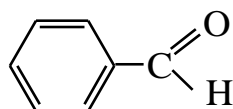


ЛЕКЦІЯ №24

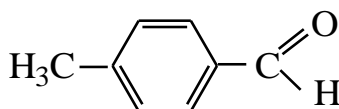
РОЗДІЛ 27. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ. ХІНОНИ

27.1 Ароматичні альдегіди та кетони

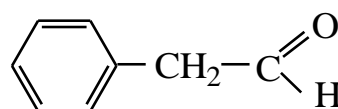
За номенклатурою IUPAC назви арилальдегідів утворюють із назви арилу (Ar) і суфіксів *-карбальдегід*, *-дикарбальдегід* і т. д. Наприклад:



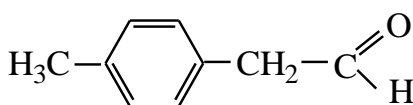
бензойний альдегід
бензенкарбальдегід



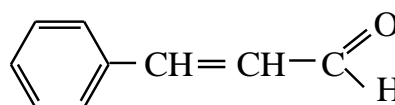
n-толуїловий альдегід
n-толілкарбальдегід



фенілоцтовий альдегід
фенілацетальдегід



n-толілоцтовий альдегід



коричний альдегід
цинамоновий альдегід

Збереглися також тривіальні назви:

бензальдегід

анісовий альдегід (показано *n*-ізомер)

C_6H_5CHO ,

n- $CH_3O-C_6H_4-CHO$.

Назви альдегідів, які відповідають тривіальним назвам багатосновних кислот, у яких карбоксильні групи замінені на альдегідні групи, отримують заміною закінчення *-ова кислота* на закінчення *-овий альдегід*, наприклад:

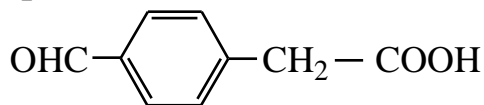
фталевий альдегід

ізофталевий альдегід

o- $C_6H_4(CHO)_2$,

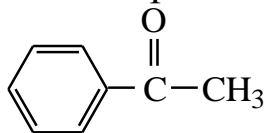
m- $C_6H_4(CHO)_2$.

Альдегідну групу позначають префіксом *форміл-*, якщо присутня старша група. Наприклад:

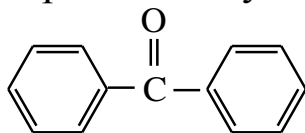


n-формілфенілоцтова кислота

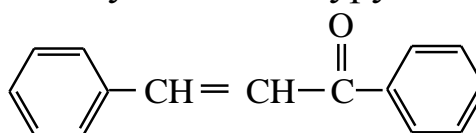
Для кетонів за номенклатурою IUPAC, у яких до ланцюга, що містить одну або кілька карбонільних груп, приєднано один чи більше ароматичних замісників, утворюють із назви ациклічного вуглеводню, до якої додають радикальну назву ароматичного замісника, а кетогрупу визначають суфіксом *-он*. Але застосовують її рідко. Частіше використовують раціональну й тривіальну номенклатуру:



фенілетанон



дифенілметанон



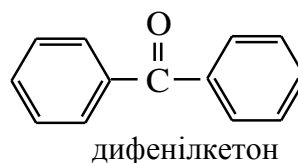
1,3-дифенілпропенон

Виняток: ацетофенон

бензофенон

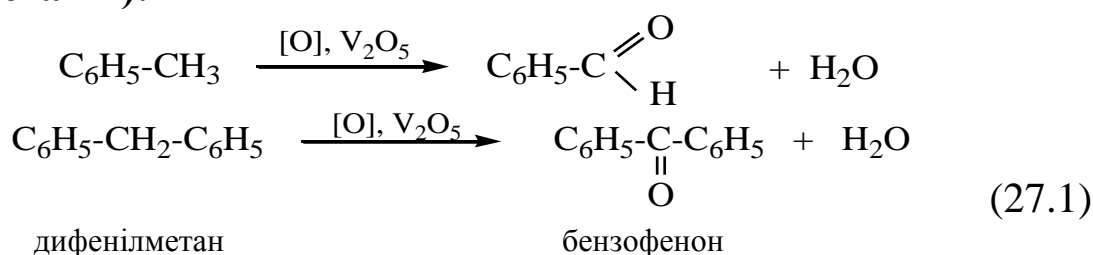
халкон

За радикально-функціональною номенклатурою назву кетонів R^1-CO-R^2 утворюють переліченням за алфавітом назв радикалів і суфікса *-кетон*:

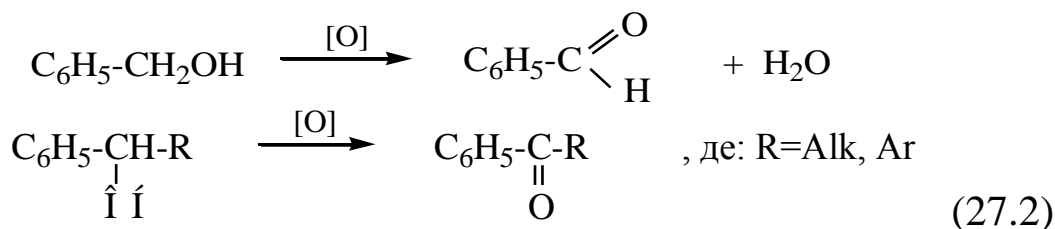


Методи одержання

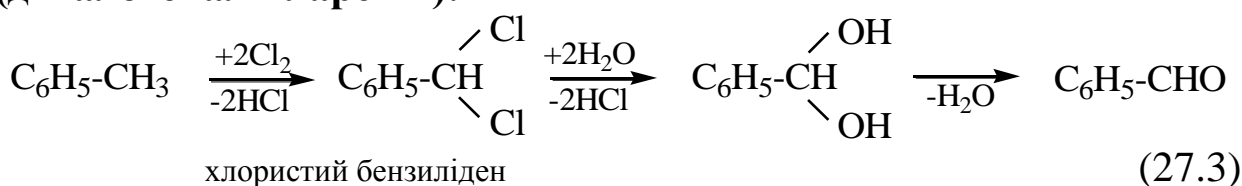
1. Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або діарилметанів):



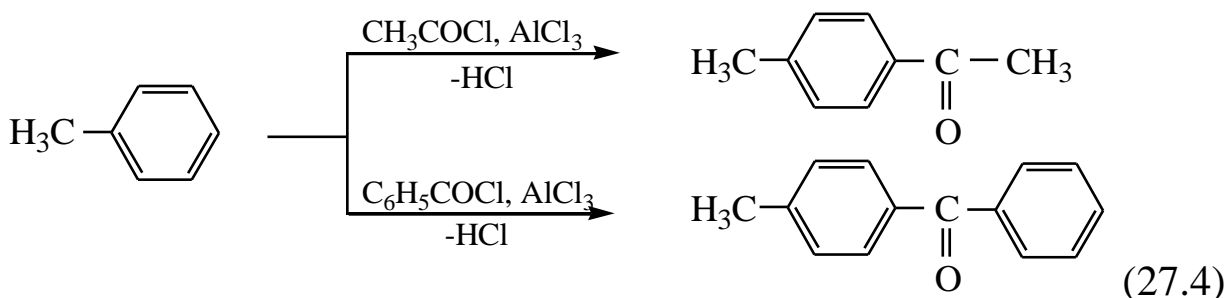
2. Окиснення ароматичних спиртів (арил- і діарилалкоголів):



