

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

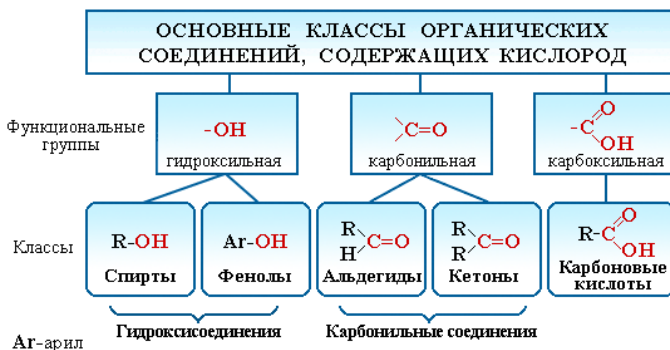
Теоретический раздел

Лекция

Общие закономерности строения и реакционной способности кислородсодержащих органических соединений

1. Классификация кислородсодержащих органических соединений

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к конкретному классу.



Соединения каждого класса образуют различные производные. Например, к производным спиртов относятся простые эфиры ROR' , к производным карбоновых кислот – сложные эфиры RCOOR' , амиды RCONH_2 , ангидриды $(\text{RCO})_2\text{O}$, хлорангидриды RCOCl и т. д.

Кроме того, большую группу составляют гетерофункциональные соединения, содержащие различные функциональные группы:

гидроксиальдегиды HO-R-CHO ;

гидроксикетоны $\text{HO-R-CO-R}'$;

гидроксикислоты HO-R-COOH и т. п.

2. Спирты: свойства и получение

Спирты – соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой – R-OH . Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные (одна группа -OH), многоатомные (две и более групп -OH).

Современное название многоатомных спиртов – полиолы (диолы, триолы и т. д.).

Примеры:

двухатомный спирт – $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ этиленгликоль (этандиол);

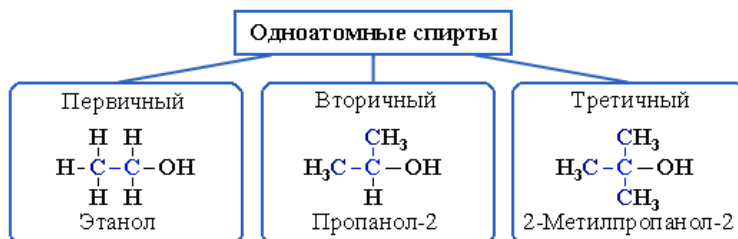
трехатомный спирт – $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ глицерин (пропантриол-1,2,3).

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты:

первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$,

вторичные $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$,

третичные $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.



В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются следующим образом:

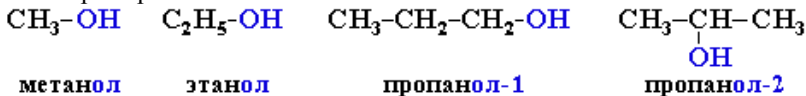
предельные, или алканола (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$);

непредельные, или алкенола ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$);

ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$).

Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо).

Например:

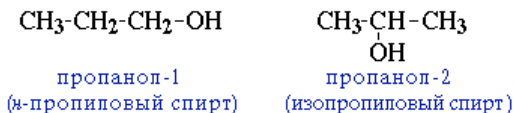


Нумерация ведется от ближайшего к OH-группе конца цепи. Цифра, отражающая местоположение OH-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса *-ол*. Это разгружает словесную часть назва-

ния от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-1-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка. По другому способу (радикально-функциональная номенклатура) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова «спирт». В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, n-пропиловый спирт, изопропиловый спирт. В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами *-диол* (две OH-группы), *-триол* (три OH-группы) и т. д. Например:



Для спиртов характерна структурная изомерия: изомерия положения OH-группы (начиная с C₃):



углеродного скелета (начиная с C₄); например, формуле C₄H₉OH соответствует 4 структурных изомера:



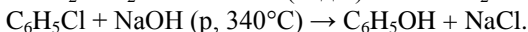
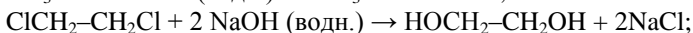
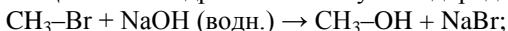
межклассовая изомерия с простыми эфирами (например, этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



Получение спиртов и фенолов

1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:

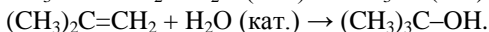


2. Гидратация алкенов:

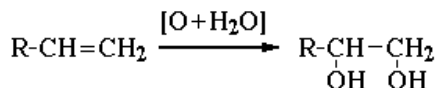


Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу

Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



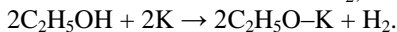
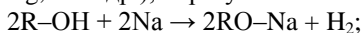
4. Кумольный способ получения фенола. Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов более 99 %) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола:



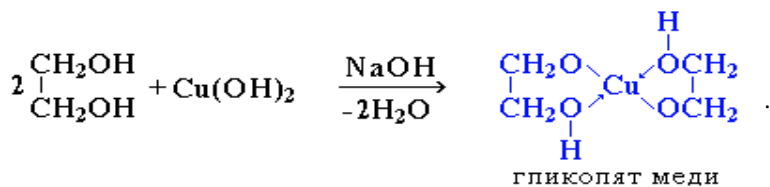
Химические свойства спиртов и фенолов

Реакции по связи O–H. Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов. Реакционная способность одноатомных спиртов в реакциях по связи O–H: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные}$. К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи O–H, относятся:

реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства) – одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др.), образуя соли – алкоголяты:



Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т. п.) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Такие спирты, в отличие от одноатомных, взаимодействуют с раствором гидроксида меди(II) в присутствии щелочи, образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):

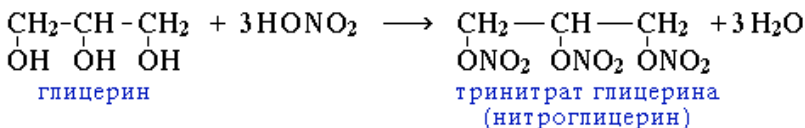
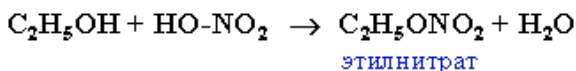
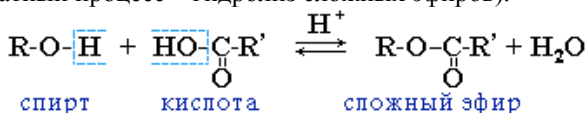


Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, так как за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

Фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты: $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$.

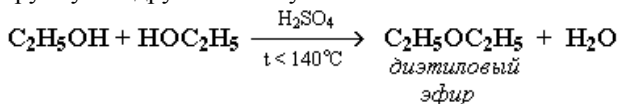
Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа(III). Одноатомные фенолы дают устойчивое синефиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа.

Реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров). Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).

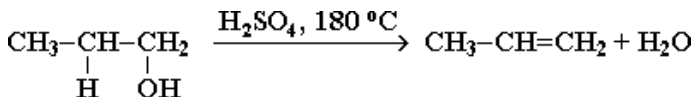


Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным. Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами.

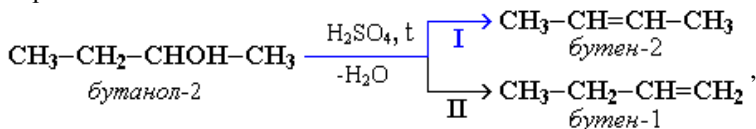
При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы:



Реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании. Реакции дегидратации спиртов. Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре:

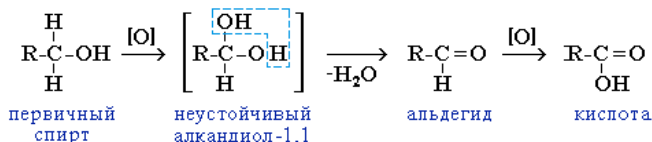


В тех случаях, когда возможны два направления реакции, например:

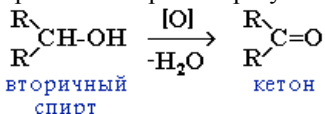


дегидратация идет преимущественно в направлении I, т. е. по правилу Зайцева – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

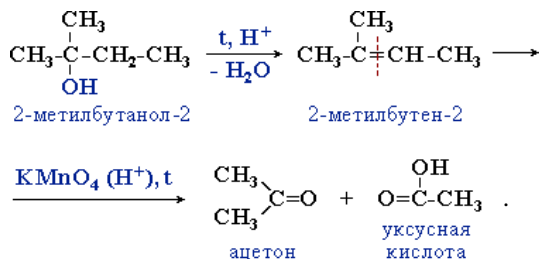
Реакции окисления. Окислители – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, O_2 + катализатор. Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду: первичные \geq вторичные \gg третичные. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот:



