

*Муксумова З.С.*

**КЕТОНЫ И ПРАВИЛА ПОПОВА-ВАГНЕРА**

*Z.S. Muksumova*

**KETONES AND POPOV-VAGNER RULES**

УДК: 547.28 + 547 (075)

*А.Н. Попов сформулировал, а Е.Е. Вагнер уточнил правила окисления кетонов.*

*Автор дал интерпретацию правилам Попова-Вагнера, исходя из величины степени окисления углерода.*

*A.N. Popov developed ketone oxidation rules, and E.E. Wagner made Popov's rules more precise.*

*The author interpreted Popov-Wagner rules based upon the carbon oxidation degree.*

Наиболее важные исследования А.Н.Попова посвящены закономерностям окисления органических веществ и изложены в его магистерской [1] и докторской [2] диссертациях в серии статей и в сборнике работ химической лаборатории Варшавского университета.

Было исследовано действие хромовой смеси на метилэтилкетон и сделано первое обобщение: при окислении кетонов разрыв углеродной цепи происходит возле карбонильной группы, которая остаётся у короткого радикала. Аналогичная мысль проскальзывала и в работах А.М. Бутлерова и В.В. Марковникова, но не была высказана в обобщенной форме.

Расширяя область исследуемых продуктов А.Н.Попов вывел ещё ряд правил поведения веществ при окислении [3]. Он показал, что:

а) при окислении жирноароматических кетонов  $C_6H_5-CO-R$  карбонил остаётся при фениле и образуется бензойная кислота;

б) если радикалы кетона содержат одинаковое число углеродных атомов, но различаются строением, то разрыв молекулы идёт там, где к карбонилу примыкает менее гидрогенизированный углерод;

в) радикалы нормального строения более устойчивы к окислению;

г) у кетонов строения  $C_6H_5-CH_2-CO-R$  разрыв цепи идёт так, что карбонил остаётся у чисто жирного ряда;

д) чисто ароматические кетоны стойки к окислению.

Правило окисления кетонов, сформулированное А.Н.Поповым, было уточнено в трудах Е.Е.Вагнера, который возглавил кафедру Варшавского университета в 1886 году. А.Н.Попов считал, что окисление всегда идёт в одном направлении. Е.Е.Вагнер же показал, что то направление, которое А.Н.Попов считал единственным, является главным направлением окисления. Следует учитывать не только строение и прочность исходных и промежуточных веществ, но и природу окислителя, условия окисления. Академик А.Е. Арбузов предложил называть правило окисления кетонов «правилом Попова-Вагнера» [4].

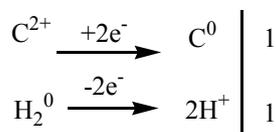
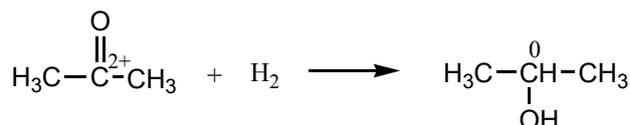
Далее рассмотрены свойства кетонов

Общая формула предельных кетонов  $C_nH_{2n}O$ . Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде, с довольно приятным запахом.

Кетоны отличаются большой реакционной способностью. Большинство реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы:

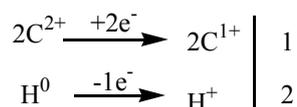
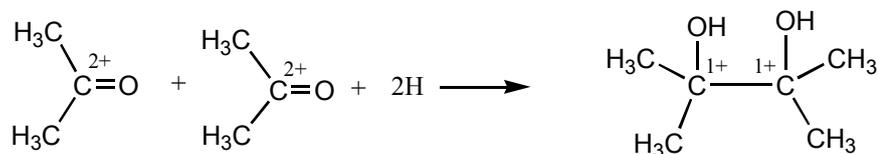
**А) Гидрирование**

1) Присоединение водорода происходит в присутствии катализаторов гидрирования (Ni, Co, Cu, Pt, Pd и др). При этом образуются вторичные спирты.