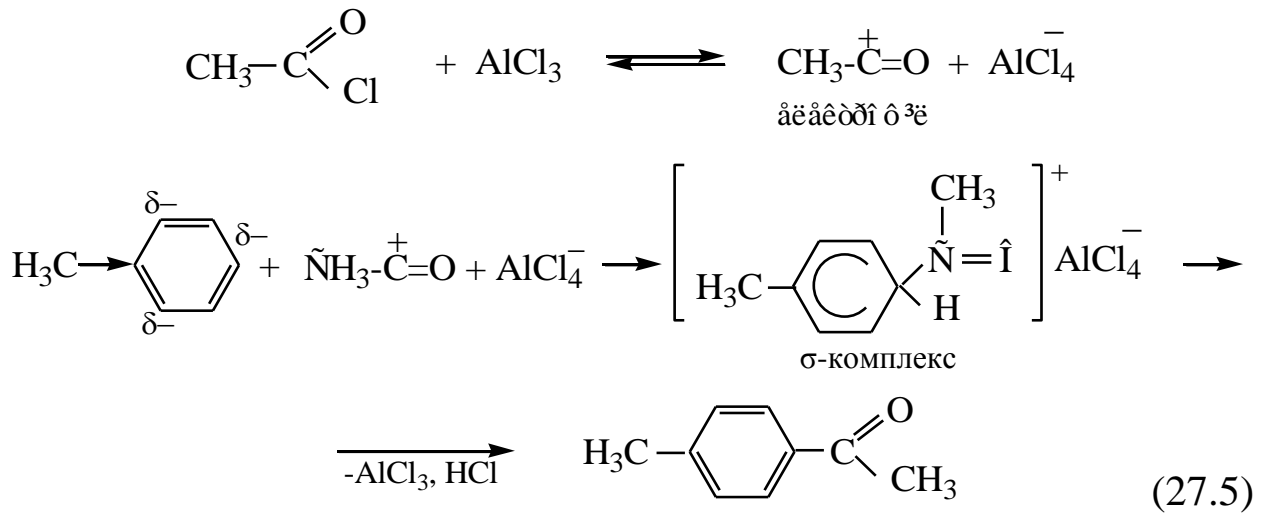
3. Гідроліз ароматичних гемінальних галогенпохідних (дигалогеналкіларенів):



4. Пряме введення карбонільної групи $>C=O$. У присутності кислот Льюїса арили реагують з ацилгалогенідами з утворенням кетонів (ацилювання за Фріделем–Крафтсом):

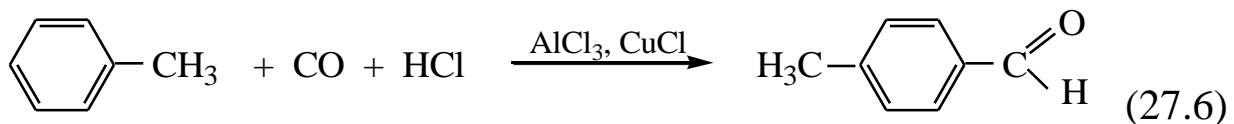


Замість ацилгалогенідів використовують також кислоти або їх ангідриди (**реакція Хеворта**). Для проведення реакції ацилювання кількість каталізатора перевищує стехіометричне співвідношення. Механізм:



Спорідненими ацилюванню за Фріделем–Крафтсом є реакції, у яких гідроген заміщується на альдегідну групу (*формілювання*).

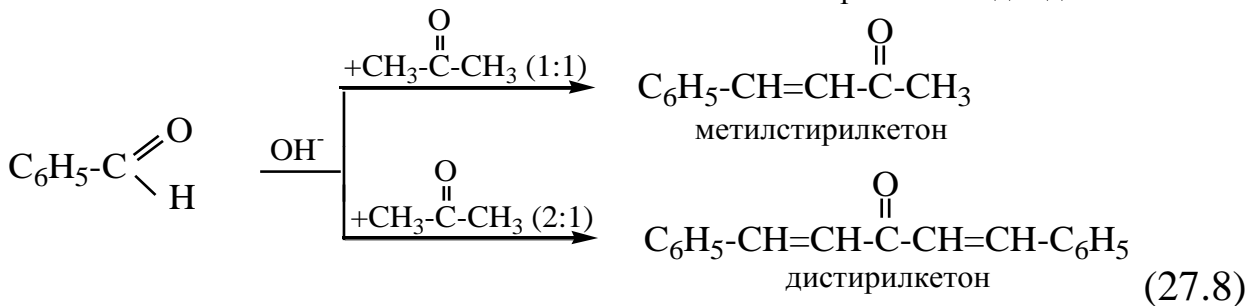
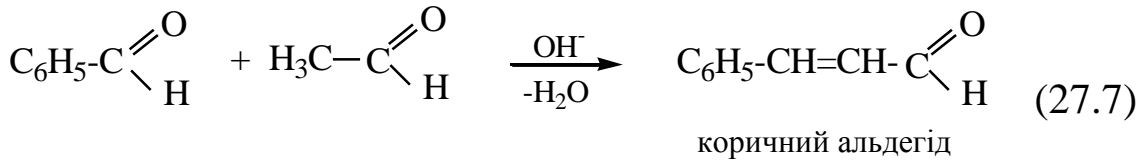
Арени також формілюють сумішшю карбон (II) оксиду й гідроген хлориду в присутності хлоридів алюмінію і купруму (I) (**реакція Гаттермана-Коха**). Реакція протікає за участю ацилієвого комплексу, а роль купрум (I) хлориду полягає в початковому утворенні комплексу із CO. Таким чином, отримуються альдегіди (у випадку формілхлориду) і кетони:



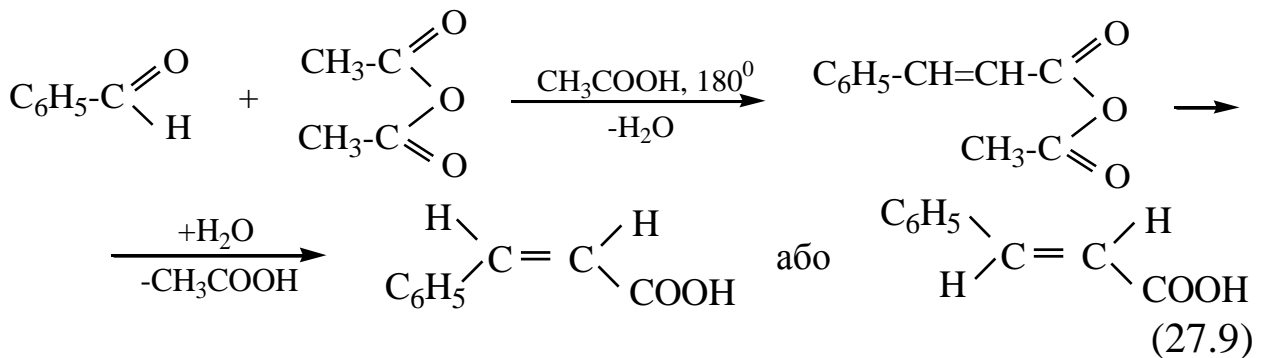
Фізичні й хімічні властивості

Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Вони легко вступають у реакції приєднання і заміщення (взаємодія з HCN, NaHSO₃, NH₂-NH₂, NH₃, NH₂OH, NH₂-NH-C₆H₅, реактивами Гриньяра, відновлення). Проте мають і специфічні особливості.