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:

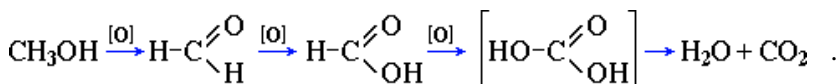


Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Они окисляются только в жестких условиях (кислая среда, повышенная температура), что приводит к разрушению углеродного скелета молекулы и образованию смеси продуктов (карбоновых кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой). Процесс идет через стадию дегидратации спирта с последующим деструктивным (жестким) окислением алкена. Например:



Предельное окисление гидроксисоединений до CO_2 и H_2O происходит при их горении, например: $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Полное окисление метанола идет по схеме:



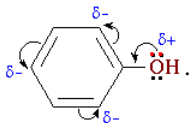
При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла.



Благодаря высокой экзотермичности реакции горения этанола он считается перспективным и экологически чистым заменителем бензинового топлива в двигателях внутреннего сгорания. В лабораторной практике этанол применяется как горючее для спиртовок.

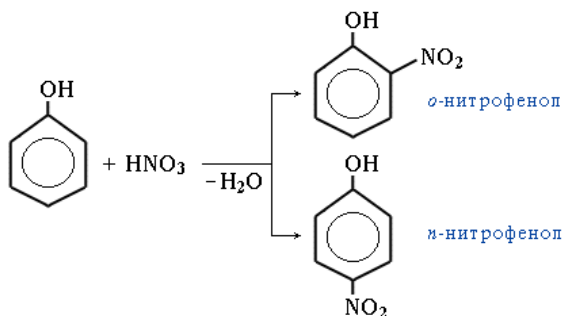
3. Фенол: свойства и получение

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях:

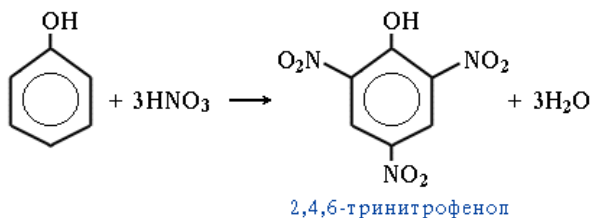


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции замещения в ароматическом кольце.

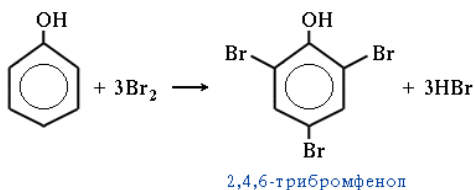
Нитрование. Под действием 20%-ной азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов:



При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол):



4. Альдегиды: свойства и получение

Систематические названия альдегидов строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-аль*. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода. Тривиальные назва-

ния производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении:

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ метаналь, муравьиный альдегид (формальдегид);

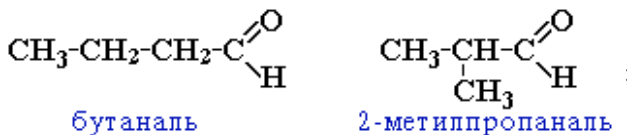
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ этаналь, уксусный альдегид (ацетальдегид).

Систематические названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова *кетон* (радикально-функциональная номенклатура ИЮПАК).

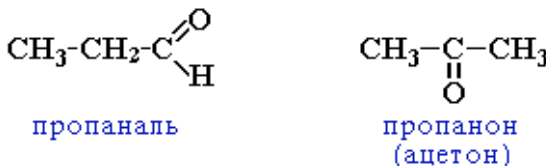
В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса *-он*; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ – диметилкетон, пропанон (ацетон); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ – метилпропилкетон, пентанон-2.

Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия.

