

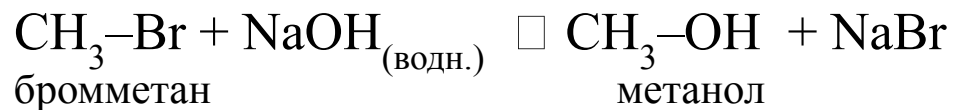
16(A17)

**Основные способы получения
кислородсодержащих
соединений (в лаборатории)**

ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

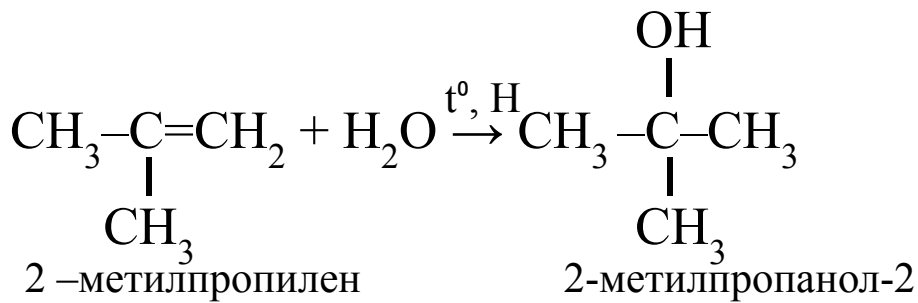
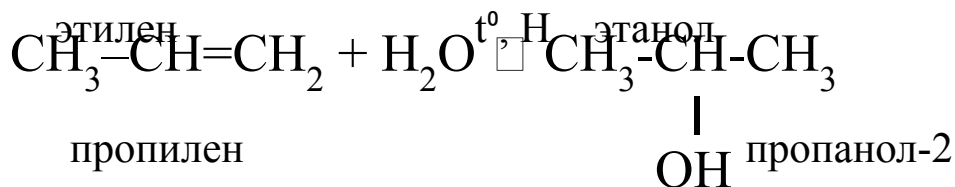
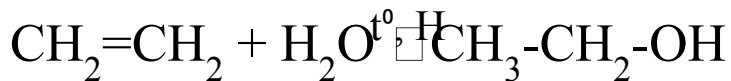
1. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ (в лаборатории)

Гидролиз моногалогенпроизводных водными растворами щелочей



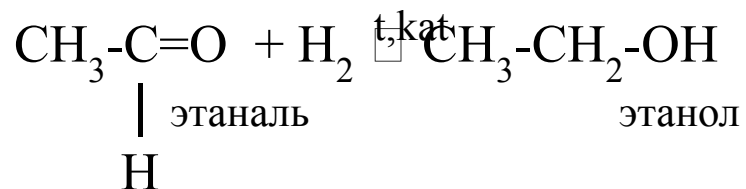
2. ГИДРАТАЦИЯ АЛКЕНОВ:

присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов (современный промышленный способ).

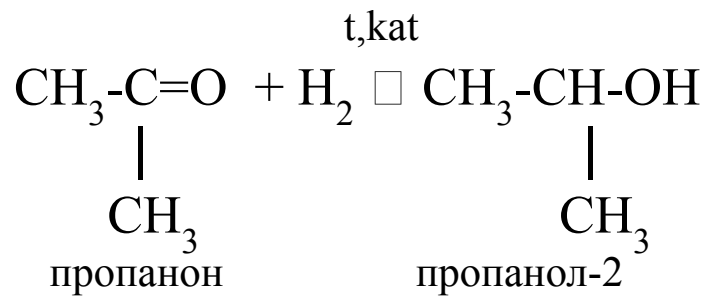


3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

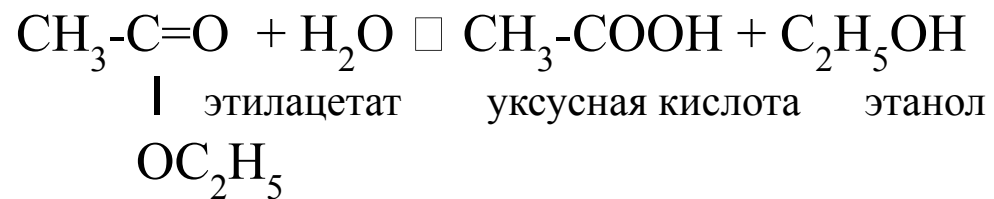
При гидрировании альдегидов получают первичные спирты:



При гидрировании кетонов образуются вторичные спирты:



4. ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.

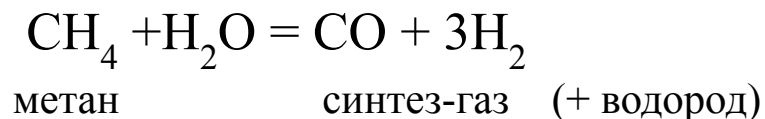


СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ

1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА.

1 стадия:

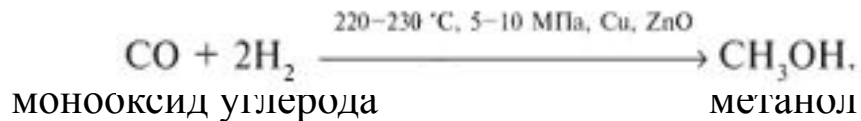
Конверсия природного газа в синтез-газ :



2 стадия:

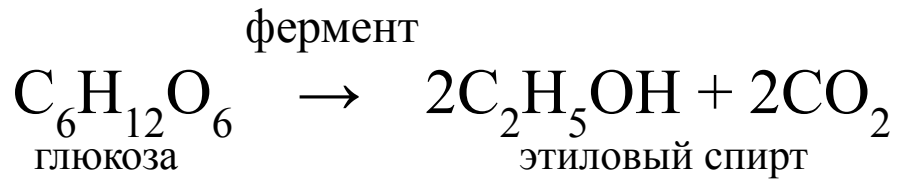
Каталитический синтез метанола из монооксида углерода и водорода

Сырьем для синтеза метанола служит синтез-газ (CO + H₂), обогащенный водородом (наибольшее промышленное значение):



2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТАНОЛА СПИРТОВЫМ БРОЖЕНИЕМ.

Спиртовое брожение глюкозы.

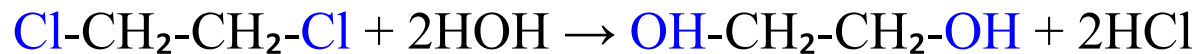


ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА

1. ГИДРОЛИЗ ДИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ

(лабораторный способ):

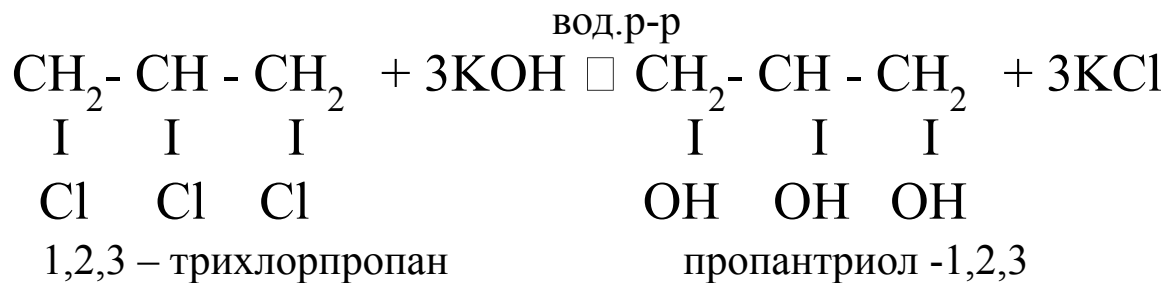


1,2-дихлорэтан

этанediол-1,2

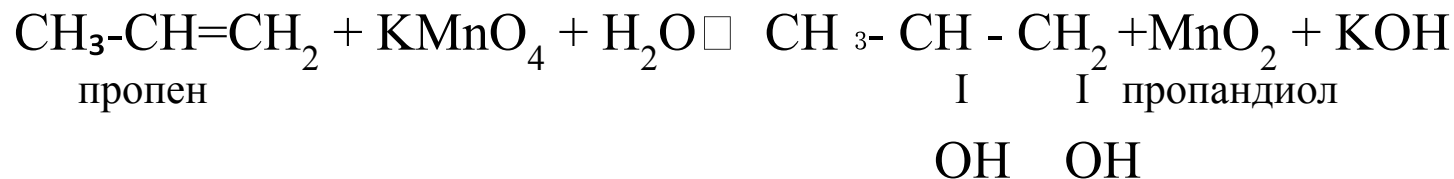
2. ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ НА ГИДРОКСОГРУППУ

(водный раствор щелочи – образуются полиолы):



4.ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ ХОЛОДНЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ KMnO_4 (окисляются до многоатомных спиртов (полиолов))

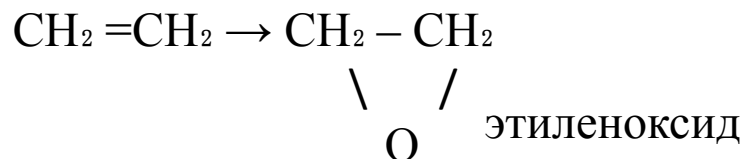
Раствор фиолетовый обесцвечивается и выпадает бурый осадок MnO_2



В промышленности ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ получают из этилена в две стадии

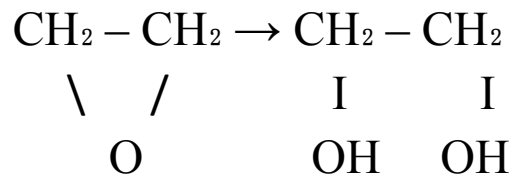
а) окисление этилена

280°C, p, Ag



б) гидратация этиленоксида

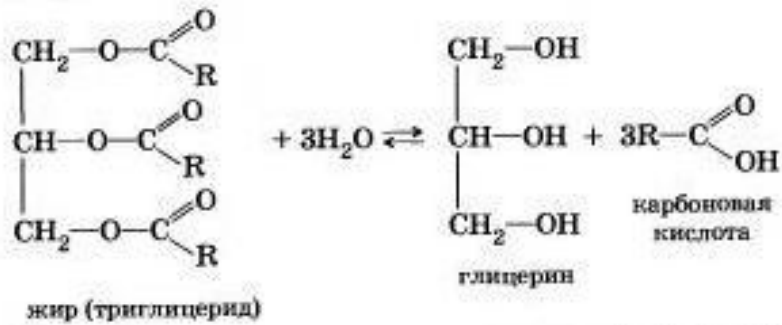
H₂O, H⁺, 200°C



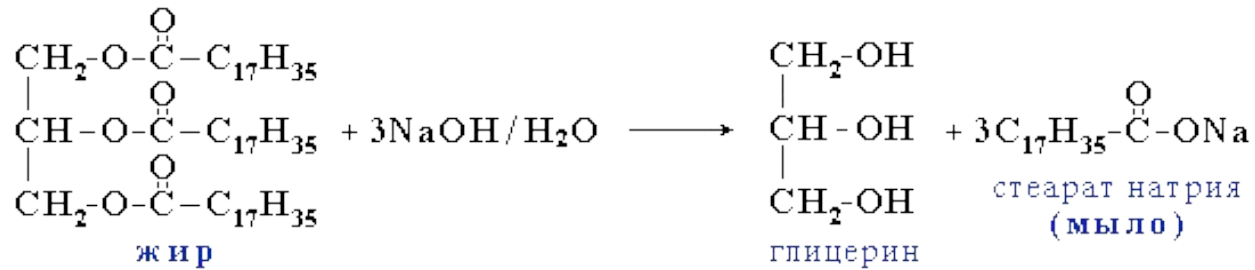
ГЛИЦЕРИН ПОЛУЧАЮТ:

1. ГИДРОЛИЗОМ ЖИРОВ

а) ВОДНЫЙ



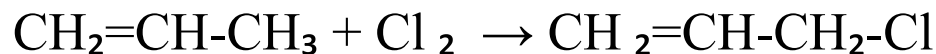
б) щелочной (омыление)



2. ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА ИЗ ПРОПИЛЕНА

1. Хлорирование пропилена при 500° С:

450°С



2. Омыление хлористого аллила в аллиловый спирт:

щелочная среда



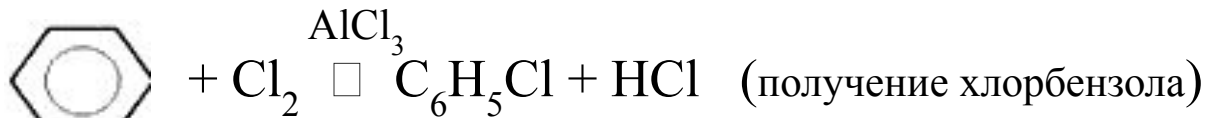
3. Омыление монохлоргидринов глицерина:

щелочная среда



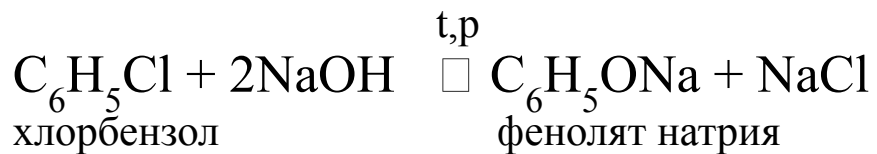
ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ

1. ГИДРОЛИЗ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ.

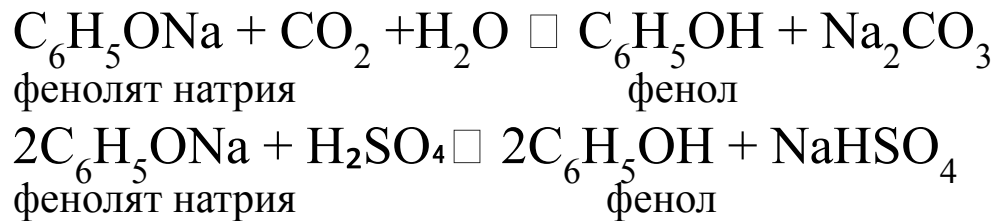


бензол

Хлорбензол обрабатывают избытком щелочи, получая водный раствор фенолята натрия:

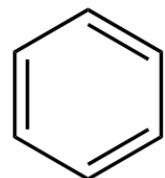


Фенол выделяют, пропуская через фенолят углекислый газ или смешивая с раствором серной кислоты.