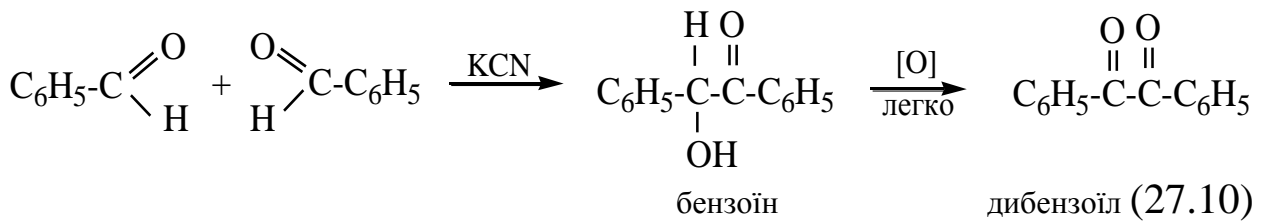
1. Аренкарбальдегіди й діарилкетони не вступають в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи відсутні атоми гідрогену. Проте з карбонільними аліфатичними сполуками реагують (**конденсація Кляйзена**):



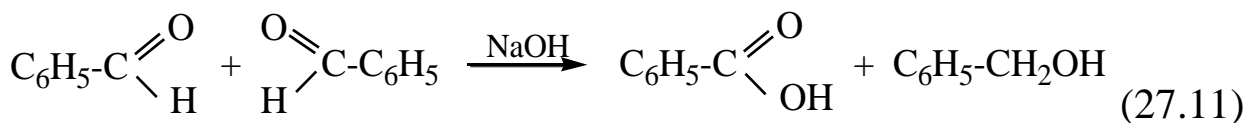
2. Реакція У. Пекіна (1869 р.):



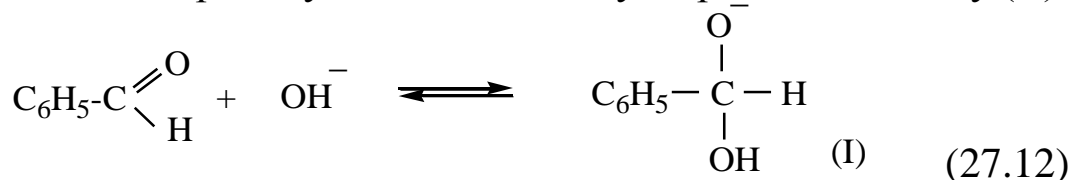
3. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.):

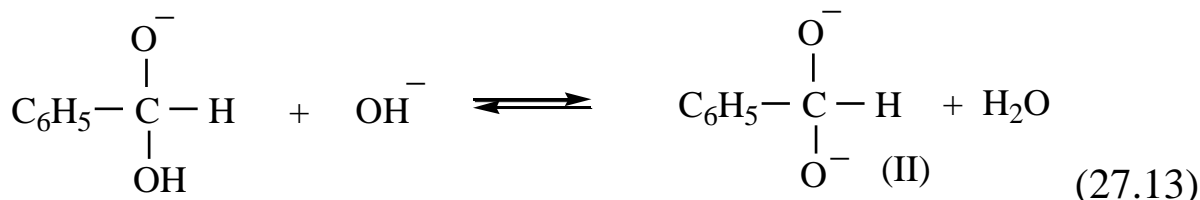


4. Реакція С. Канніцаро (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переміщення):

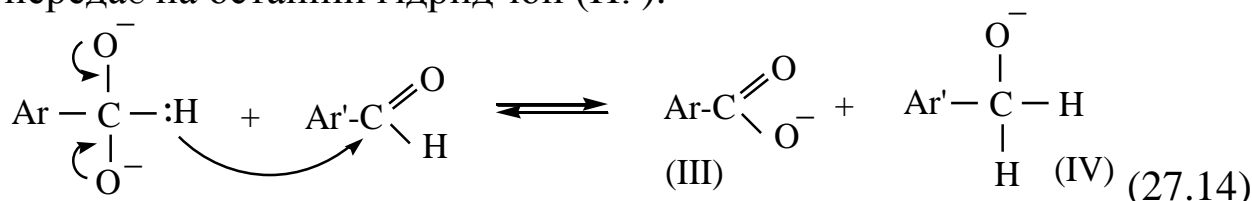


Імовірний механізм цієї реакції полягає в утворенні первинного іона (I), який потім приєднує ще один OH^- з утворенням діаніону (II):

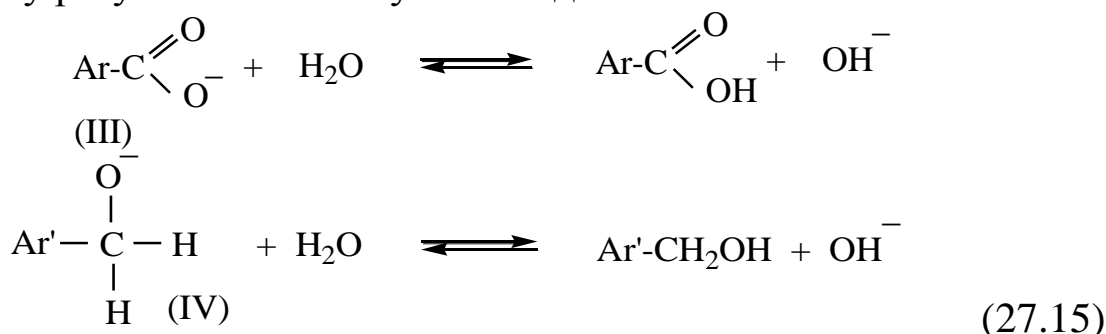




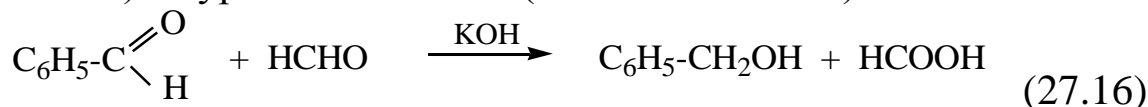
Арилметилдіолят-іон (II) за взаємодії з молекулою альдегіду передає на останній гідрид-іон (H⁻):



Утворені іони кислоти (III) і спирту (IV) взаємодіють у кінцевому результаті з молекулами води:

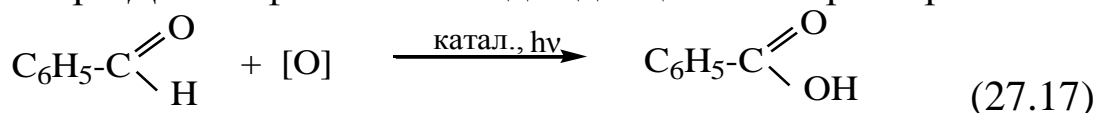


У випадку змішаної реакції Канніццаро (ароматичний альдегід і формальдегід), утворюються відповідно ароматичні спирти (повне відновлення) і мурашина кислота (повне окиснення):

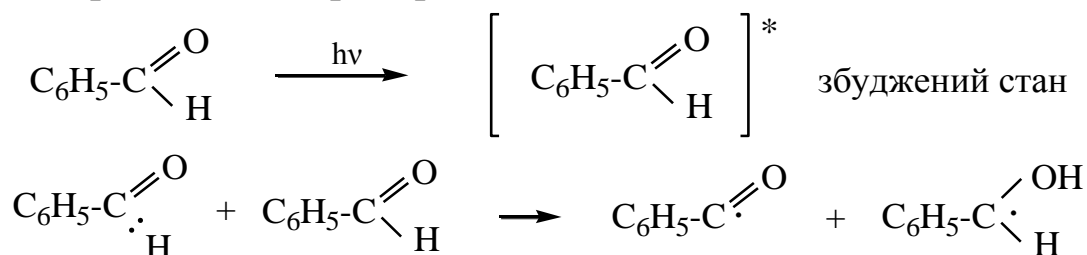


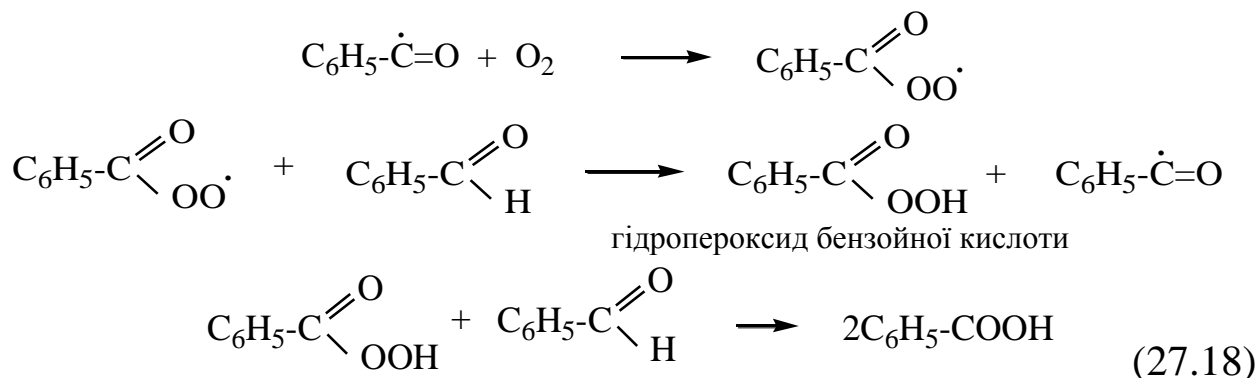
5. При взаємодії аренкарбальдегідів з первинними амінами утворюються *азометини* або *основи Шиффа* – розділ 8.