Изомерия альдегидов: изомерия углеродного скелета, начиная с C_4 :

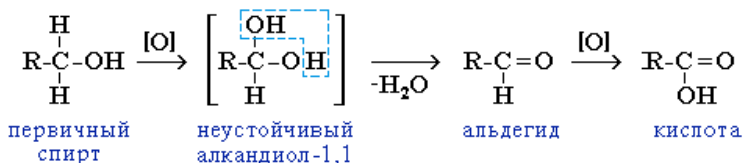


межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3 :

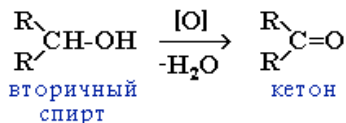


Получение альдегидов и кетонов

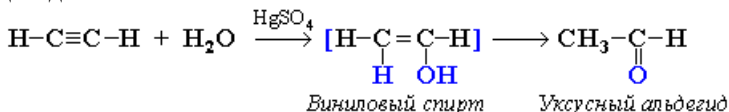
Окисление спиртов. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот:



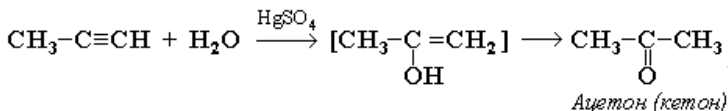
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



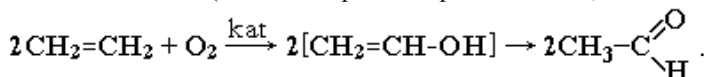
Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути(II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



Окисление алкенов (катализаторы – хлориды Pd и Cu):



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

Химические свойства альдегидов на примере формальдегида

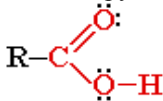
1. Восстановление: $\text{HCOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ метанол.
2. Присоединение HCN: $\text{HCOH} + \text{HCN} \rightarrow \text{NC}-\text{CH}_2\text{OH}$ оксинитрил.
3. Присоединение гидросульфита натрия:
 $\text{HCOH} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{OH}$.
4. Присоединение спиртов:
 $\text{HCOH} + 2\text{HOCH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ диметилацеталь.
5. Тримеризация: $3\text{HCOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ триоксиметилен.
6. Окисление – реакция «серебряного зеркала»:
 $\text{HCOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{Ag}$.
7. С гидроксиламином: $\text{HCOH} + \text{HONH}_2 \rightarrow \text{H}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
 оксим.

8. С гидразином: $\text{HCOH} + \text{NH}_2\text{—NH}_2 \rightarrow \text{H—CH=N—NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
гидразон.

9. С пятихлористым фосфором: $\text{HCOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{H—CHCl}_2 + \text{POCl}_3$.

5. Карбоновые кислоты: свойства и получение

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил >C=O и гидроксил –OH, непосредственно связанные друг с другом:



Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-овая* и слова *кислота*. Часто используются также тривиальные названия.

HCOOH – метановая, муравьиная;

CH₃COOH – этановая, уксусная;

C₂H₅COOH – пропановая, пропионовая;

C₃H₇COOH – бутановая, масляная;

C₄H₉COOH – пентановая, валерьяновая;

C₅H₁₁COOH – гексановая, капроновая;

C₁₅H₃₁COOH – пальмитиновая;

C₁₇H₃₅COOH – стеариновая.

Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризацией связи O—H.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

Химические свойства карбоновых кислот

Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют

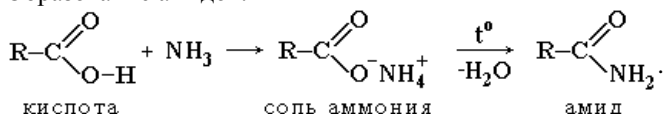
функциональные производные, т. е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Образование солей:

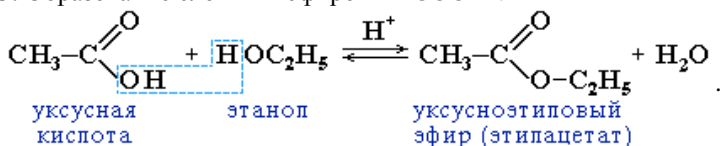
а) при взаимодействии с металлами: $2\text{RCOOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2$;

б) в реакциях с гидроксидами металлов: $\text{RCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Образование амидов:

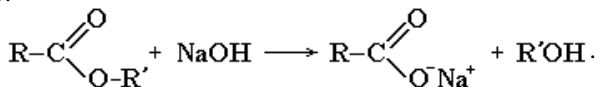


3. Образование сложных эфиров R'-COOR":



Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации (от лат. *ether* – эфир). Катализаторами являются минеральные кислоты. 3.

4. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют *гидролизом сложного эфира*. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо:



Эта реакция называется омылением сложного эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. чл.-кор. РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
3. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
5. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
6. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
7. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед.информ. агентство, 2004. – 566 с.
8. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна