриваются способы введения или замещения тех или иных функциональных групп в молекулах органических соединений. Выделяются преимущества и недостатки определенных методов, рассматривается выбор необходимых реагентов и условий реакции. Описываются способы построения циклических систем. В конце каждой темы содержатся упражнения для индивидуальных заданий.

Предназначено для студентов, которые обучаются по программам специалитета и магистратуры в области органической химии.

УДК 547-3(075.8)

ББК 24.2я73

ISBN 978-5-9275-3498-2

© Южный федеральный университет, 2020

© Филатова Е. А., 2020

© Оформление. Макет. Издательство

Южного федерального университета, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	10

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРАТНОЙ

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ. СИНТЕЗ АЛКЕНОВ ...18

1.1. Реакции гидрирования – дегидрирования	18
1.2. Гидроборирование алкенов и алкинов	24
1.3. β-Элиминирование	26
1.4. Реакция Чугаева	28
1.5. Декарбоксилирование янтарных кислот	29
1.6. Реакция Виттига	29
1.7. Реакция Хека	30
1.8. Восстановление аренов по Берчу	30
Задачи к главе 1	32

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ КРАТНОЙ

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ. СИНТЕЗ АЛКИНОВ ...34

2.1. Промышленные способы (карбидный метод и пиролиз метана)	34
2.2. Дегидрогалогенирование галогеналканов и галогеналкенов	34
2.3. Алкилирование алкинов	35
2.4. Реакция Бестманна-Охиры	36
2.5. Реакция Соногаширы	38
2.6. Окислительная димеризация ацетилена	39
2.7. Методы перемещения кратной связи в цепи	40
Задачи к главе 2	42

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ43

3.1. Прямое галогенирование алканов	43
3.2. Присоединение к кратным связям	44
3.3. Реакции нуклеофильного замещения	47
3.4. Реакция Боролина-Хундикера	49

3.5. Гидроборирование алкенов	49
3.6. Галогенирование аренов	49
Задачи к главе 3.....	51
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ СПИРТОВ.....	53
4.1. Гидратация алкенов.....	53
4.2. Гидролиз алкил- и аллилгалогенидов.....	53
4.3. Гидроксимеркурирование-демеркурирование алкенов.....	54
4.4. Гидроборирование алкенов	55
4.5. Реакции металлорганических соединений с карбонильными соединениями.....	56
4.6. Взаимодействие металлорганических соединений с оксиранами	56
4.7. Этилирование карбонильных соединений.....	57
4.8. Восстановление карбонильных соединений.....	58
4.9. Восстановление оксиранов.....	60
4.10. Диазотирование первичных алкиламинов	60
Задачи к главе 4.....	61
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ ГЛИКОЛЕЙ(1,2-ДИОЛОВ).....	62
5.1. Окисление алкенов	62
5.2. Гидратация эпоксидов.....	64
5.3. Пинаконовое восстановление.....	65
Задачи к главе 5.....	65
ГЛАВА 6. СИНТЕЗ ФЕНОЛОВ.....	67
6.1. Щелочное плавление солей сульфокислот	67
6.2. Гидролиз солей диазония.....	67
6.3. Замещение галогена в ароматических соединениях.....	67
6.4. Кумольный способ (промышленный метод)	69
Задачи к главе 6.....	69
ГЛАВА 7. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ	71
7.1. Синтез Вильямсона	71
7.2. Дегидратация спиртов.....	72
7.3. Метилирование спиртов диазометаном	73

7.4. Присоединение спиртов к алкенам	73
7.5. Оксимеркурирование-демеркурирование алкенов	73
7.6. Получение эпоксидов.....	74
Задачи к главе 7	75

ГЛАВА 8. СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

И КЕТОНОВ.....	77
8.1. Гидроформилирование алкенов.....	77
8.2. Окисление спиртов.....	77
8.3. Окислительное расщепление гликолей.....	79
8.4. Озонолиз алкенов	80
8.5. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот	81
8.6. Гидролиз гем-дигалогеналканов.....	81
8.7. Гидратация алкинов	82
8.8. Взаимодействие нитрилов с реактивом Гриньяра	82
8.9. Термическое разложение Са- и Ва-солей карбоновых кислот ...	82
8.10. Реакция Нефа	83
8.11. Дитиановый метод Кори-Зеебаха	84
8.12. Метод Лепуорта-Шторка.....	86
Задачи к главе 8	87

ГЛАВА 9. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

И КЕТОНОВ.....	88
9.1. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу.....	88
9.2. Реакция Гаттермана-Коха.....	88
9.3. Реакция Губена-Гёша.....	89
9.4. Формилирование по Вильсмайеру-Хааку.....	89
9.5. Реакция Реймера-Тимана.....	90
Задачи к главе 9	91

ГЛАВА 10. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

10.1. Синтезы с малоновым и ацетоуксусным эфирами	98
10.2. Сопряженное присоединение по Михаэлю	104
Задачи к главе 10	105

ГЛАВА 11. СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	107
11.1. Оксосинтез.....	107
11.2. Гидролиз производных карбоновых кислот	108
11.3. Реакции окисления	109
11.4. Карбоксилирование	111
11.5. Реакция Арндта-Эйстера.....	111
11.6. Галоформная реакция.....	112
11.7. Перегруппировка Фаворского	113
11.8. Взаимопревращения производных карбоновых кислот	114
Задачи к главе 11.....	119

ГЛАВА 12. СИНТЕЗ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ..... 120

12.1. Прямое нитрование алифатических и ароматических соединений	120
12.2. Реакции нуклеофильного замещения	121
12.3. Окисление аминов	123
Задачи к главе 12.....	124

ГЛАВА 13. СИНТЕЗ АЛКИЛАМИНОВ 126

13.1. Процесс Габера	126
13.2. Алкилирование аммиака по Гофману. Реакция Меншуткина.....	126
13.3. Синтез Габриэля	127
13.4. Восстановление азотсодержащих соединений.....	128
13.5. Реакции Эшвейлера-Кларка и Лейкарта-Валлаха.....	131
13.6. Гидролиз амидов.....	132
13.7. Расщепление амидов по Гофману, реакция Шмидта и Курциуса	132
13.8. Реакция Манниха.....	135
Задачи к главе 13.....	136

ГЛАВА 14. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ..... 138

14.1. Реакция Бухвальда-Хартвига	138
14.2. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду по типу присоединения-отщепления.....	139

14.3. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду по типу отщепления-присоединения	139
14.4. Анион-радикальный механизм нуклеофильного ароматического замещения	140
14.5. Нуклеофильное замещение водорода в аренах и гетаренах.....	141
Задачи к главе 14	145
ГЛАВА 15. СИНТЕЗ НИТРИЛОВ	147
Задачи к главе 15	150
ГЛАВА 16. ПОСТРОЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	152
16.1. Трехчленные циклы – производные циклопропана	153
16.2. Четырехчленные циклы – производные циклобутана	156
16.3. Методы построения пяти- и шестичленных циклов.....	158
Задачи к главе 16	165
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	166