6. Реакція окиснення. Аренкарбальдегіди легко окиснюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не є характерним:

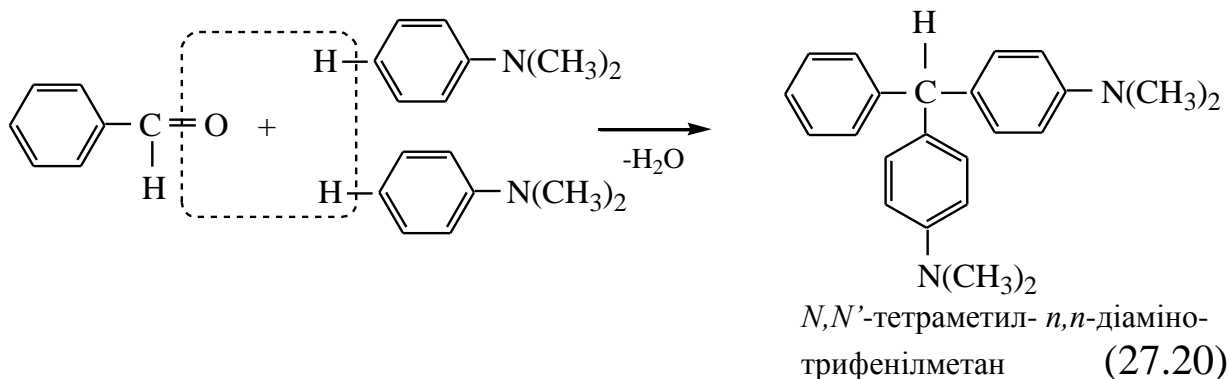
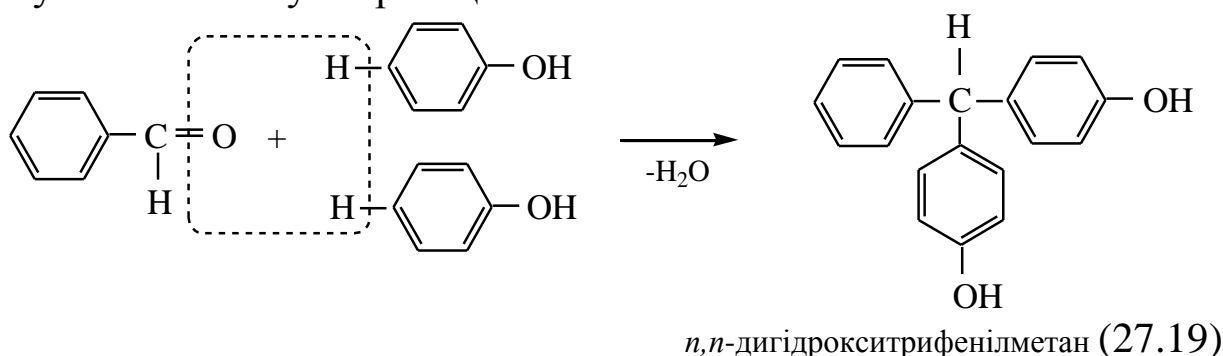


Процес окиснення протікає за радикальним механізмом з утворенням проміжних гідропероксидів:

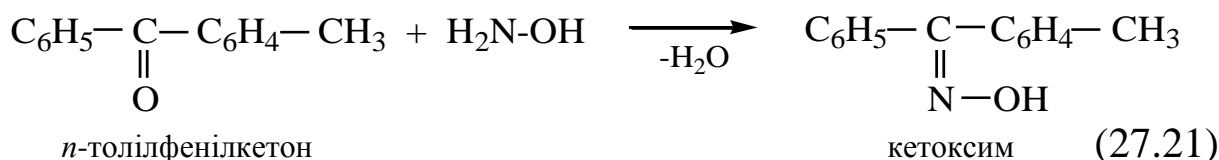




7. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами й ароматичними амінами. Арени, що мають рухливий атом гідрогену, вступають в наступні реакції:

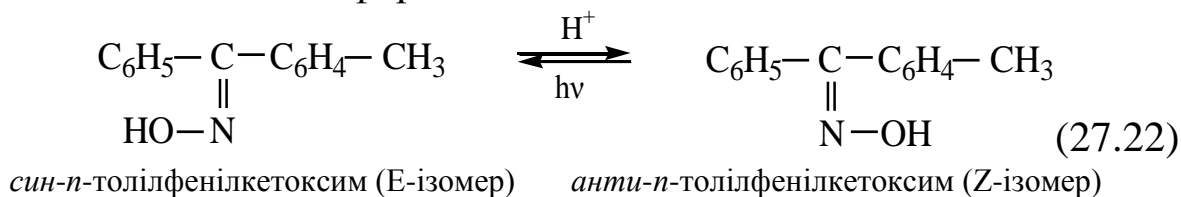


8. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.). Аренкарбальдегіди аренкетони за взаємодії з гідроксиламіном утворюють *оксими*:

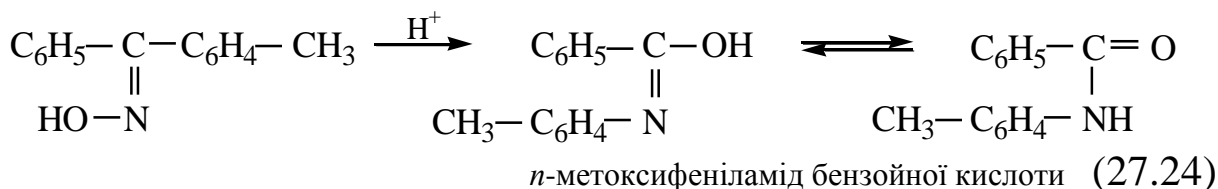
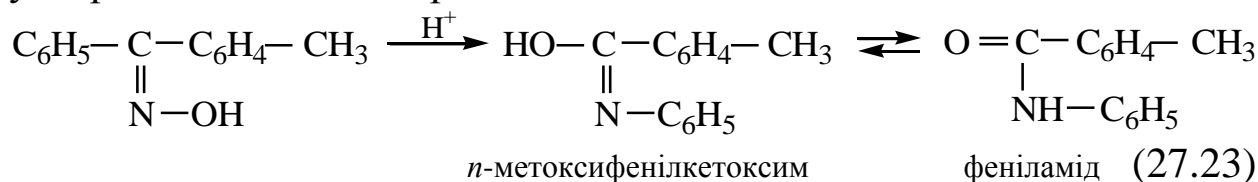


Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів: *син*- і *анти*-. *син*-Формою прийнято вважати ізомер, який містить менший радикал у *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E*-номенклатуру (частина 1, розділ 3). *Z*-конфігурація відповідає *цис*-положенню

старших груп, Е-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма:



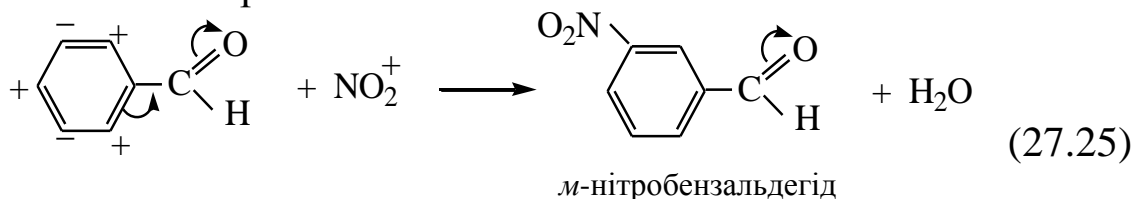
У присутності кислот протікає своєрідне перегрупування кетоксимів в аміді карбонових кислот. При цьому з кетоксиму утворюються два ізомерних аміді:



Перегрупування Бекмана в промисловості використовують у процесі отримання капролактаму (розділ 2).

9. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

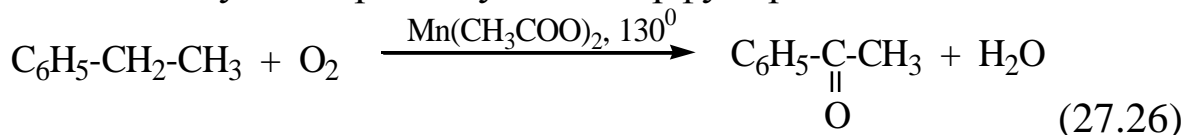
Карбонільна група проявляє електроноакцепторні властивості (замісник II роду), унаслідок чого π -електронна густина в *о*- і *п*-положеннях зменшується. Під час дії електрофільних реагентів новий замісник направляє в *м*-положення:



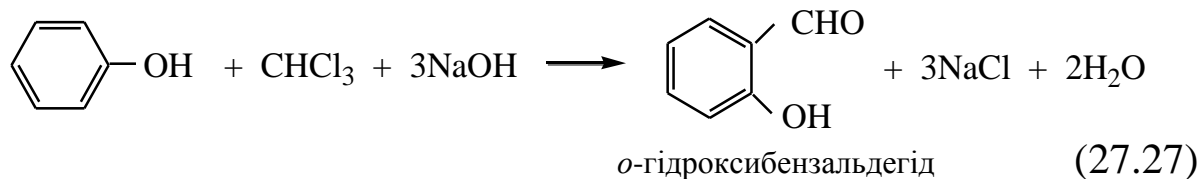
Окремі представники

Бензальдегід отримують у промисловості окисненням толуєну або гідролізом хлористого бензилідену. Використовують у виробництві барвників, ароматичних речовин.

Ацетофенон одержують ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену. Використовують в парфумерії:

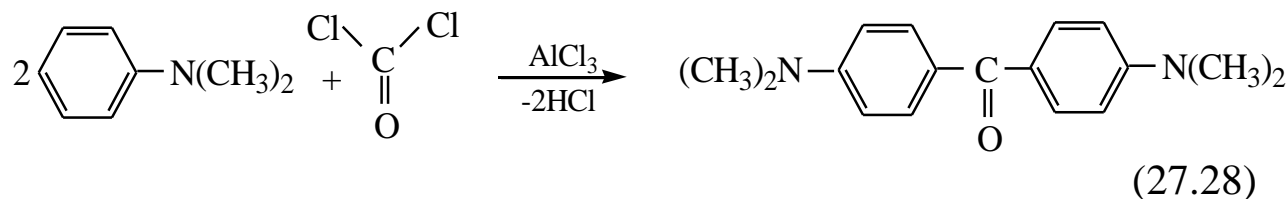


Саліциловий альдегід одержують реакцією Тімана–Реймера:



Саліциловий альдегід отримують із фенолу й хлороформу. Застосовують в аналітичній хімії, в органічному синтезі – для отримання саліцилової кислоти.

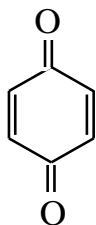
Кетон Міхлера (*n,n'*-*N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном *N,N*-диметиланіліну:



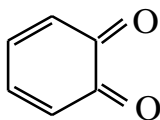
Використовують у виробництві арилметанових барвників.

27.2 Хінони

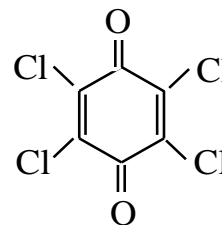
Хінони являють собою циклічні карбонільні сполуки, які не мають ароматичного характеру, але які легко отримують з ароматичних сполук. Хінони мають будову ненасичених циклічних дикетонів:



n-бензохінон (*n*-хінон)



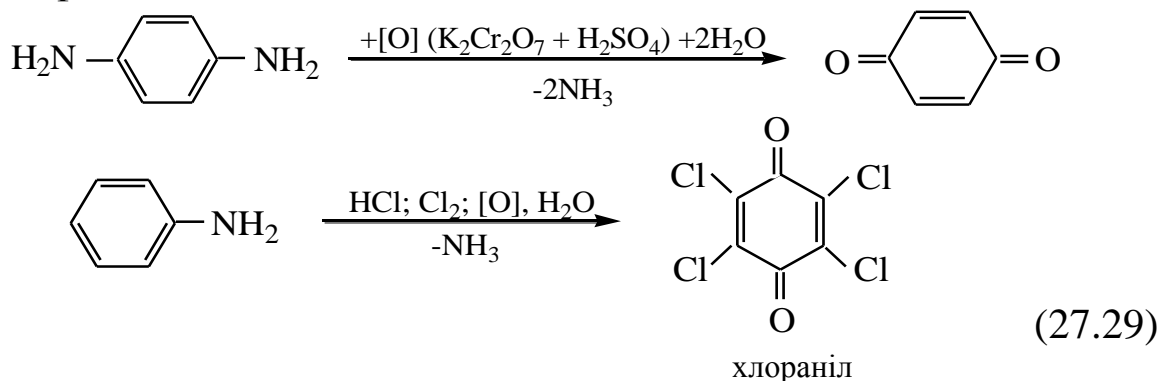
o-бензохінон (*o*-хінон)



тетрахлор-1,4-бензохінон (хлораніл)

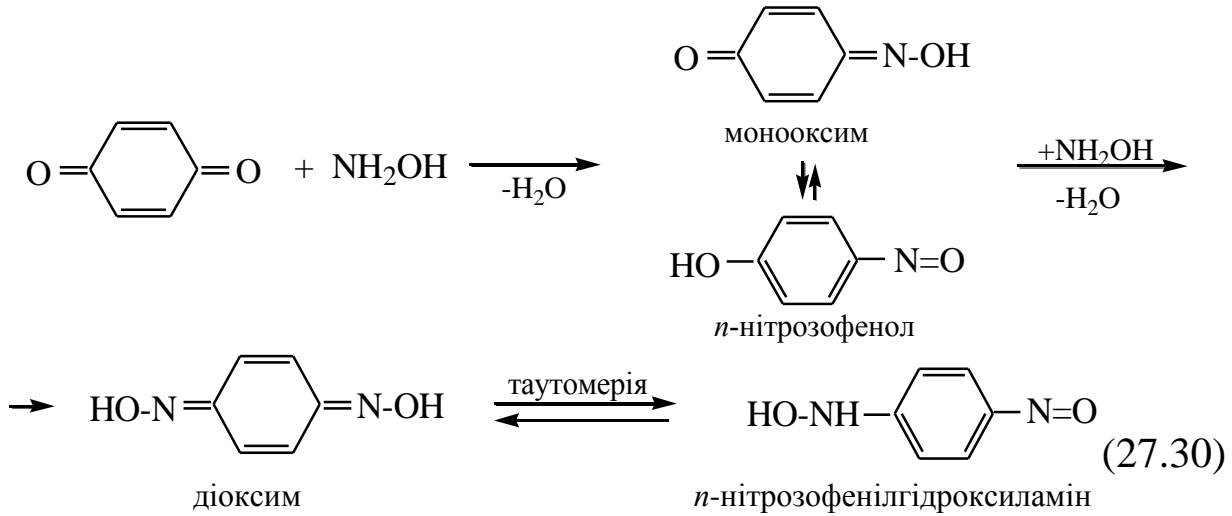
Хінони поділяються залежно від кількості циклів у молекулі. У цьому розділі будуть розглянуті хінони з одним циклом.