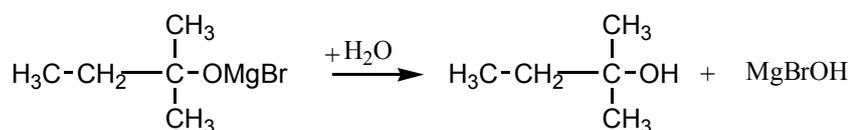
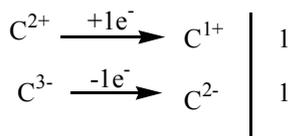
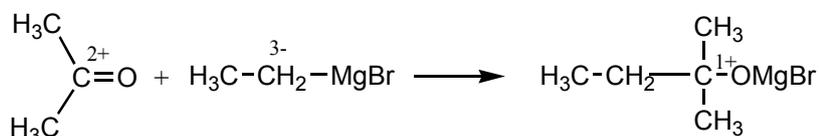
В последнее время в качестве восстанавливающего агента часто применяют литийалюминийгидрид  $LiAlH_4$ .

2) При восстановлении водородом в момент выделения(с помощью щёлочных металлов или амальгамированного магния) образуются наряду с соответствующими спиртами также гликоли:

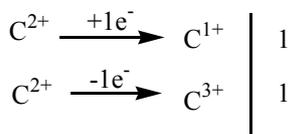
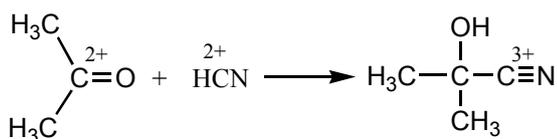


Б) Реакции нуклеофильного присоединения

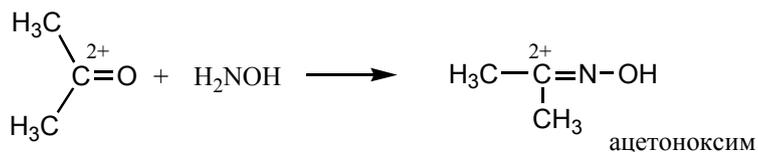
1) Присоединение магнийгалогеналкилов



2) Присоединение синильной кислоты

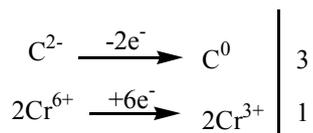
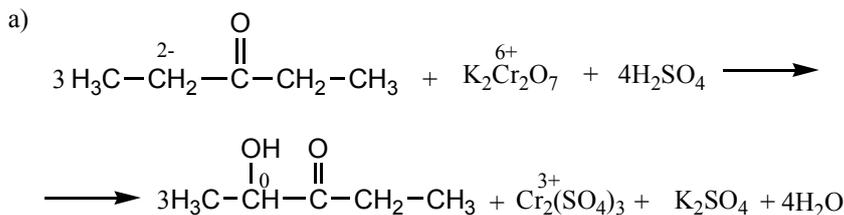


3) Взаимодействие с гидроксиламином

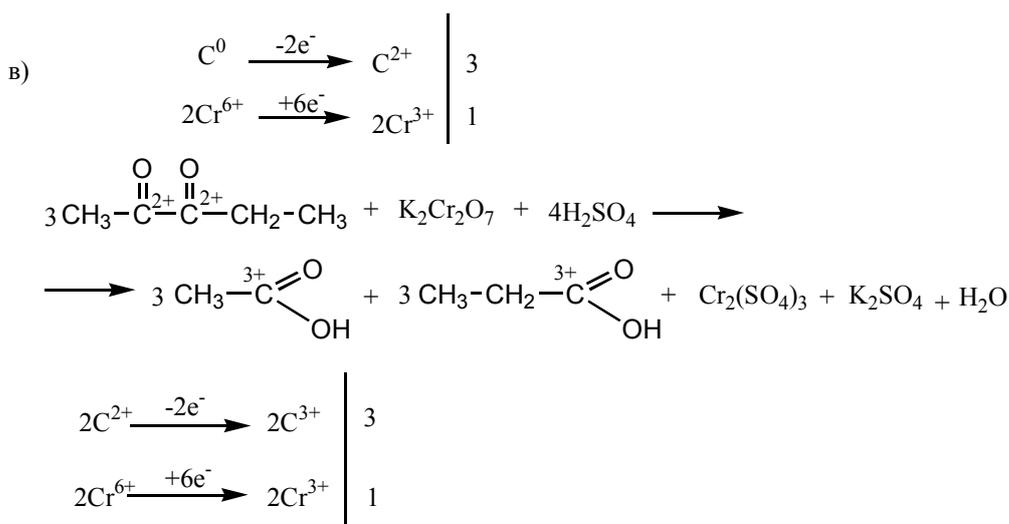
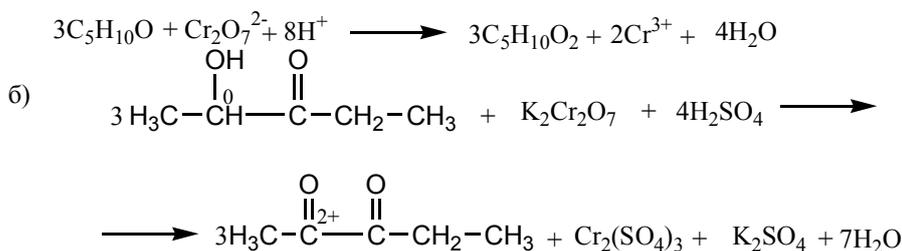
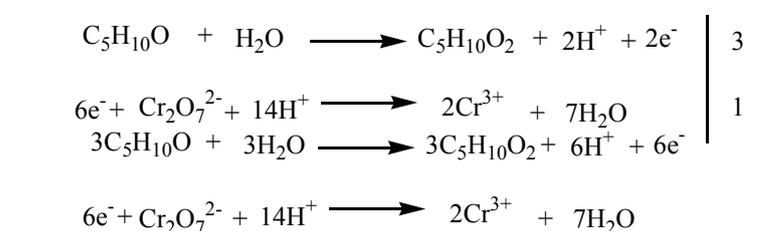


4) Реакции окисления

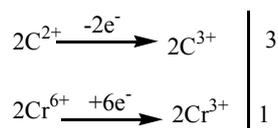
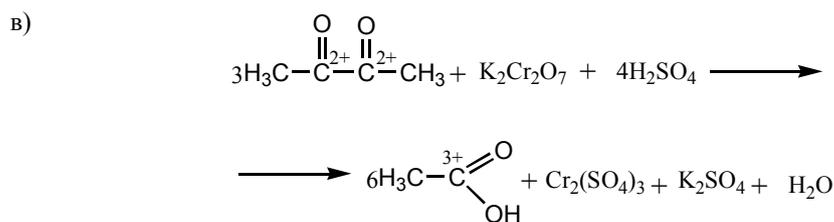
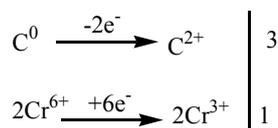
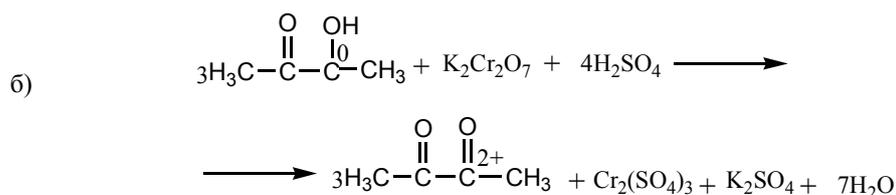
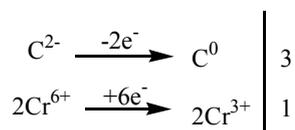
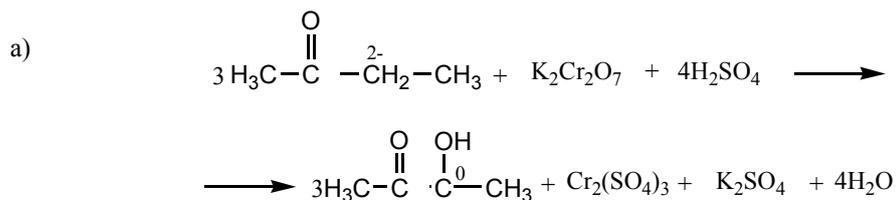
А. Действие окислителя (например, хромовой смеси) направляется на один из соседних с карбонилем углеродных атомов с образованием сперва оксикетона (спирто-кетона), а затем дикетона. Потом происходит разрыв углеродной цепи.



Уравнение методом полуреакций:



В. В случае смешанного кетона главное направление реакции – окисление соседнего с карбонилем *наименее гидrogenизированного атома углерода*:

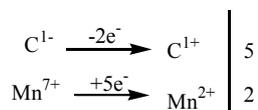
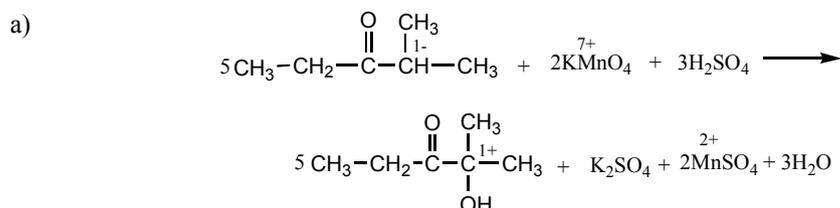


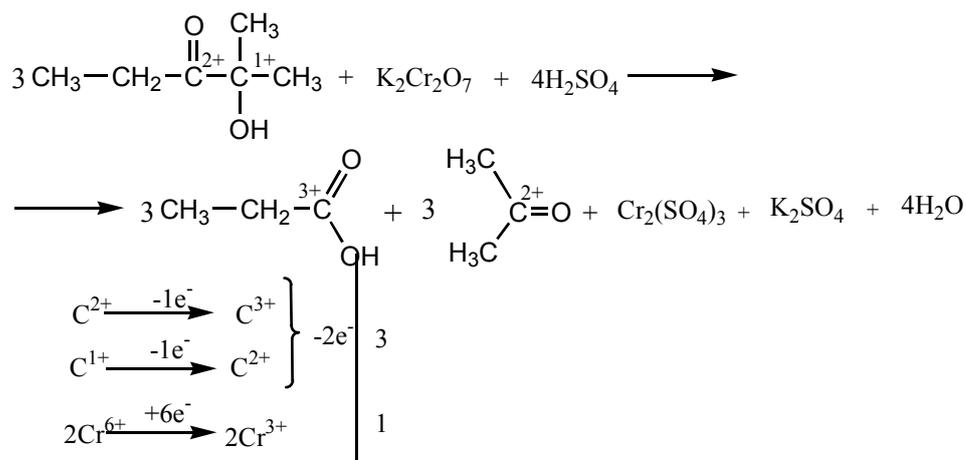
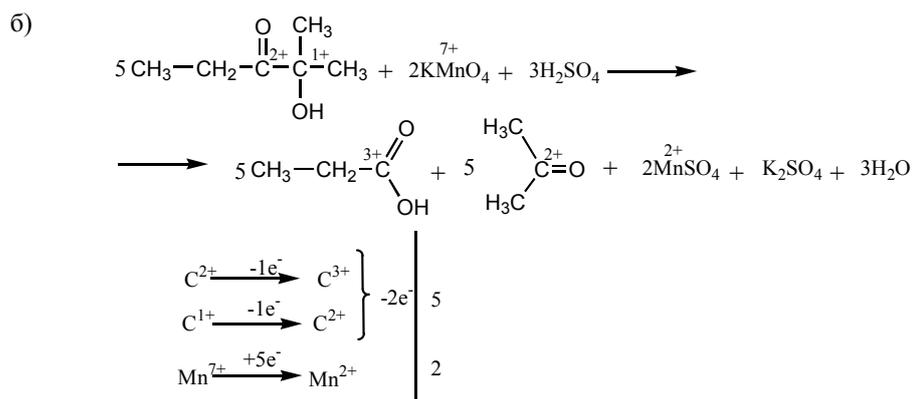
Можно дать следующую интерпретацию правилу Попова – Вагнера

Наименее гидрогенизированный атом углерода, имея менее отрицательную степень окисления, легче окисляется, так как ему нужно будет отдать меньшее количество электронов.