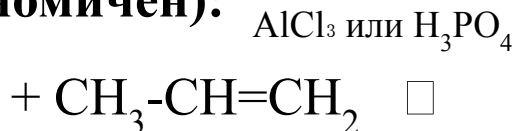


2. в промышленности КУМОЛЬНЫЙ СПОСОБ (Метод Сергеева)

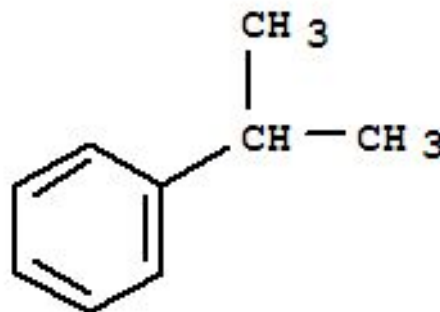
1) Алкилирование бензола пропеном
(наиболее экономичен):



фенол

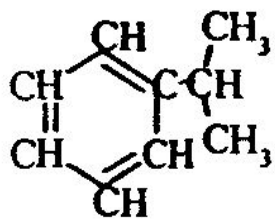


пропилен (пропен)

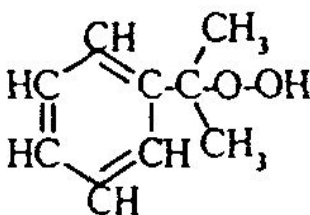
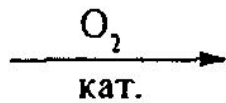


кумол (изопропилбензол)

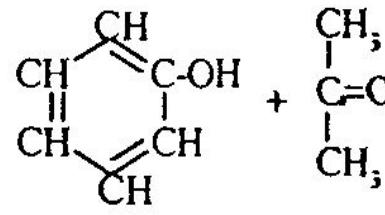
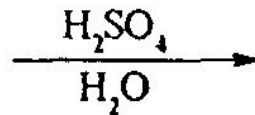
2) Окисление кумола кислородом на катализаторе:



кумол
(изопропилбензол)



гидроперекись
кумола

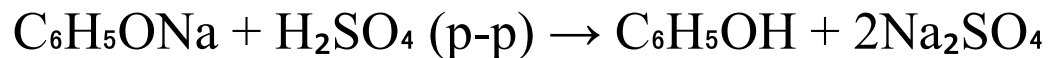


фенол ацетон

3. ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ



сульфофенолят натрия фенолят натрия



фенолят натрия фенол

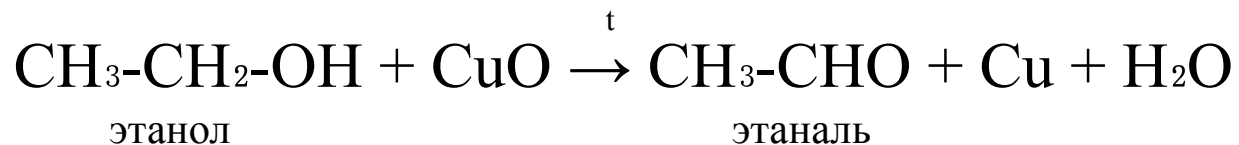
4. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ УГЛЯ.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

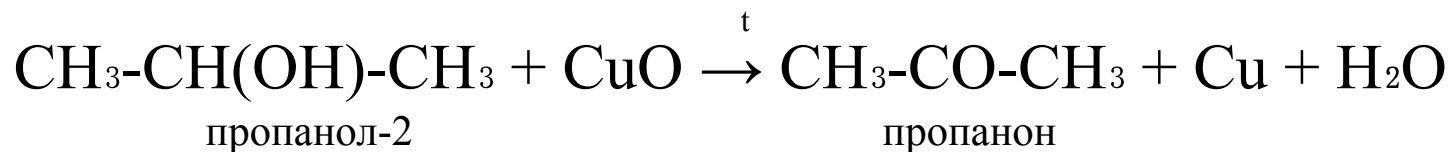
1.ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

CuO, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, O₂ в присутствии катализаторов) (эти методы используется и в лаборатории):

а) при окислении первичных спиртов → альдегиды



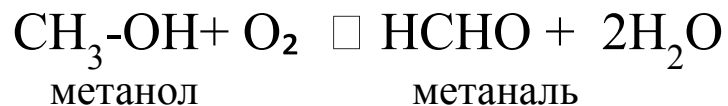
б) при окислении вторичных спиртов → кетоны



2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

а) ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА → МЕТАНАЛЬ

t, кат.



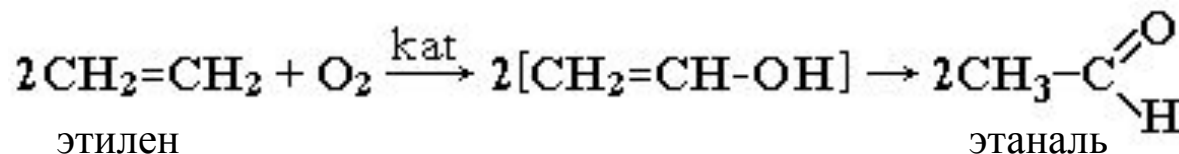
б) ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА → МЕТАНАЛЬ

t, кат.

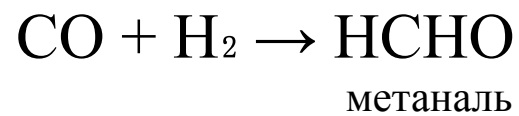


в) ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА → ЭТАНАЛЬ

(катализаторы - хлориды Pd и Cu)

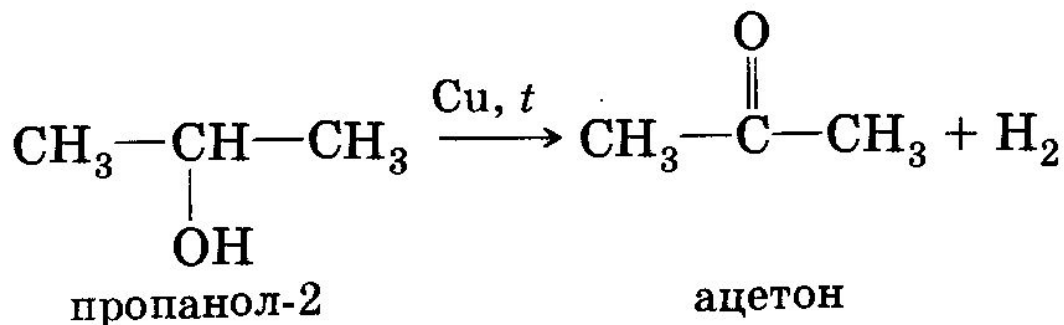
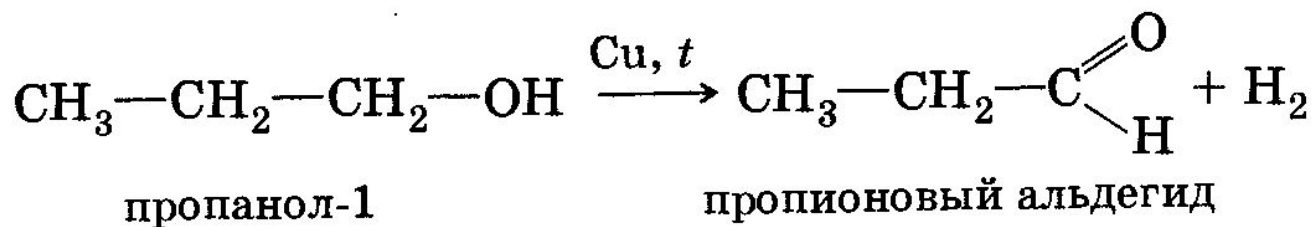
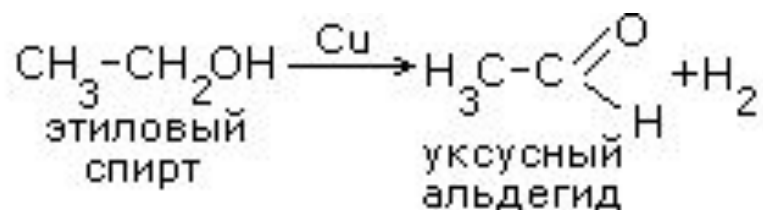


3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА → ФОРМАЛЬДЕГИД



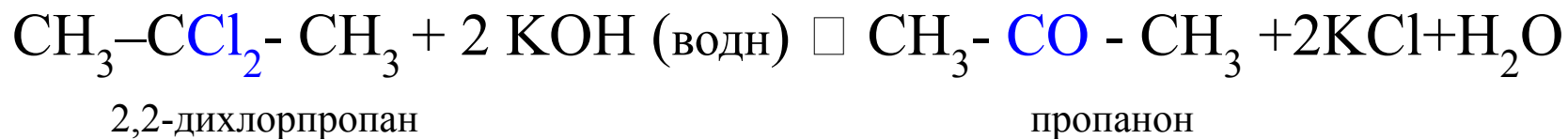
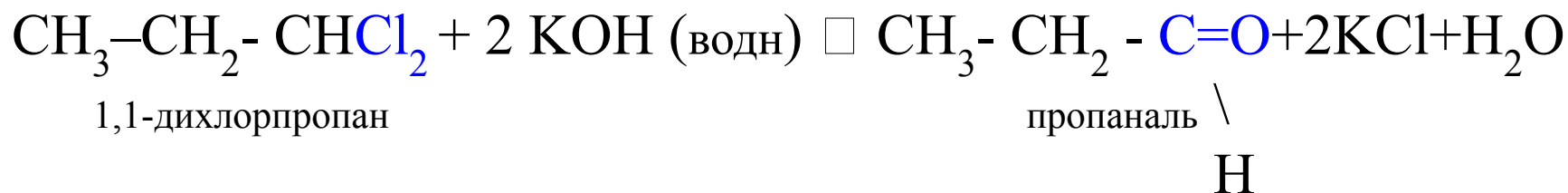
4. ДЕГИДРИРОВАНИЕ СПИРТОВ:

нагревание над медной или серебряной сеткой
(первичные → альдегиды, вторичные → кетоны).



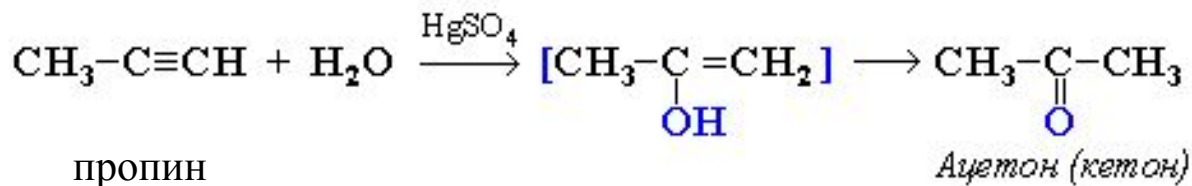
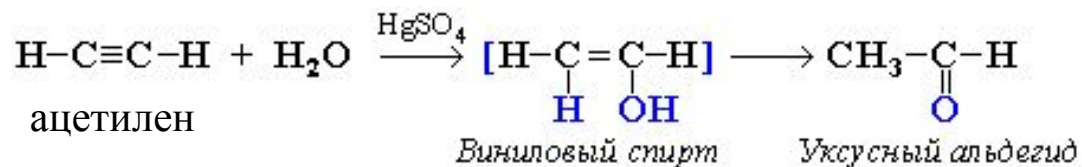
5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ - :

1- дихлоралканы – альдегиды, остальные – кетоны



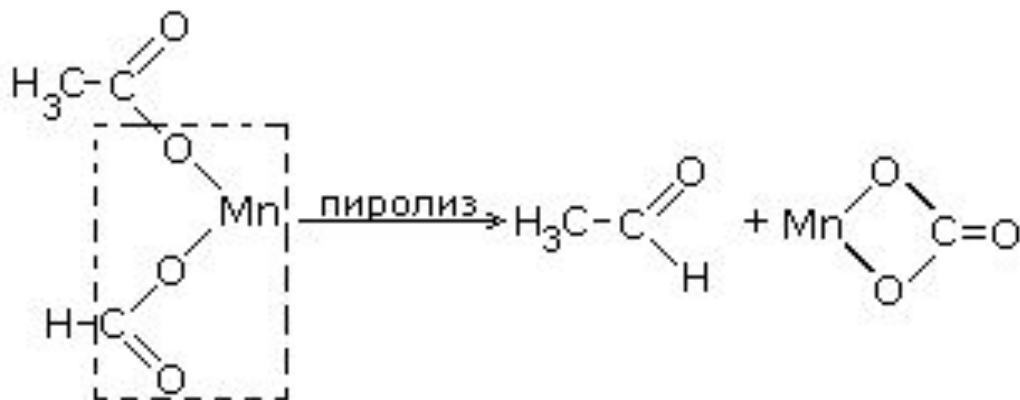
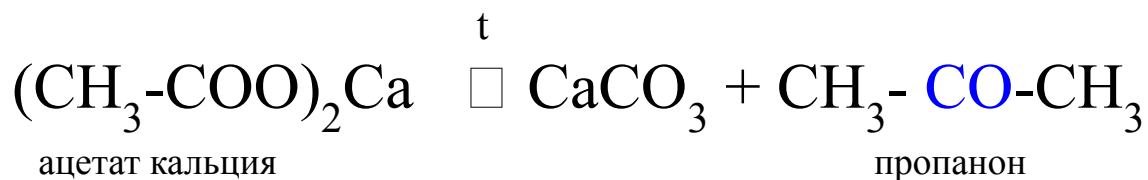
6. ГИДРАТАЦИЯ АЛКИНОВ (реакция Кучерова) – взаимодействие с водой в присутствии солей ртути (II)

ацетилен → ацетальдегид, другие алкины → кетоны

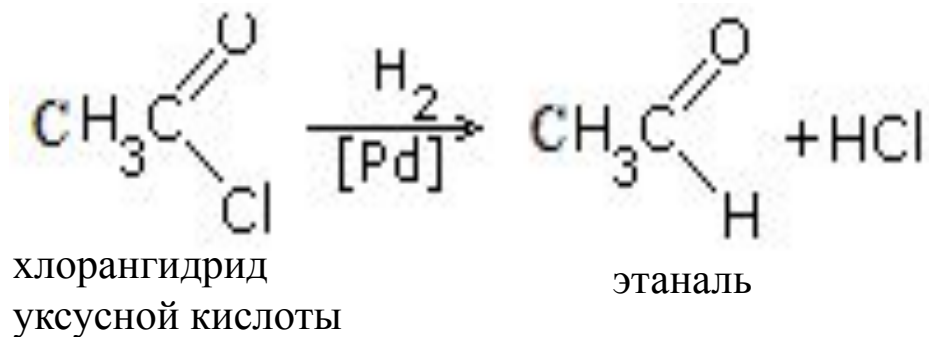


7. ПИРОЛИЗ КАЛЬЦИЕВЫХ И БАРИЕВЫХ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ → кетоны.

Смеси таких солей с формиатами (солями муравьиной кислоты) дают альдегиды.