Отримують хінони окисненням двохатомних фенолів, арилами-нів або фенілендіамінів:

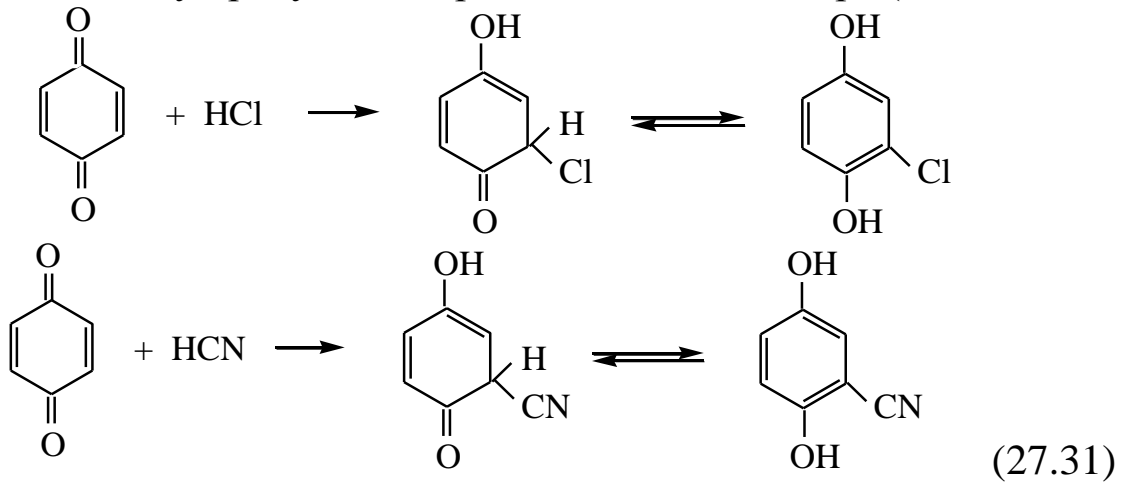


Хімічні властивості

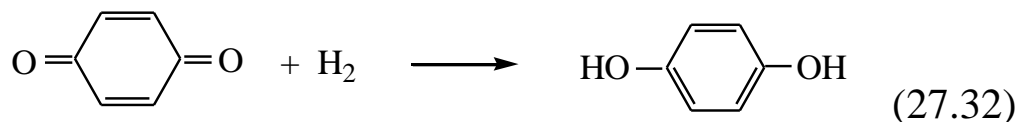
1. Для гідрохінонів характерні реакції кетонів:



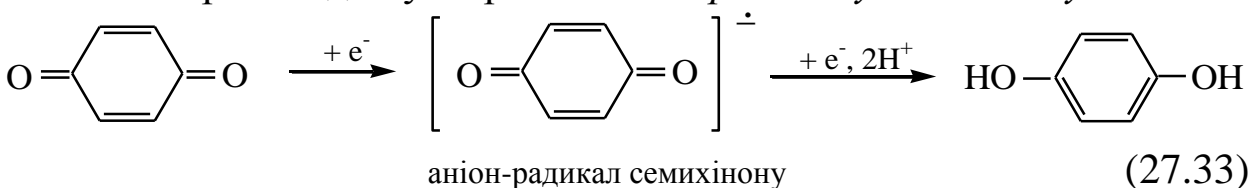
2. **Взаємодія з нуклеофільними реагентами.** Хінони мають електроноакцепторний характер (окисники), завдяки наявності карбонільних груп, і їх властивості відрізняються від властивостей бензенового ядра. Їх реакції з нуклеофілами HCl, HCN, ROH, ArNH₂, RSH протікають у присутності протонного каталізатора (H⁺):



3. **Відновлення хінонів:**

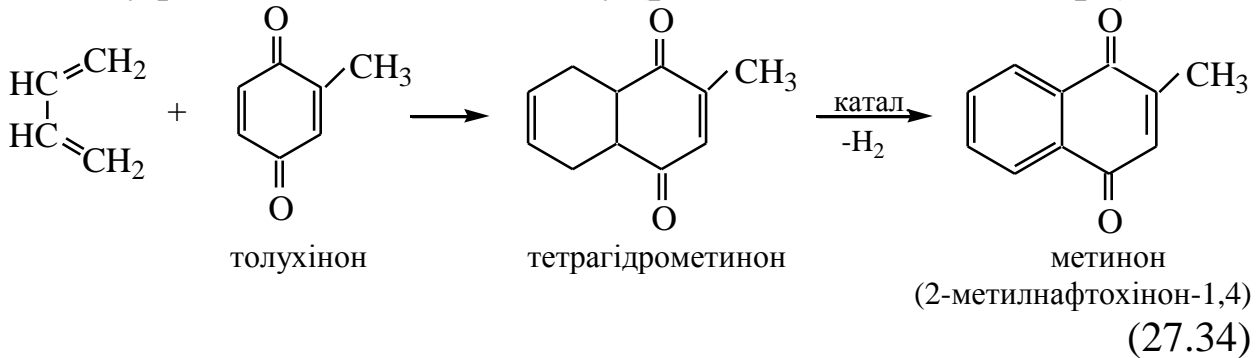


Реакція відновлення протікає швидко й кількісно під час електролізу водних розчинів на катоді або під дією сильного відновника через стадію утворення *аніон-радикалу семихінону*:

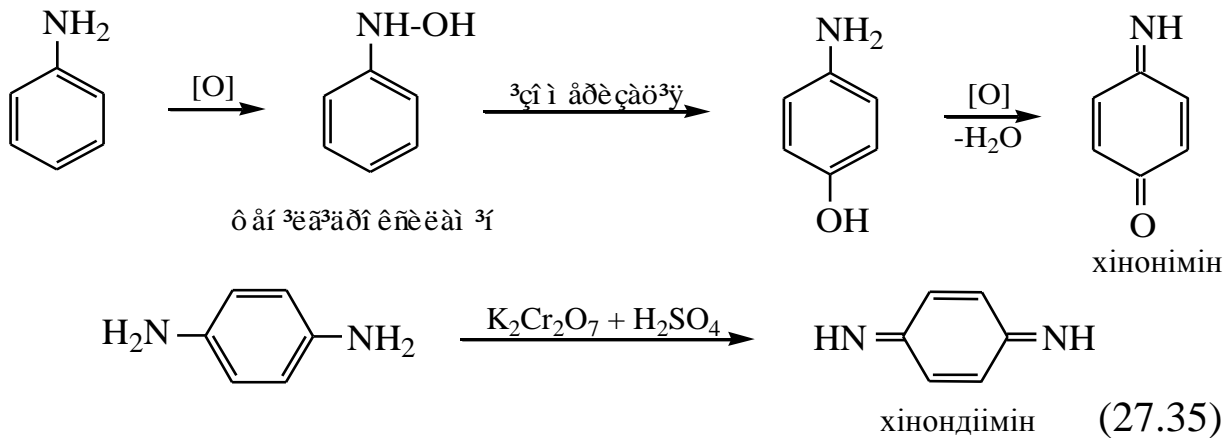


4. Утворення комплексів з переносом заряду (КПЗ) (розділ 6).

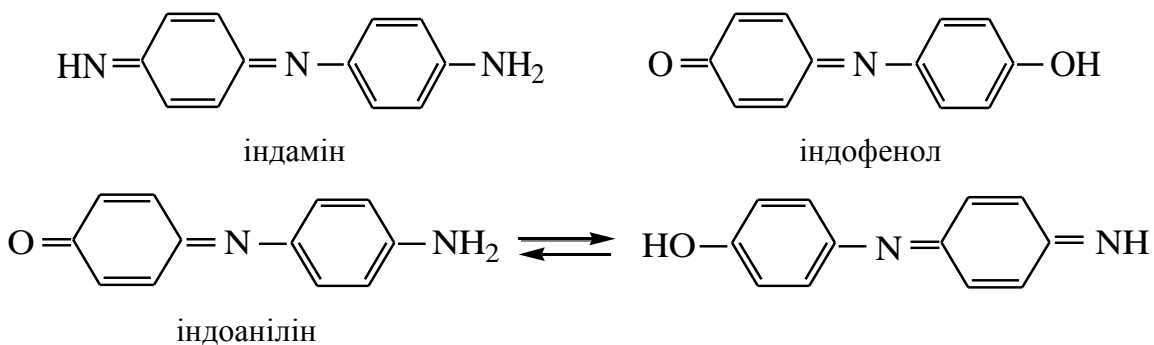
5. Реакції дієнового синтезу. Хінони є дієнофілами й вступають у реакції дієнового синтезу (**реакція Дільса–Альдера**):



Окисненням ароматичних амінів і діамінів отримують відповідно хінонімін і хінондіїмін:

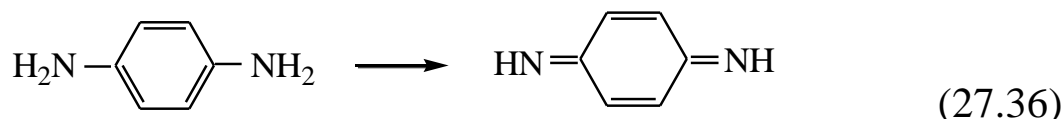


Хінонімін слабо забарвлений у сіро-жовтий колір, хінондіїмін безбарвний. Обидві ці речовини нестійкі й не є барвниками. Під час заміщення гідрогену іміногрупи в хіноніміні або хінондіїміні на залишки аніліну чи фенолу (або їх заміщених) утворюються індаміни, індофеноли й індоаніліни, забарвлені в інтенсивні сині або зелені кольори та володіють спорідненістю до текстильних волокон. Похідні *n*-хіноніміну або *n*-хінондіїміну є хіноніміновими барвниками:

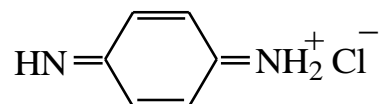


Індаміни, індоаніліни й індофеноли одержують одним з таких способів.

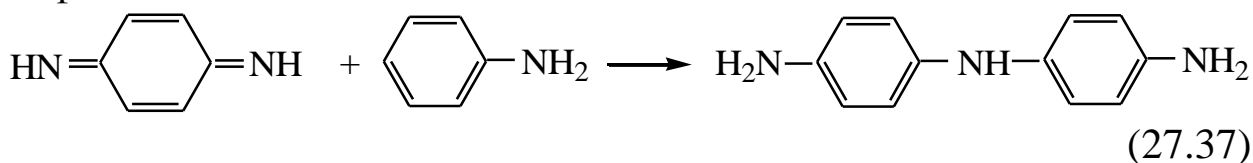
1. Окиснення суміші 1 моль *n*-фенілендіаміну, який містить хоч би одну первинну аміногрупу, з 1 моль ароматичного аміну або гідроксисполуки, що має незайняте *para*-положення. Реакція протікає в декілька стадій. Так, за сумісного окиснення *n*-фенілендіаміну й аніліну спочатку *n*-фенілендіамін окиснюється до хінондііміну:



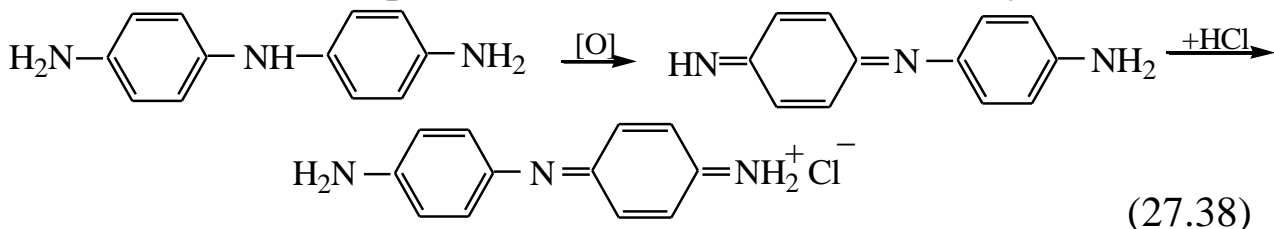
Окиснення проводять у кислому середовищі, тому хінондіімін утворює сіль:



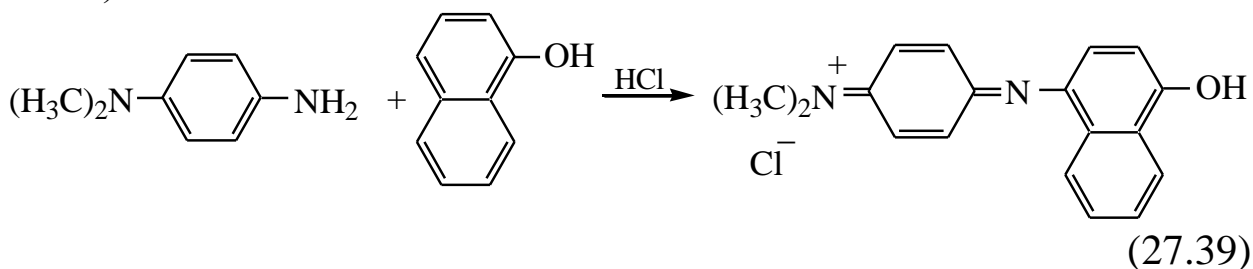
Діімін приєднує молекулу аніліну, утворюючи *n,n'*-діамінодифеніламін:



n,n'-Діамінодифеніламін окиснюється до індаміну:

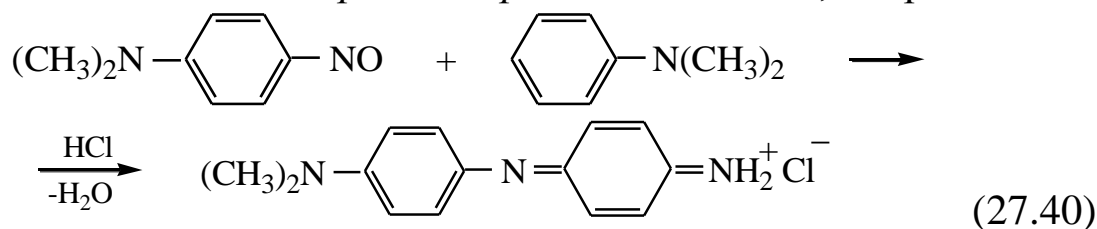


Коли замість аміну взяти оксисполуку, у якої в *para*-положенні є гідроген, то утворюється відповідний індоанілін. Наприклад, за окиснення суміші *n*-амінодиметиланіліну й α -нафтолу утворюється індоанілін, що застосовувався раніше як барвник (α -нафтоловий синій):



Під час окиснення суміші *n*-амінофенолу й фенолу утворюється індофенол.

2. Конденсація нітрозосполуки з амінами або фенолами, що володіють незаміщеним *para*- або *орто*-положенням, наприклад:

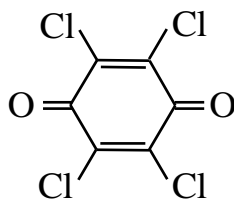


Якщо в цій реакції замість третинного аміну взяти відповідну оксисполуку, наприклад α -нафтол, можна отримати індоанілін. Індофенол утворюється під час конденсації нітрозифенолу з фенолом.

Індоаміни, індофеноли й індоаніліни нині майже не застосовують як барвники, оскільки вони нестійкі, особливо до дії кислот. Деякі із цих речовин використовують як індикатори.

27.3 Окремі представники

Способи одержання, властивості та використання тетрахлорбензохінону

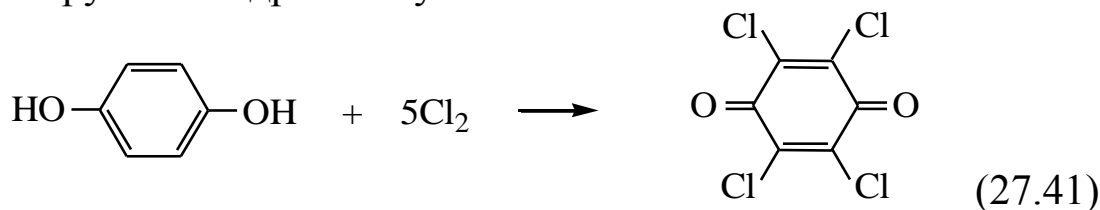


Тетрахлорбензохінон (хлораніл) являє собою кристалічний порошок золотисто-жовтого кольору; т. пл. $+294-295^\circ\text{C}$. Молекулярна маса 245,89.

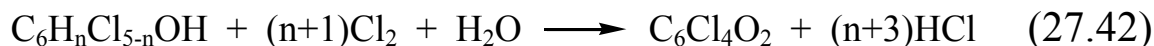
Хлораніл входить до складу композицій для виготовлення гальмових накладок в автомобільній промисловості. Застосовується він також як каталізатор у виробництві спецкаучуків. У невеликих кількостях використовується як сировина в промисловості анілінових барвників.

Способи одержання хлоранілу

1. Хлорування гідрохінону:



2. Хлорування поліхлорпохідних фенолу в середовищі сірчаної кислоти:



Лабораторний метод одержання хлоранілу

У лабораторії синтез хлоранілу здійснюють хлоруванням фенолу за реакцією (5.7).

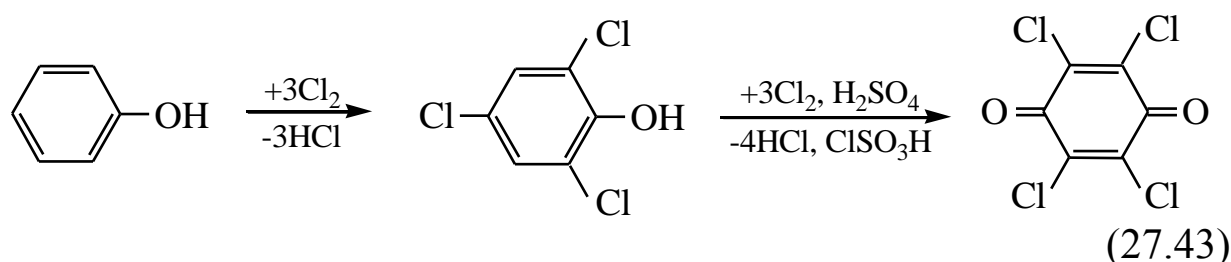
У чотиригорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену мішалкою, термометром, зворотним холодильником, крапельною воронкою і сифоном для підведення хлору, завантажують 35 мл фенолу. Установлюють колбу на масляну баню, приєднують зворотний холодильник і потім систему для вловлювання хлористого водню та непрореагованого хлору послідовним промиванням газів водою і розчином лугу. Підігрівають вміст колби до 60–70°C, включають мішалку й починають подачу хлору зі швидкістю 0,2 г/хв.

Хлорування проводять протягом 7–8 год. Не припиняючи подачі хлору й перемішування, у колбу з крапельної лійки додають 350 мл сірчаної кислоти ($\rho=1840 \text{ кг/м}^3$) і 50 мл хлорсульфонової кислоти. Підігрівають суміш до 100–110°C і продовжують хлорування при тій самій швидкості подачі хлору ще 7–8 год.

Після закінчення хлорування, не виключаючи мішалки, охолоджують реакційну суміш впродовж 2–3 год. до кімнатної температури й фільтрують пульпу, що утворилася, на вакуум-фільтрі, використовуючи як фільтруючий матеріал склотканину. Кислі кристали хлоранілу обережно промивають на фільтрі водою до залишкової кислотності продукту не більше 0,1%. Промитий хлораніл висушують до постійної маси в сушильній шафі при 70–80°C. Вихід хлоранілу з температурою плавлення не менше 290°C дорівнює 80–85 г.

Промислові способи виробництва хлоранілу

У промисловості хлораніл одержують хлоруванням фенолу до трихлорфенолу з наступним його хлоруванням у середовищі суміші сірчаної і хлорсульфонової кислот:



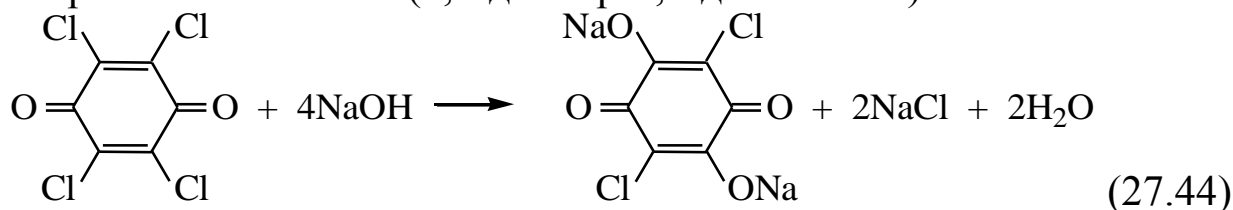
Процес складається з трьох основних стадій:

- 1) періодичне хлорування фенолу й поліхлорфенолів;
- 2) виділення хлоранілу з продуктів хлорування;
- 3) нейтралізація кислих відхідних газів.

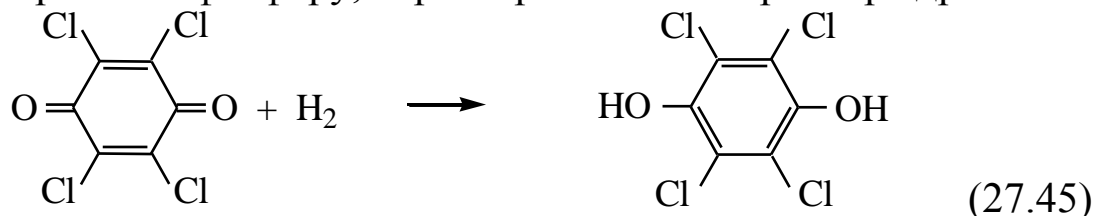
У технічному продукті хлоранілі є незначні домішки трихлорбензохінону й поліхлорпохідних фенолу.

Хімічні властивості хлоранілу

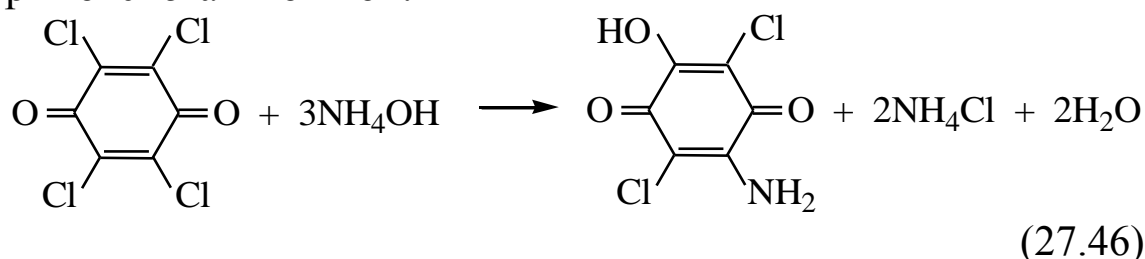
1. *Гідроліз.* У розведених розчинах лугів перетворюється в солі хлоранілової кислоти (3,6-дихлор-2,5-діоксіхінон):



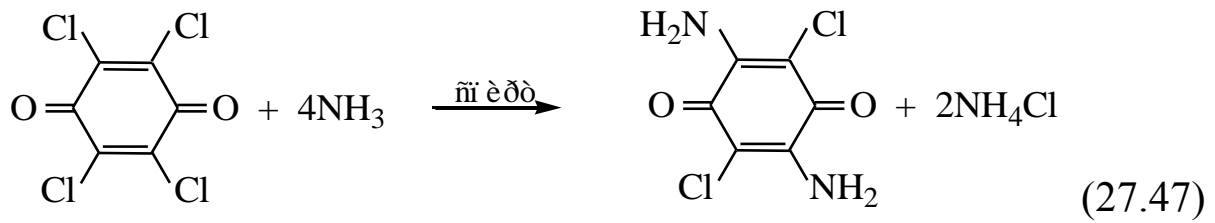
2. *Відновлення.* При впливі відновників, наприклад йодистого водню і червоного фосфору, перетворюється в тетрахлоргідрохінон:



3. *Амінування.* У водному розчині аміаку перетворюється в 3,6-дихлор-2-оксі-5-амінохінон:



При дії спиртового розчину аміаку утворюється 3,6-дихлор-2,5-діамінохінон:



***n*-Бензохінон** отримують окисненням аніліну. Використовують в органічному синтезі для отримання гідрохінону.