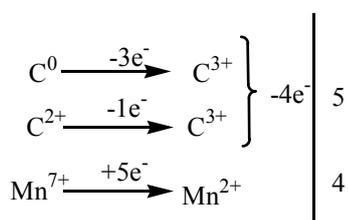
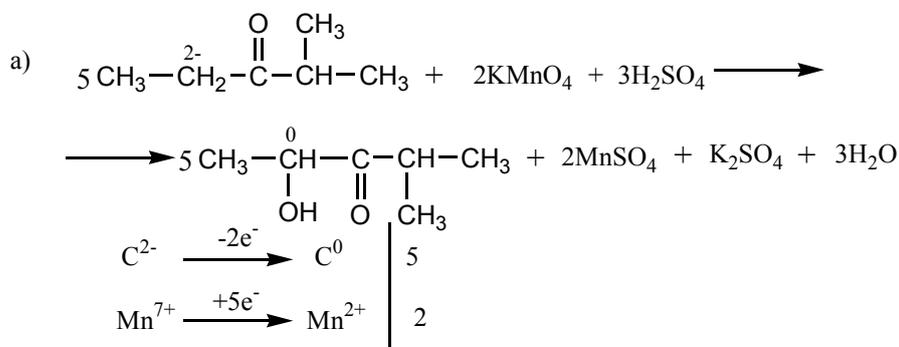
С. При окислении многих кетонов образуется смесь продуктов, отвечающая главному и побочному направлениям реакции. Ниже рассмотрено окисление этилизопропилкетона:

1) Реакция главного направления:



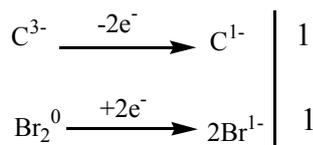
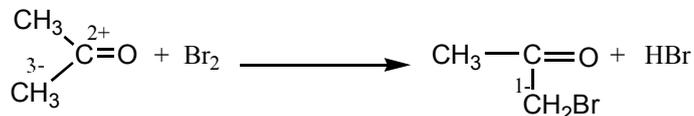


2) Реакция побочного направления



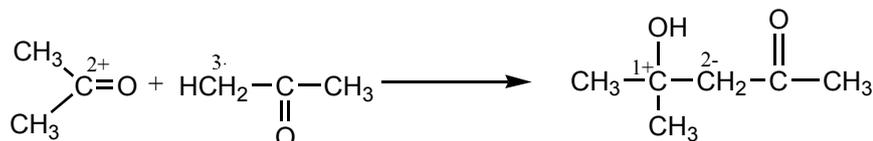
По продуктам окисления можно судить о строении кетонов, а так как кетоны образуются при окислении вторичных спиртов, то, следовательно, и о строении этих спиртов.

5) Кетоны реагируют со всеми галогенами с одинаковой скоростью независимо от концентрации галогена. Реакции ускоряются как кислотами, так и основаниями.

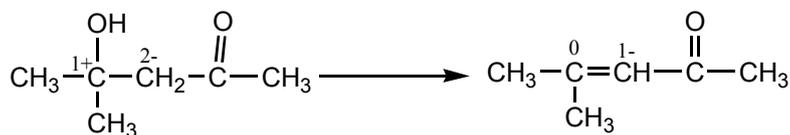
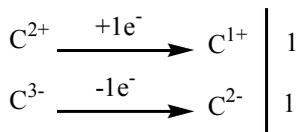


б) Альдольная конденсация

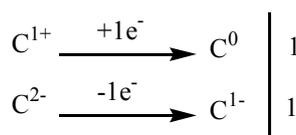
Альдольная конденсация кетонов происходит в жестких условиях. При этом образуются β – кетонспирты, легко теряющие молекулу воды:



диацетоновый спирт



окись мезитила



Самым распространенным кетоном является ацетон  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$  бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях. Ацетон в качестве растворителя применяется в очень больших количествах в лакокрасочной промышленности, в производствах ацетатного шёлка, киноплёнки, для растворения ацетилена (в баллонах) и т.д. Он служит исходным продуктом при производстве небьющегося органического стекла, кетена и т.д.

#### Литература:

1. А.Н. Попов. Об окислении кетонов одноатомных. Магистерская дисс. Казань, 1986. – 36 с.
2. А.Н. Попов. О закономерностях окисления кетонов и применение её к определению строения алкоholes и кислот. Док.дисс. Варшава, - 1872. – 46 с.
3. И.С. Мустафин, Н.С. Фаткуллина. Русский химик АН. Попов. «Уч. зап. Саратовского гос. ун-та», - 1954, 34. (вып. химич.), 3.
4. А.Е. Арбузов. Избранные работы по истории химии. М.: Наука, 1975. – 268 с.

Рецензент: д.хим.н., профессор Сатывалдиев А.С.