8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ



9. КУМОЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТОНА



ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

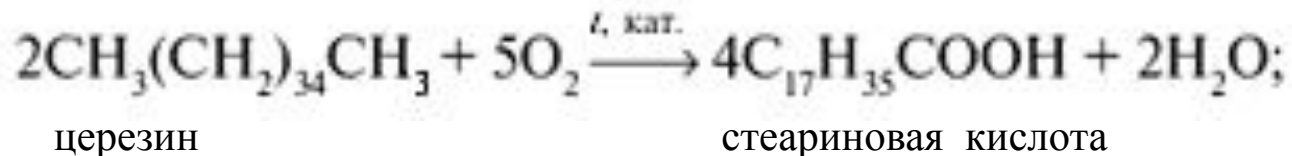
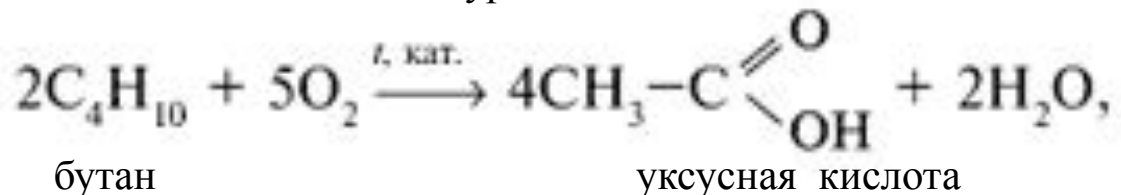
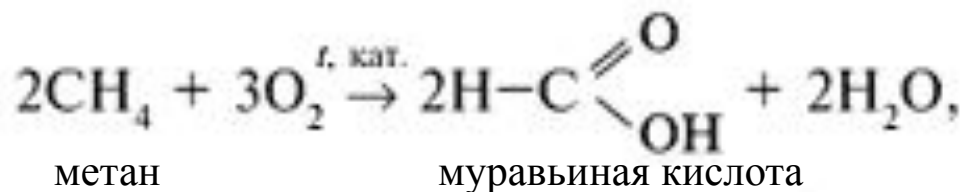
I. В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

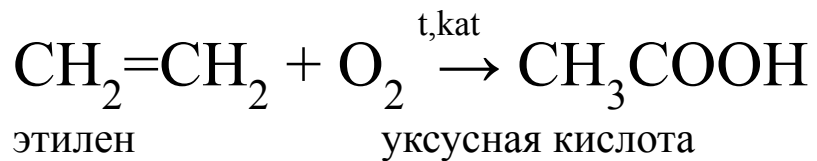
(жиров, восков, эфирных и растительных масел)

2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

(соли марганца, соли карбоновых кислот и т.д.):

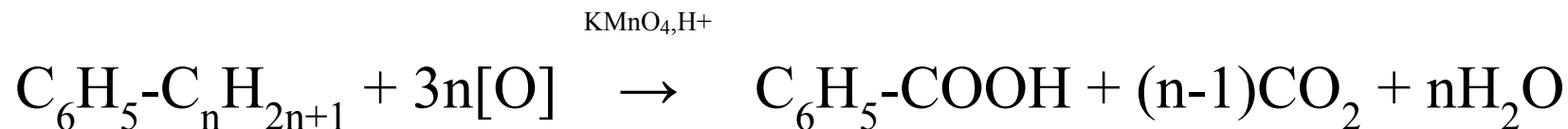
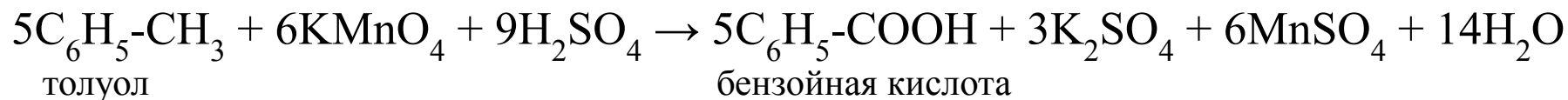


3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ:



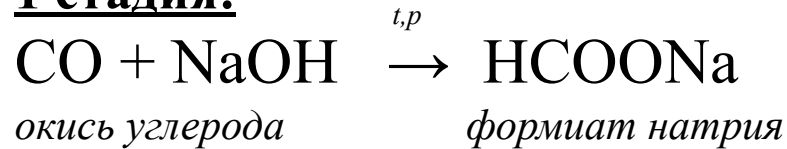
4. ОКИСЛЕНИЕ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

(получение бензойной кислоты):

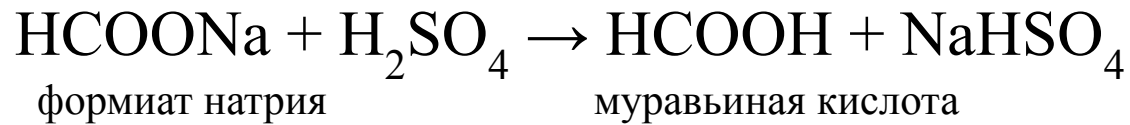


5. ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ УГАРНОГО ГАЗА:

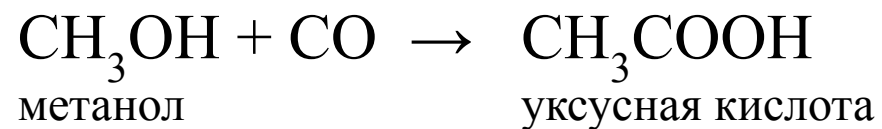
1 стадия:



2 стадия:

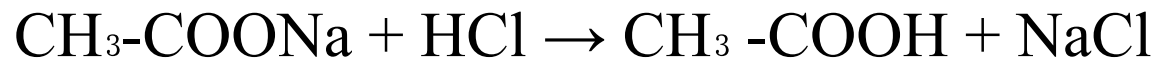


6. ПОЛУЧЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МЕТАНОЛА:



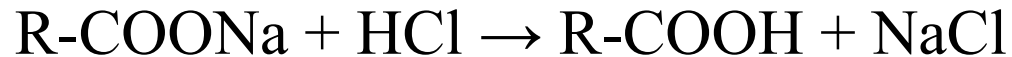
II. В ЛАБОРАТОРИИ

1. ИЗ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ:



ацетат натрия

уксусная кислота

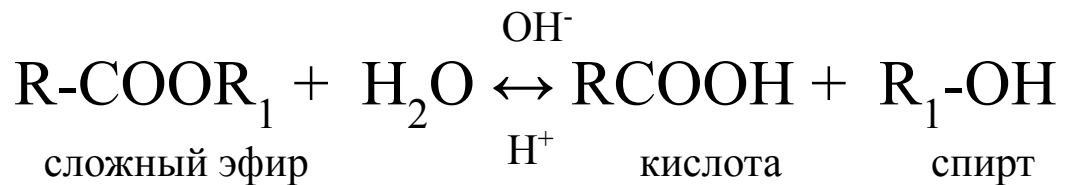
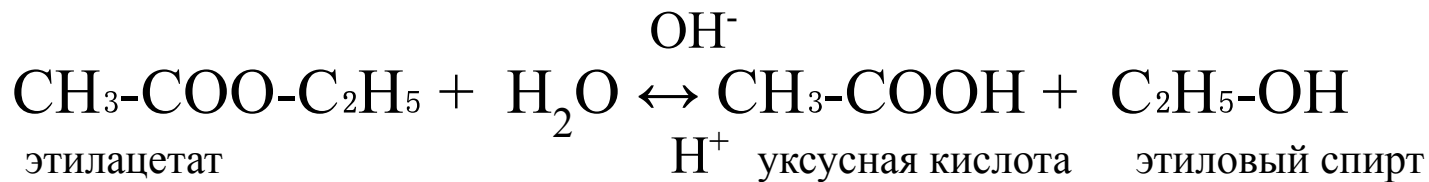


соль

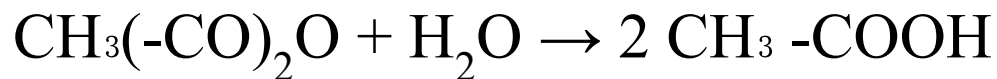
кислота

2. ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

образуется спирт и кислота:

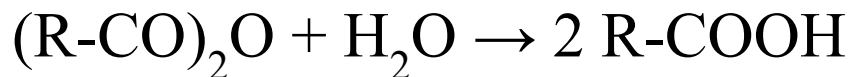


3. ГИДРОЛИЗ АНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ:



ангидрид уксусной кислоты

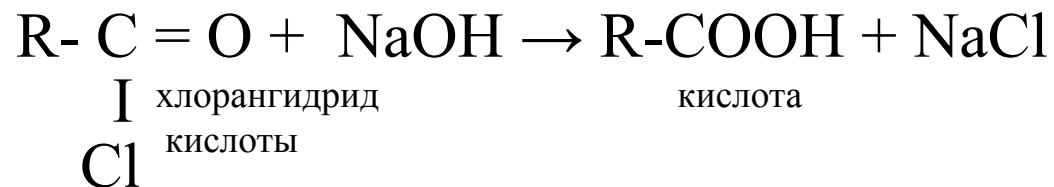
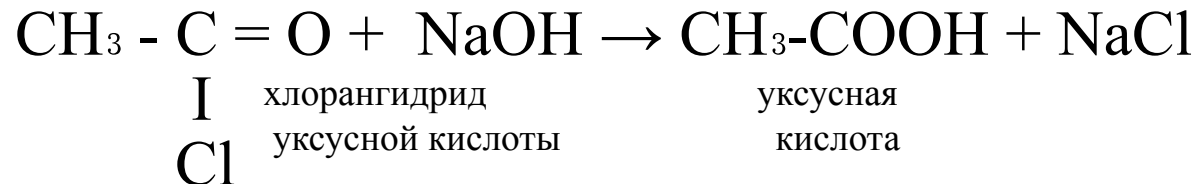
уксусная кислота



ангидрид кислоты

кислота

4. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ГАЛОГЕН ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ:



5. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ТРИХЛОРИДОВ:



1,2,3-трихлорэтан

неустойчивое вещество



уксусная кислота



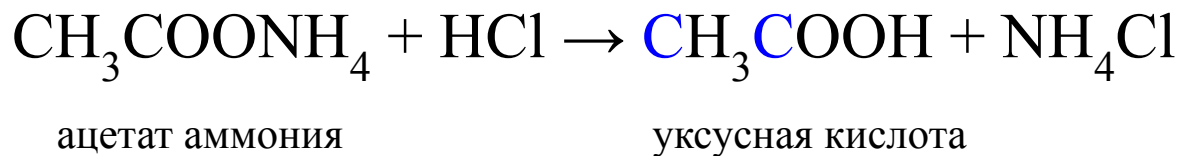
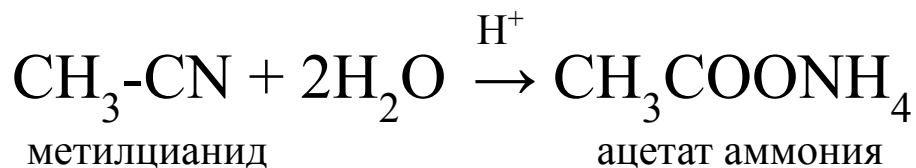
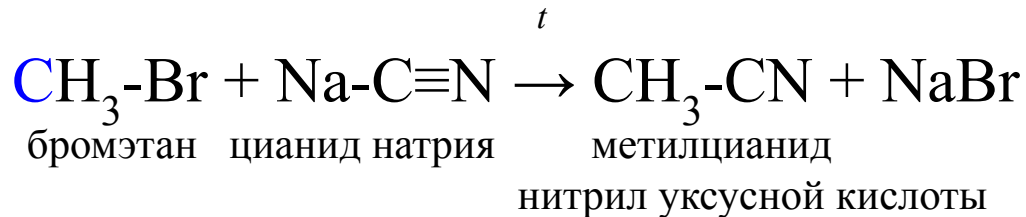
трихлорид

неустойчивое вещество



уксусная кислота

6. ИЗ ЦИАНИДОВ (НИТРИЛОВ) МОЖНО НАРАЩИВАТЬ УГЛЕРОДНУЮ ЦЕПЬ:



7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С CO₂

РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА - органические соединения, содержащие магний, например, магнийметилиодид (CH₃MgI) и магнийбензолбромид (C₆H₅MgBr).



магнийметилбромид H₂O

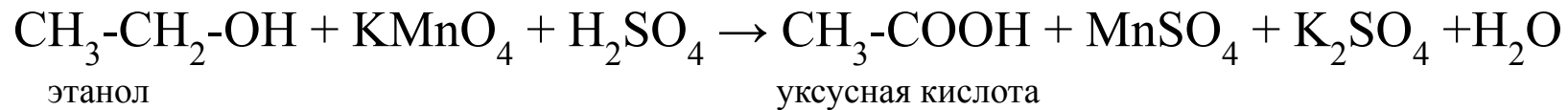


уксусная кислота гидроксобримид магния

ОКИСЛЕНИЕ

1. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ (в жестких условиях)

раствором перманганата или дихромата калия в кислой среде при нагревании.



ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ.

1. РЕАКЦИЯ "СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА" –

окисление аммиачным раствором оксида серебра:



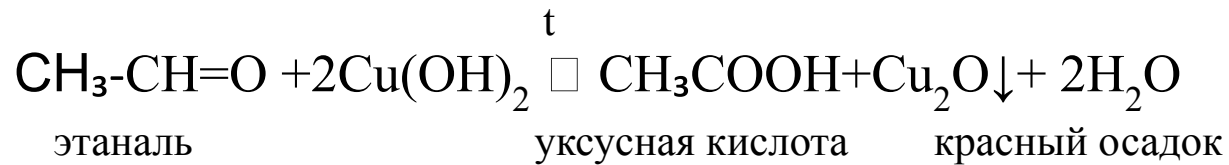
При подкислении реакционной смеси выделяется **карбоновая кислота**, а в случае муравьиного альдегида – **углекислый газ**.

Иногда пишут упрощенный вариант реакции:



2. ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИДОМ МЕДИ (II) → КИСЛОТЫ

при нагревании с образованием красно-кирпичного осадка Cu_2O :



СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ:

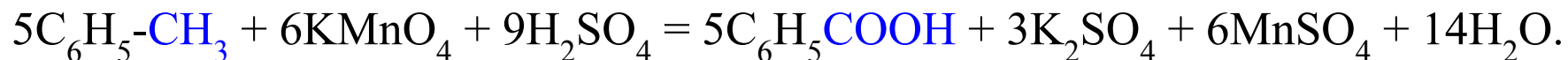
1. Муравьиную кислоту нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



2. Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:

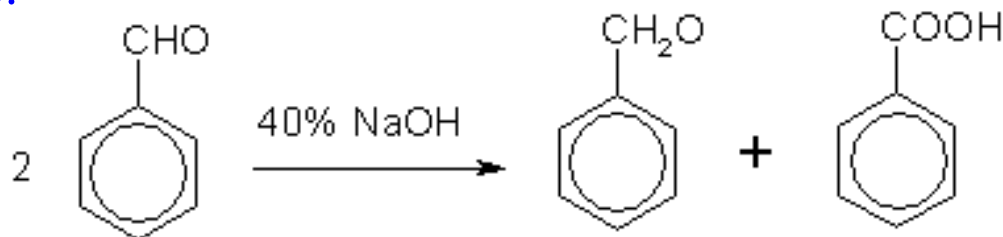


3. Бензойную кислоту получают окислением монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:



4. Бензойную кислоту можно получить из бензальдегида с помощью реакции Канниццаро.

Бензальдегид обрабатывают 40—60%-ным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. Одновременное окисление и восстановление приводит к образованию бензойной кислоты и фенолметанола (бензильового спирта):



ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Муравьиная кислота – в медицине - муравьиный спирт (1,25% спиртовой раствор муравьиной кислоты), в пчеловодстве, в органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

Уксусная кислота – в пищевой и химической промышленности (производство ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органическое стекло, киноплёнку; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров). В домашнем хозяйстве как вкусовое и консервирующее вещество.

Масляная кислота – для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Щавелевая кислота – в металлургической промышленности (удаление окалины).

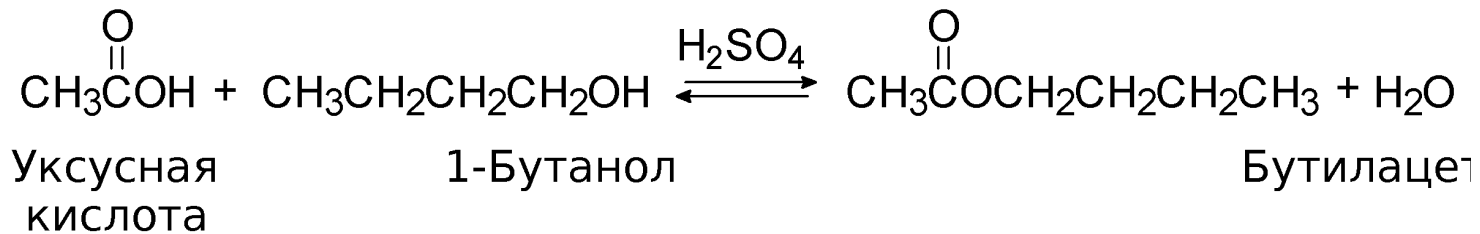
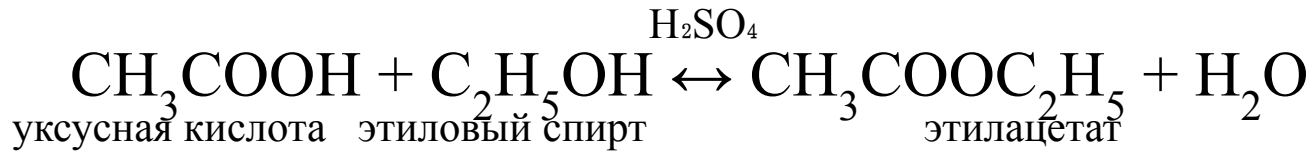
Стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ и **пальмитиновая кислота** $C_{15}H_{31}COOH$ – в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ – флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

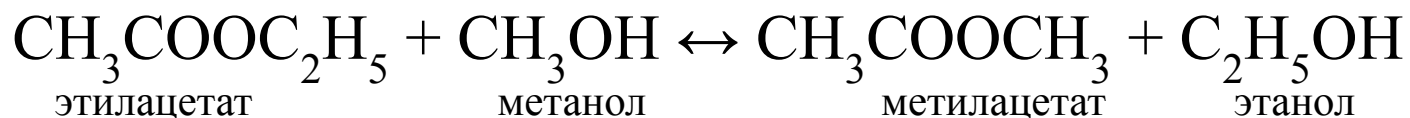
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

1. ЭТЕРИФИКАЦИЯ (и лабораторный способ, и промышленный)

взаимодействие карбоновых или минеральных кислот со спиртами в условиях кислотного катализа, например получение этилацетата из уксусной кислоты и этилового спирта:



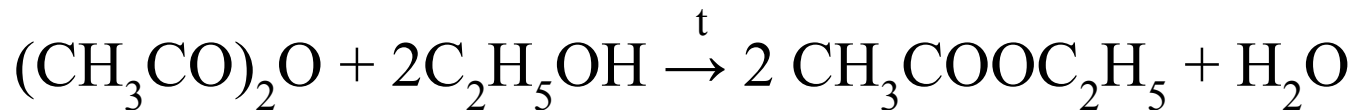
Частным случаем реакции этерификации является **РЕАКЦИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ (ЗАМЕЩЕНИЕ КИСЛОТЫ ИЛИ СПИРТА)** сложных эфиров спиртами, карбоновыми кислотами или другими сложными эфирами:



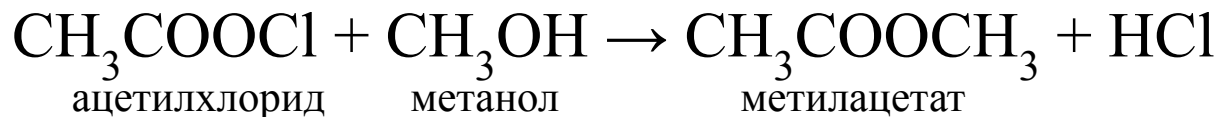
Реакции этерификации и переэтерификации обратимы.

Сдвиг равновесия в сторону образования целевых продуктов достигается удалением одного из продуктов из реакционной смеси (чаще всего — отгонкой более летучих спирта, эфира, кислоты или воды).

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНГИДРИДОВ ИЛИ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СО СПИРТАМИ:



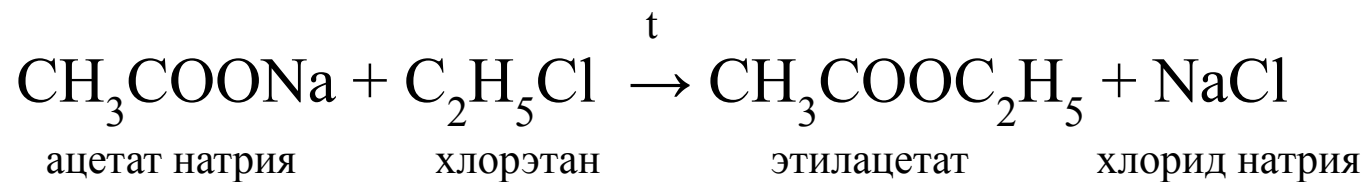
уксусный ангидрид этиловый спирт этилацетат



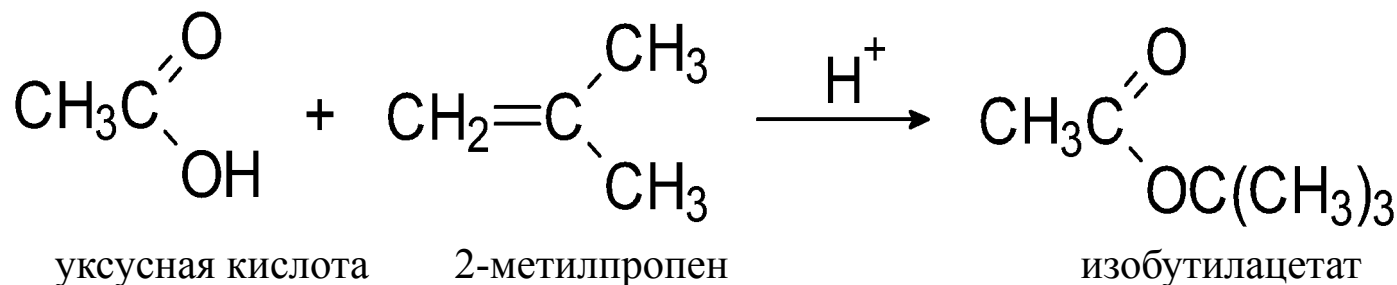
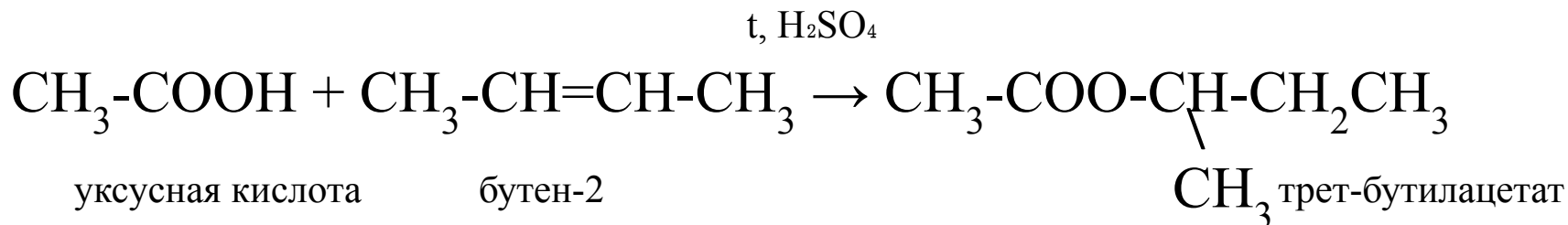
ацетилхлорид метанол метилацетат

t

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ КИСЛОТ С АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ



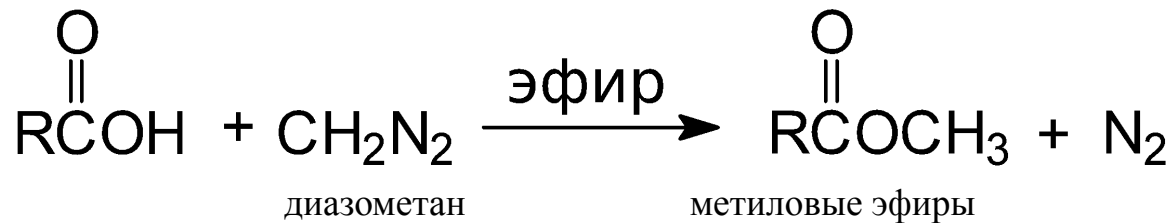
4. ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К АЛКЕНАМ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА (в том числе и кислотами Льюиса):



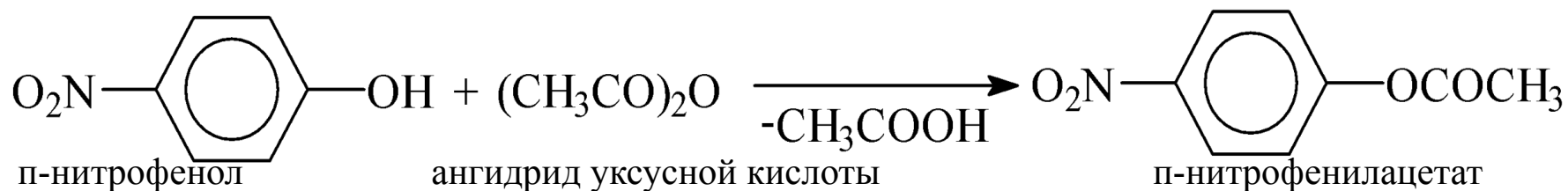
В водных растворах кислот легко проходит обратная реакция.

5. МЕТИЛИРОВАНИЕ КИСЛОТ ДИАЗОМЕТАНОМ

Для получения метиловых эфиров карбоновых кислот в аналитических целях используют диазометан.

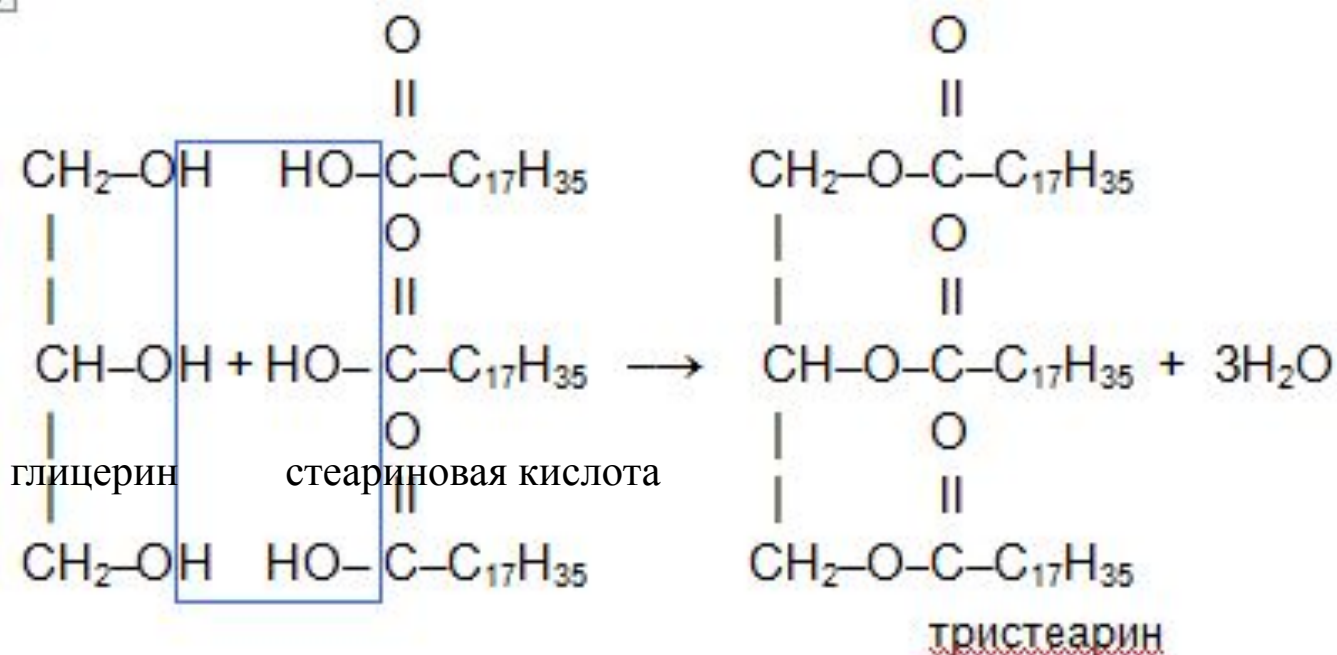


6. ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ АЦИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛОВ АНГИДРИДАМИ И ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ:



ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРОВ

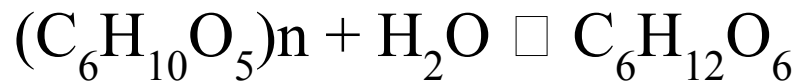
Образуются жиры при взаимодействии глицерина и высших карбоновых кислот, например, глицерина и стеариновой кислоты.



ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

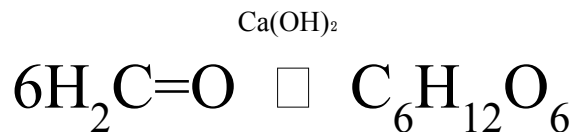
ПОЛУЧЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ

1. ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА:

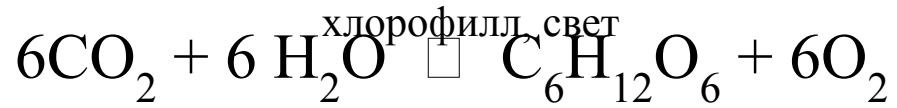


2. СИНТЕЗ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА:

Реакция была впервые изучена А. М. Бутлеровым.



3. ФОТОСИНТЕЗ ИЗ CO₂ И H₂O (в растениях)



Сахароза, крахмал, целлюлоза и другие сахараиды образуются в природе, поэтому в лабораторных условиях их не получают.