

E-mail: irkrav66@gmail.com

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

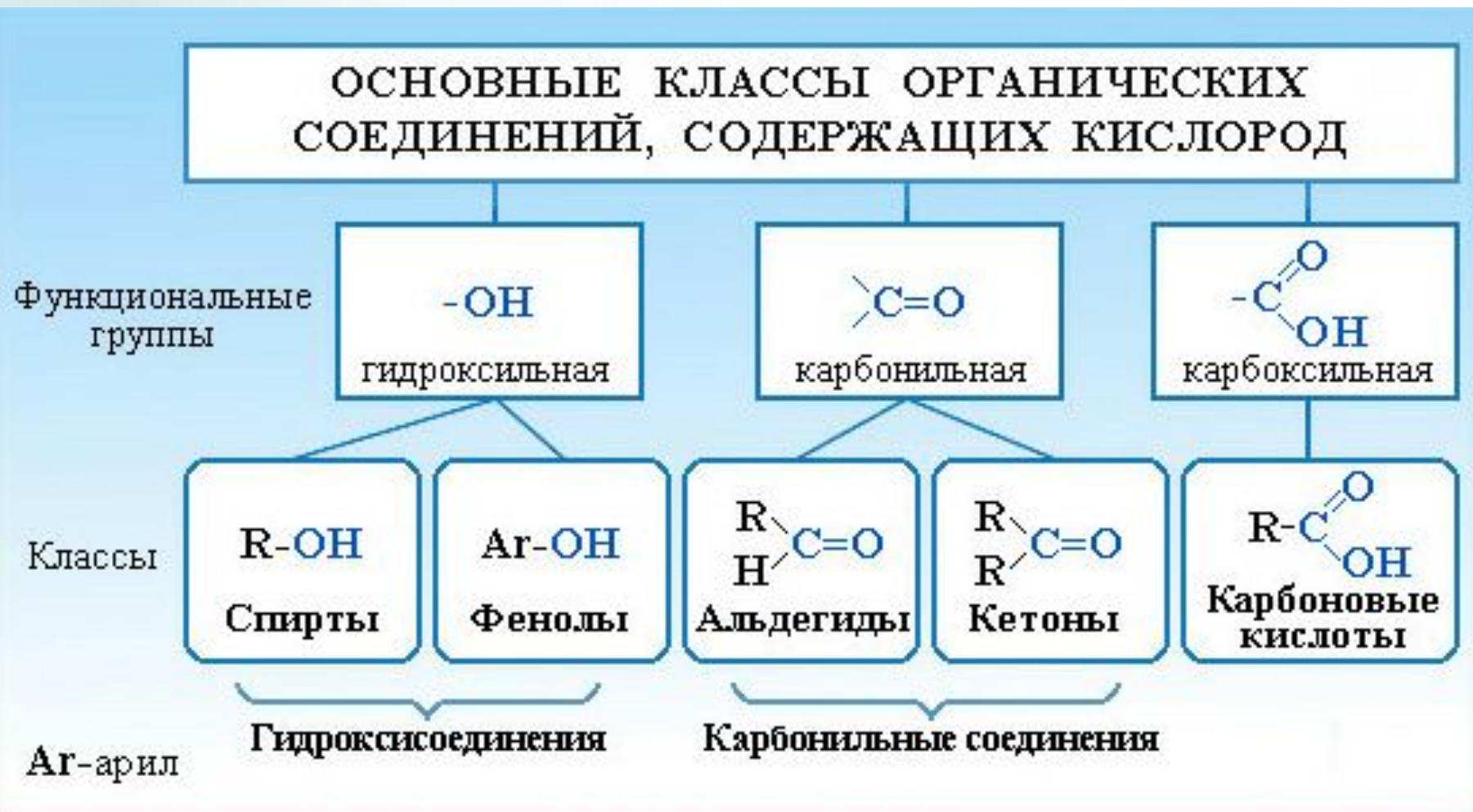
Кислородсодержащие органические соединения

лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

Кислородсодержащие органические соединения

- известно большое число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород.
- атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному классу.

Основные кислородсодержащие соединения

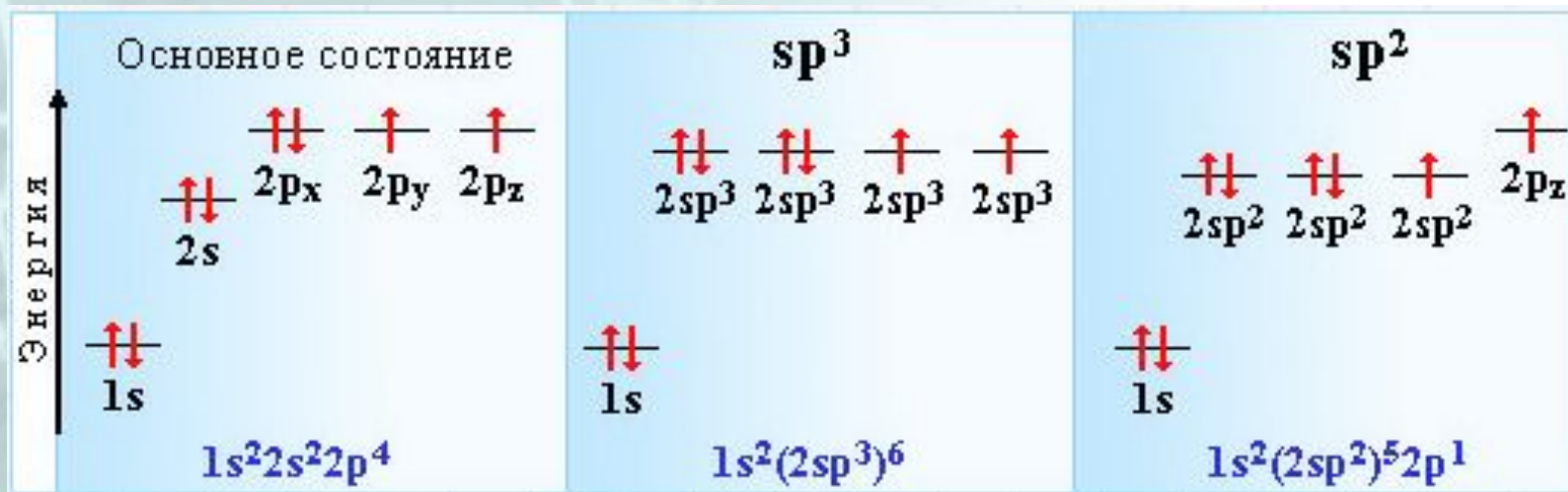


Функциональные группы

- HO-R-CHO - гидроксикальдегиды
- $\text{HO-R-CO-R}'$ - гидроксикетоны
- HO-R-COOH - гидроксикислоты
- ROR' - простые эфиры
- RCOOR' - сложные эфиры
- RCONH_2 - амиды
- $(\text{RCO})_2\text{O}$ - ангидриды
- RCOCl - хлорангидриды

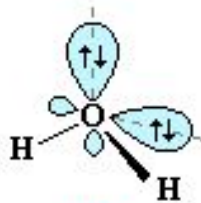
Строение кислорода

- Кислород – элемент VI A группы 2-го периода периодической системы; порядковый номер 8; атомная масса 16; электроотрицательность 3,5.
- Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^4$:

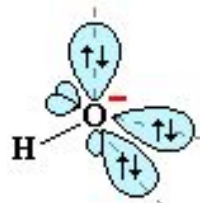


sp^3 -состояние

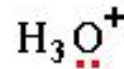
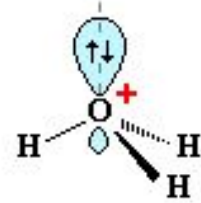
- Соединения, содержащие атом кислорода в sp^3 -гибридизованном состоянии:



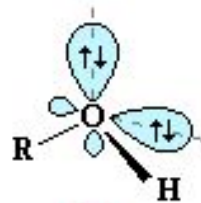
вода



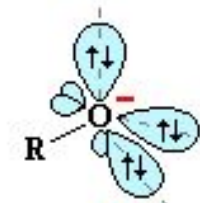
гидроксид-анион



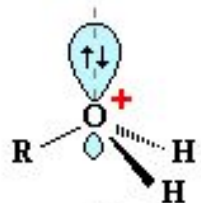
гидроксоний-катион



спирт



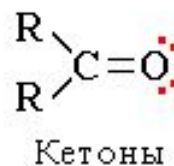
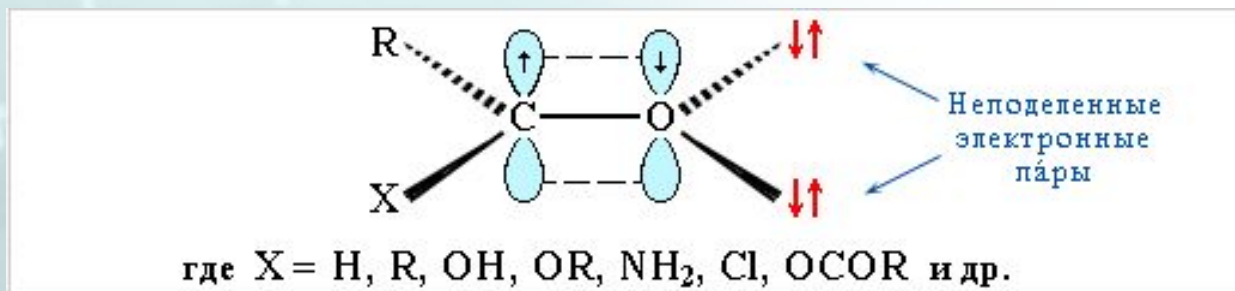
алкоксид-анион



катион
алкилгидроксония

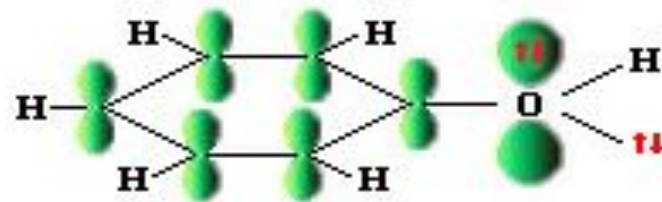
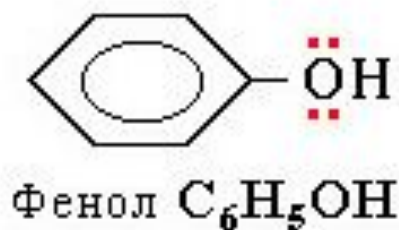
sp^2 -состояние

- sp^2 -Гибризованный атом кислорода присутствует в соединениях с карбонильной группой $C=O$



sp^2 -состояние

- Кроме того, кислород в sp^2 -состоянии может быть и в группах OH или OR, если они связаны с sp^2 -атомом C.
- Например, в феноле:



Гидроксисоединения

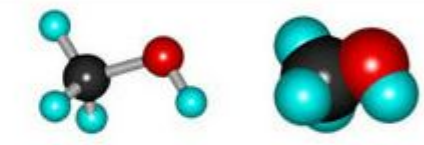
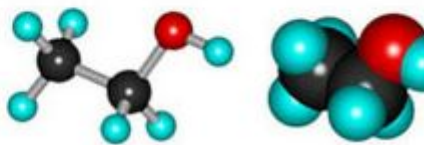
- вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп $-OH$, связанных с углеводородным радикалом:
 - спирты $R-OH$
 - фенолы $Ar-OH$

R – алкил (алифатический радикал);

Ar – арил (ароматический радикал, радикал фенил $-C_6H_5$)

Спирты

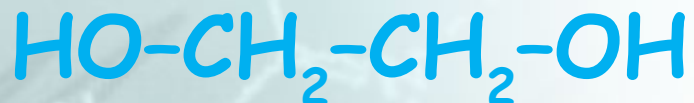
- Спирты - соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп.
- Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой R-OH.

Простейшие спирты		
Название	Формула	Модели
Метиловый спирт (метанол)	$\text{CH}_3\text{-OH}$	
Этиловый спирт (этанол)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	

Классификация спиртов

1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на

- одноатомные (одна группа -ОН),
 - многоатомные (две и более групп -ОН).
- Современное название многоатомных спиртов - полиолы (диолы, триолы и т.д):
- двухатомный спирт - этиленгликоль (этандиол)



- трехатомный спирт - глицерин (пропантриол-1,2,3)



Классификация спиртов

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксигруппа, различают спирты

- первичные $R-CH_2-OH$,
- вторичные R_2CH-OH ,
- третичные R_3C-OH .



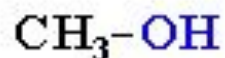
Классификация спиртов

3. По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

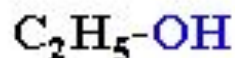
- предельные, или алканолы ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$)
- непредельные, или алкенолы ($\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$)
- ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$).

Номенклатура спиртов

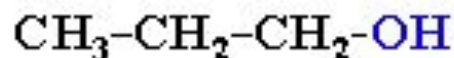
- Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса -ол и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо):



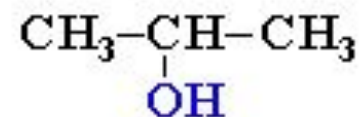
метанол



этанол



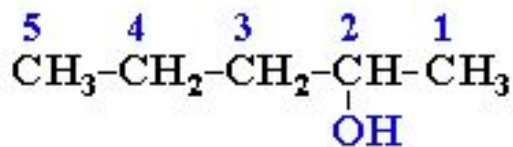
пропанол-1



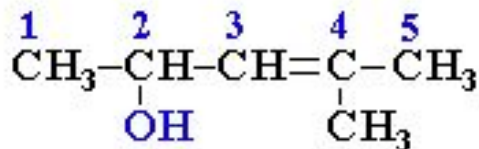
пропанол-2

Номенклатура спиртов

- Нумерация ведется от ближайшего к ОН-группе конца цепи:



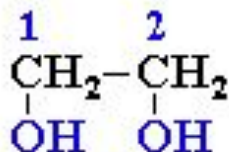
пентанол-2



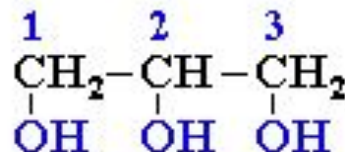
4-метилпентен-3-ол-2

Номенклатура спиртов

- В многоатомных спиртах положение и число OH -групп указывают суффиксами **диол**, **триол** и цифрами:



этандиол-1,2
(этиленгликоль)



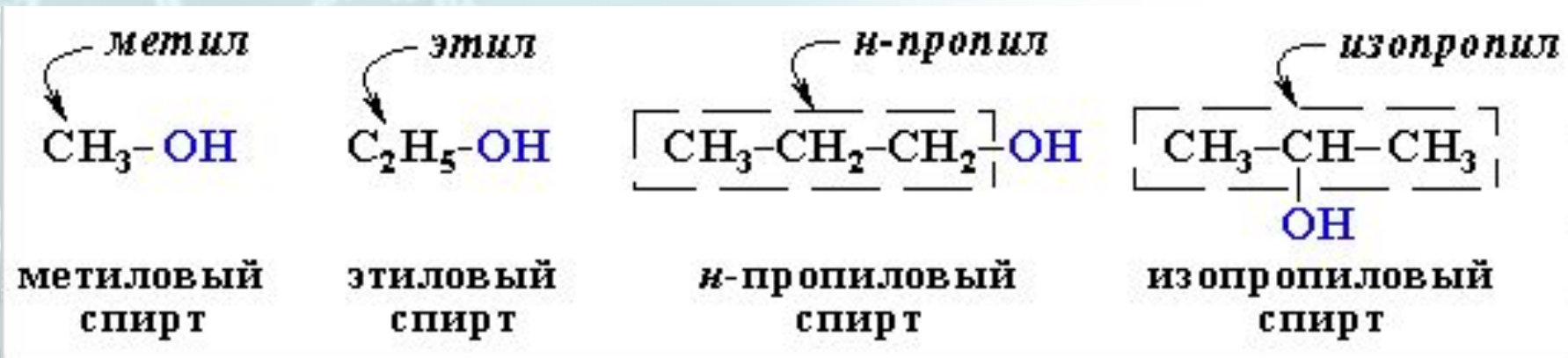
пропантриол-1,2,3
(глицерин)

Номенклатура спиртов

- Радикально-функциональная номенклатура ИЮПАК, наличие функциональной группы отражают не суффиксом, а названием соответствующего класса соединений:
- C_2H_5OH - этиловый спирт;
- C_2H_5Cl - этилхлорид;
- $CH_3-O-C_2H_5$ - метилэтиловый эфир;
- $CH_3-CO-CH=CH_2$ - метилвинилкетон.

Номенклатура спиртов

- Названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова спирт:

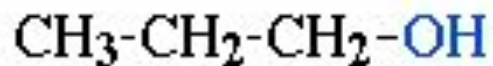


Назовите следующие спирты:

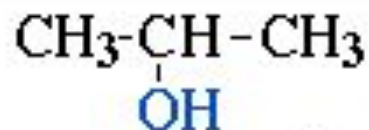
- $\text{CH}_3\text{—OH}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

Структурная изомерия спиртов

1. изомерия положения OH-группы (начиная с C₃):



пропанол-1
(н-пропиловый спирт)



пропанол-2
(изопропиловый спирт)

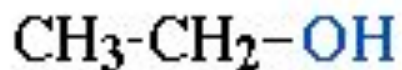
Структурная изомерия спиртов

2. углеродного скелета (начиная с C_4); формуле C_4H_9OH соответствует 4 структурных изомера):



Структурная изомерия спиртов

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



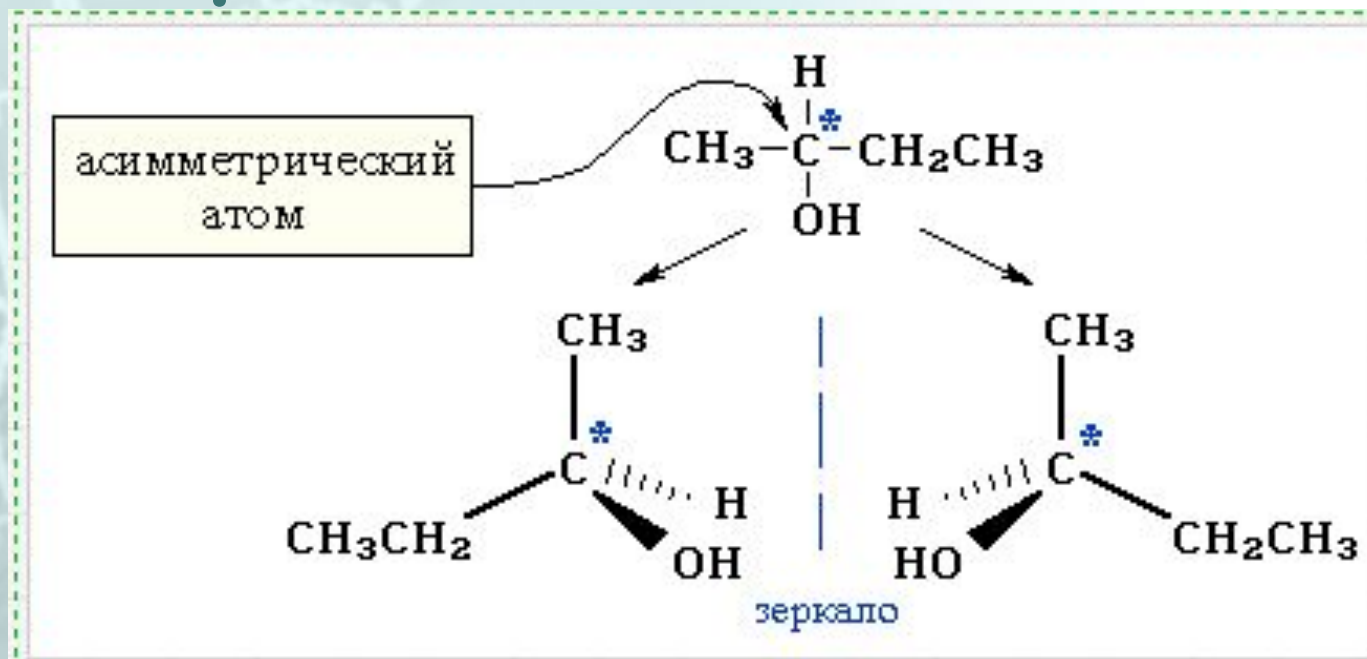
этиловый спирт



диметиловый эфир

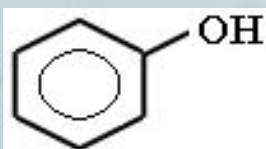
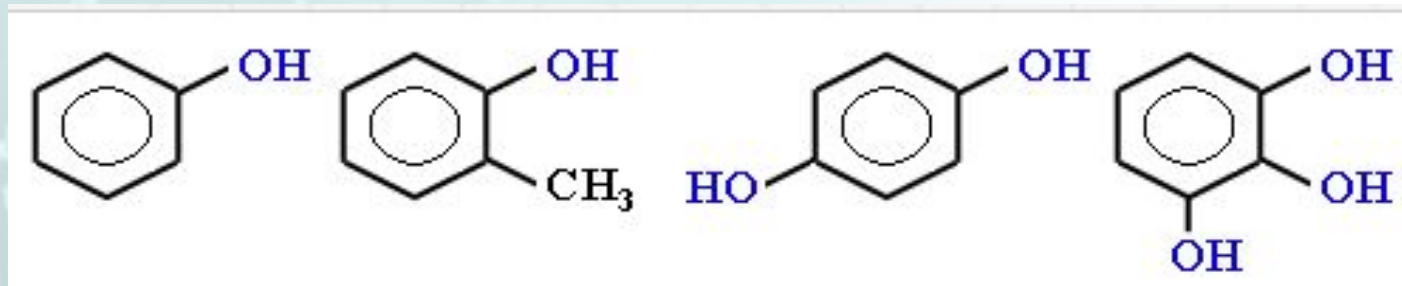
Пространственная изомерия

- Для спиртов с асимметрическим атомом характерна оптическая изомерия:

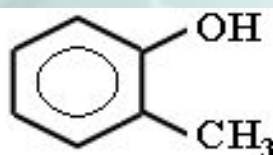


Фенолы

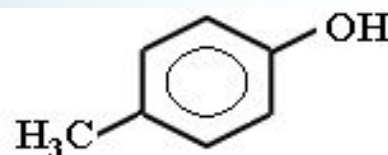
- гидроксисоединения, в молекулах которых **ОН-группы связаны непосредственно с бензольным ядром:**



Фенол



орто-Крезол
(1-гидрокси-
2-метилбензол)



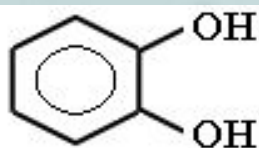
пара-Крезол
(1-гидрокси-
4-метилбензол)

Фенолы

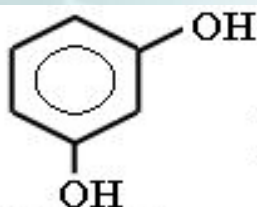
В зависимости от числа OH -групп различают:

- одноатомные фенолы
- многоатомные.

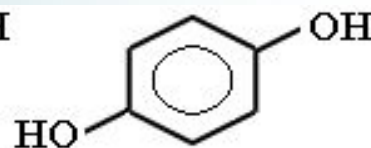
Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные:



Пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



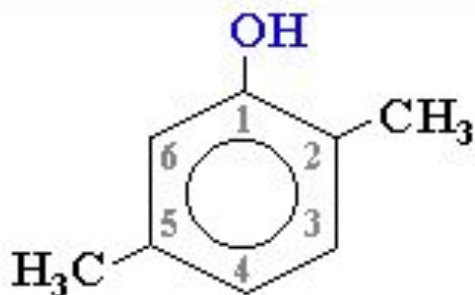
Резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)



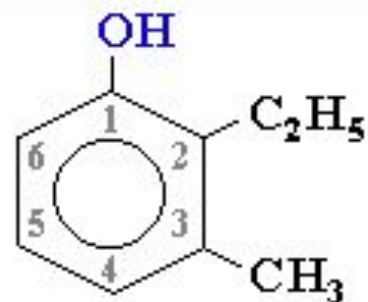
Гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)

Номенклатура фенолов

- Одноатомные фенолы называются как производные от первого вещества этого ряда - фенола:



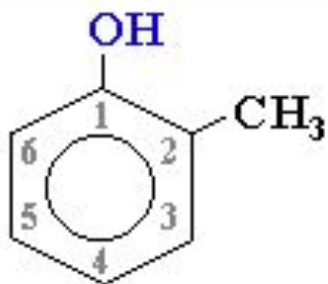
2,5-диметилфенол



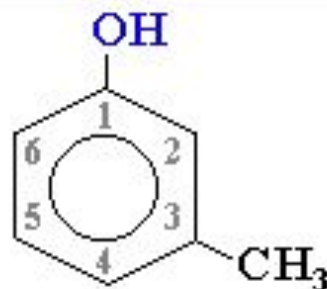
3-метил-2-этилфенол

Номенклатура фенолов

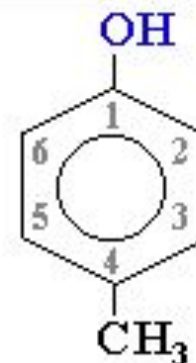
- В названиях монозамещённых фенолов применяют приставки - *орто*, *мета*, *пара*, а сами фенолы называют крезолами:



орто-крезол
(2-метилфенол)



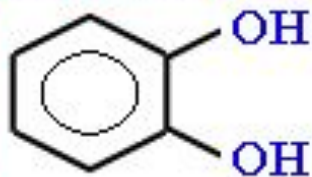
мета-крезол
(3-метилфенол)



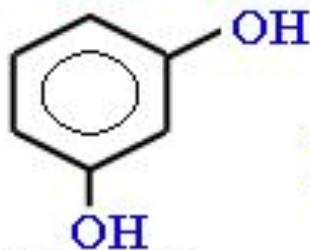
пара-крезол
(4-метилфенол)

Номенклатура фенолов

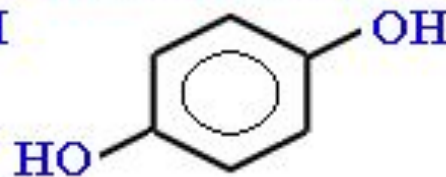
- Для большинства многоатомных фенолов сохраняются тривиальные названия:



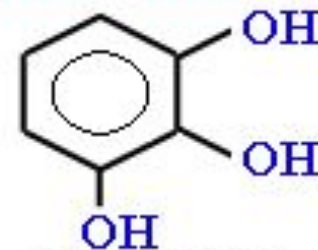
Пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



Резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)



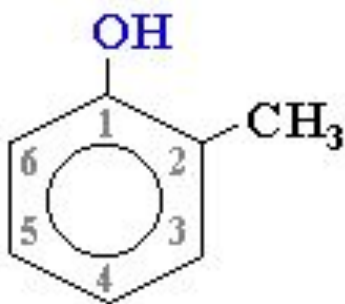
Гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)



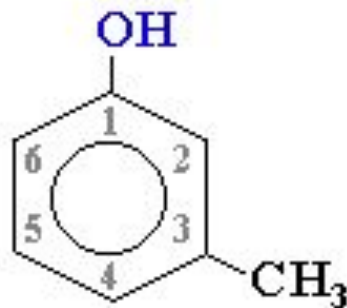
Пирогаллол
(1,2,3-тригидрокси-
бензол)

Структурная изомерия фенолов

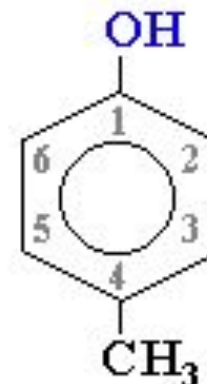
1. Изомерия положения OH-группы:



орто-крезол
(2-метилфенол)



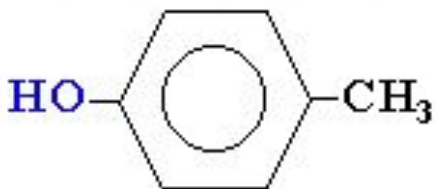
мета-крезол
(3-метилфенол)



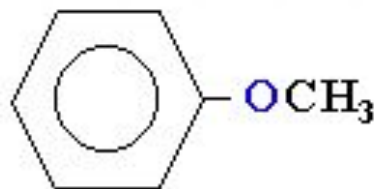
пара-крезол
(4-метилфенол)

Структурная изомерия фенолов

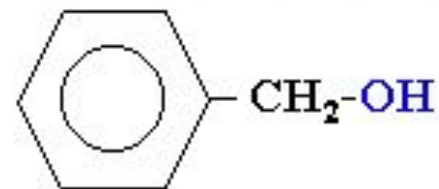
2. межклассовая изомерия алкилфенолов с простыми эфирами и ароматическими спиртами:



пара-крезол



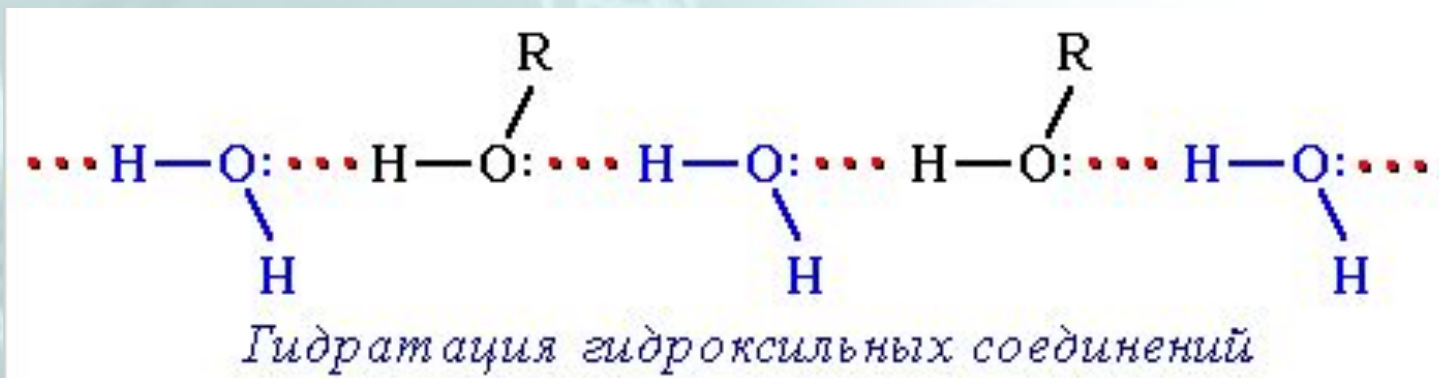
метилфениловый
эфир



бензиловый
спирт

Химические свойства спиртов

Следствием полярности связи O-H и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию водородных связей:



Химические свойства спиртов

Поэтому даже низшие спирты - жидкости с относительно высокой температурой кипения

При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают:

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Метанол	CH_3OH	-98	64,5
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	78,4
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-12	197
Глицерин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	17	290
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	43	182

Химические свойства спиртов

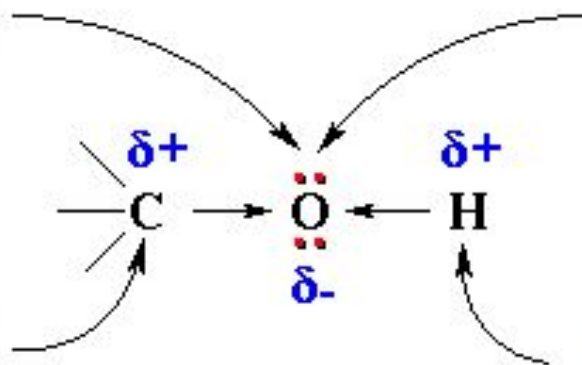
- В химических реакциях возможно разрушение:
 - С-ОН с отщеплением ОН-группы
 - О-Н с отщеплением водорода.
- Это могут быть реакции замещения, или реакция отщепления (элиминирования),
- Полярный характер связей С-О и О-Н способствует протеканию реакций по ионному механизму.

Химические свойства спиртов

- При разрыве связи O-H с отщеплением протона H^+ проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи C-O - свойства основания и нуклеофильного реагента:

Взаимодействие с электрофилом E^+ (нуклеофильные свойства)

Взаимодействие с нуклеофилом $X:$ (электрофильные свойства)



Присоединение H^+ (основные свойства)

Отщепление H^+ (кислотные свойства)

Химические свойства спиртов

- К наиболее характерным реакциям с разрывом связи O-H, относятся:
 - реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства);
 - реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров);
 - реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании.

Химические свойства спиртов

- 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:
 $\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные}.$

Химические свойства фенолов

- Фенолы в большинстве реакций по связи O-H активнее спиртов,
- эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π -сопряжения).

Химические свойства спиртов

- Одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al), образуя соли - алкоголяты (алкоксиды):



Химические свойства спиртов

- Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются :



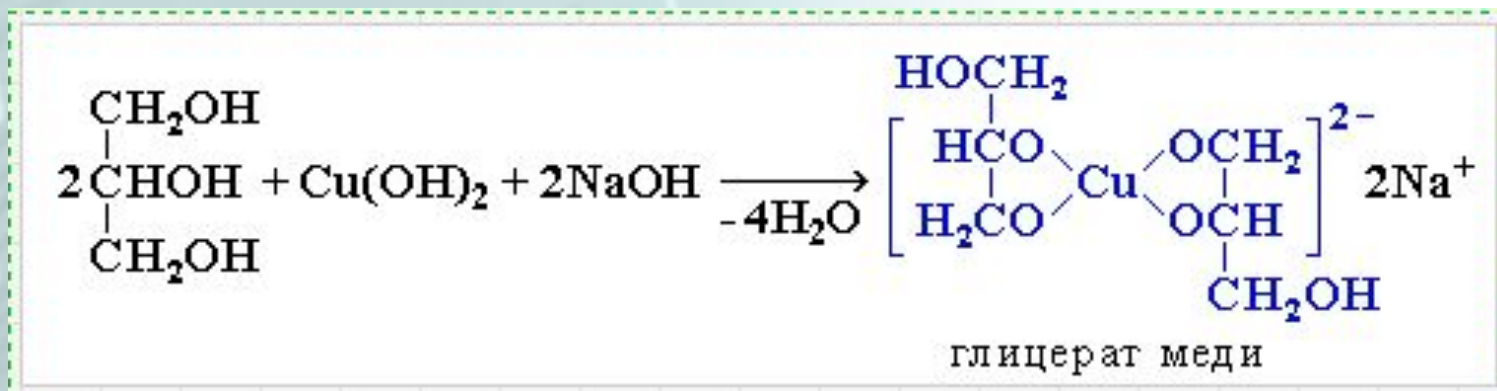
- Спирты – более слабые кислоты, чем вода, поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются.

Химические свойства спиртов

- Многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (-I-эффект OH-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты.
- Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов.

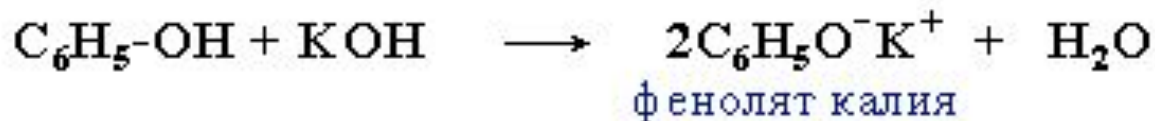
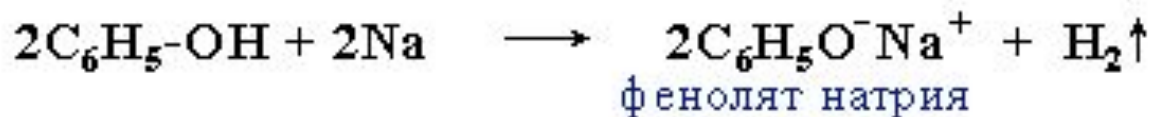
Химические свойства спиртов

- Многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, взаимодействуют с раствором гидроксида меди (II), образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



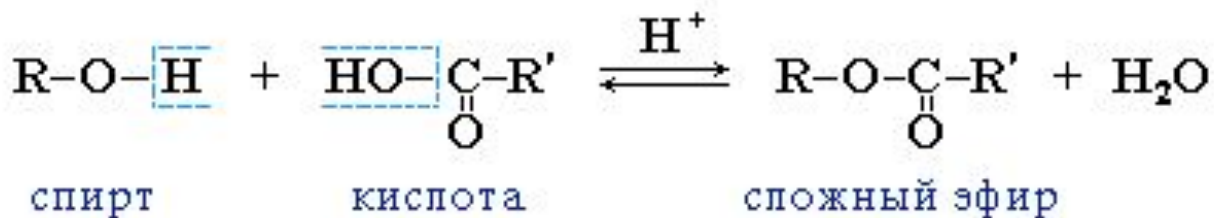
Химические свойства фенолов

- Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода.
- Фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли - феноляты: .



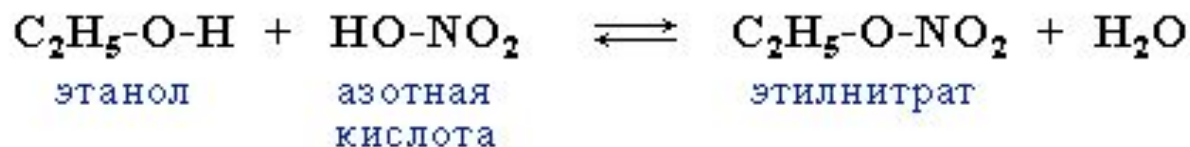
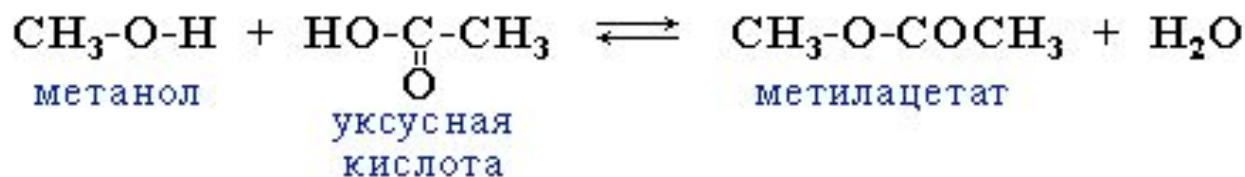
Образование сложных эфиров

- Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры.
- Реакция обратима (обратный процесс - гидролиз сложных эфиров):



Образование сложных эфиров

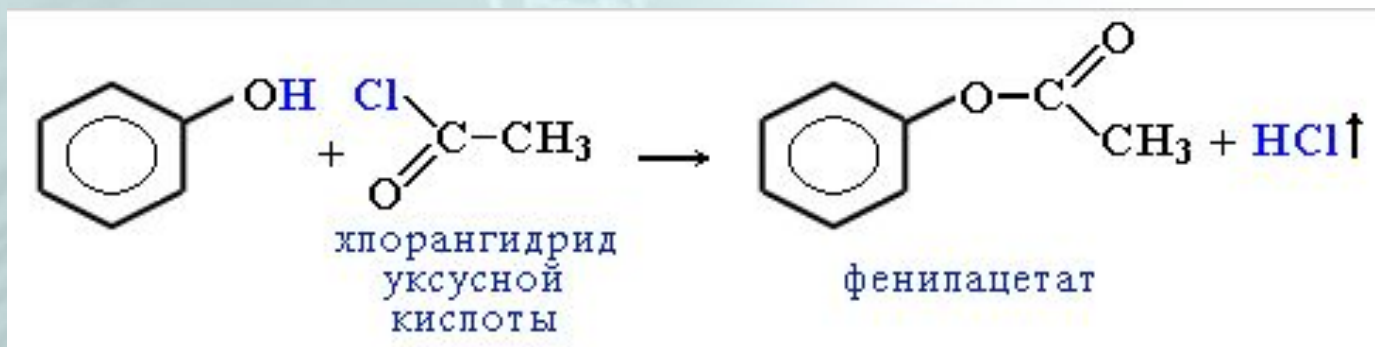
- Название сложного эфира образуется от углеводородного радикала:



- Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным.

Химические свойства фенолов

- Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами.
- Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды):



Простые эфиры

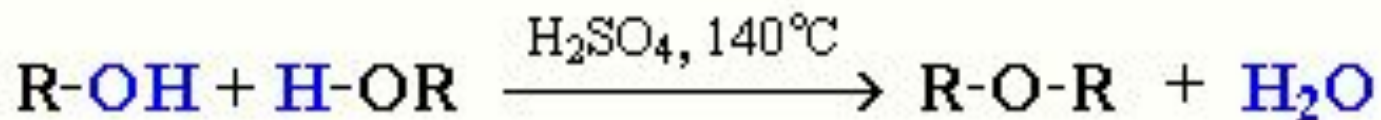
- Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $R'-O-R''$, где R' и R'' - различные или одинаковые радикалы.

Простые эфиры

- Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов.
- Названия этих соединений строятся из названий радикалов (в порядке возрастания молекулярной массы) и слова "эфир":
- CH_3OCH_3 - диметилловый эфир;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ - метилэтиловый эфир.

Простые эфиры

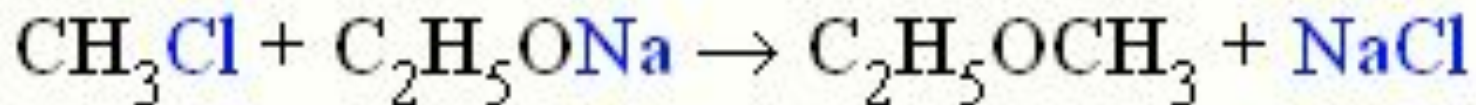
- Симметричные простые эфиры R-O-R получают при межмолекулярной дегидратации спиртов:



- Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы HO⁻ (в одной молекуле спирта) на группу RO⁻ (от другой молекулы).

Простые эфиры

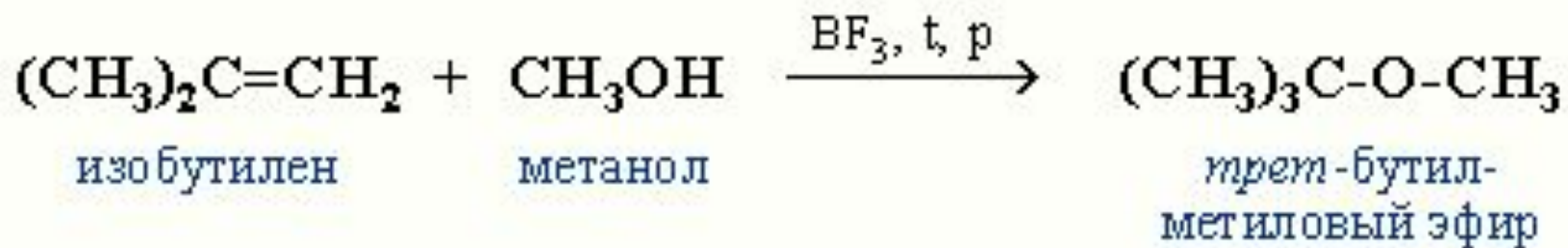
- Эфиры несимметричного строения $R-O-R'$ образуются при взаимодействии галогенуглеводорода и алкоголята (синтез Вильямсона):



- В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl^-) на алкоксигруппу (CH_3O^-).

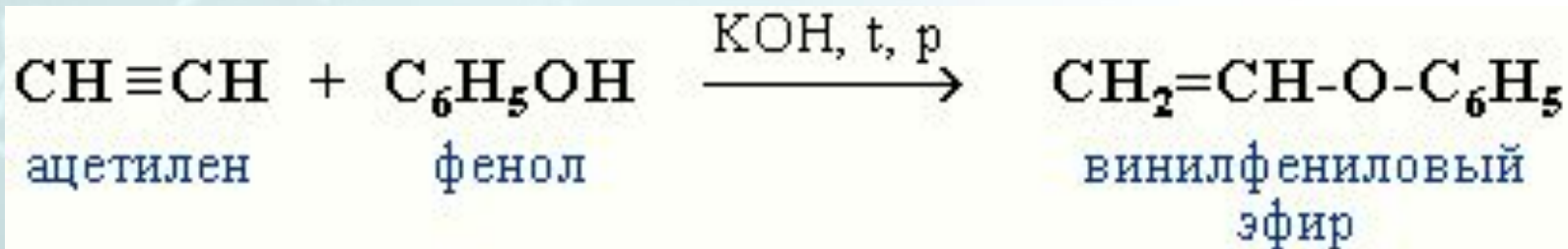
Простые эфиры

- Простые эфиры получают также присоединением спиртов и фенолов к ненасыщенным углеводородам.
- а) Присоединение к алкенам:



Простые эфиры

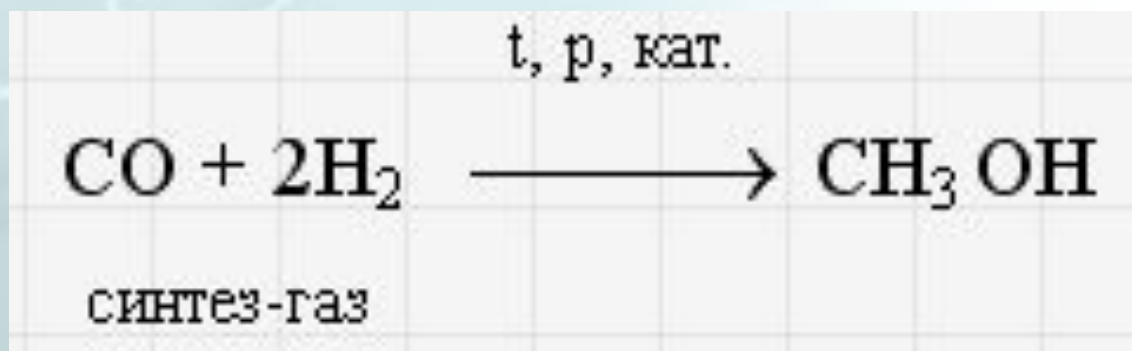
- б) Присоединение к алкинам (образование виниловых эфиров):



- Механизм реакции – нуклеофильное присоединение по тройной связи. Нуклеофил – феноксид-анион ArO^- (или алкоксид-анион RO^-), образующийся из фенола (или спирта) под действием щелочи.

Получение спиртов и фенолов

- I. Метанол получают из синтез-газа над катализаторами (оксид Zn, Cr, Al):

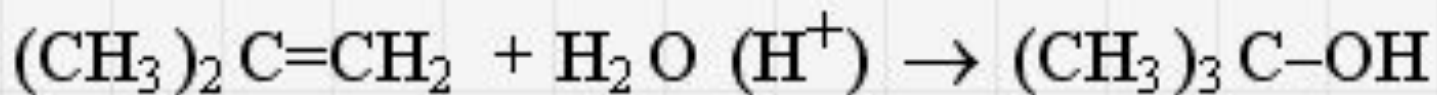
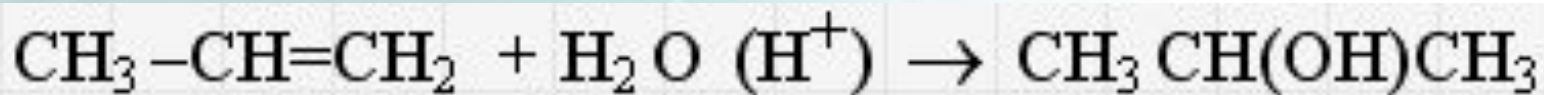


Получение спиртов и фенолов

- 2. Этанол в промышленности получают несколькими способами:
- а) ферментативное брожение глюкозы (пищевой спирт): $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$
- б) гидролиз древесины и последующее её сбраживание (гидролизный спирт)
- в) гидратация этилена (синтетический спирт): $CH_2=CH_2 + H_2O (H^+) \rightarrow CH_3CH_2OH$

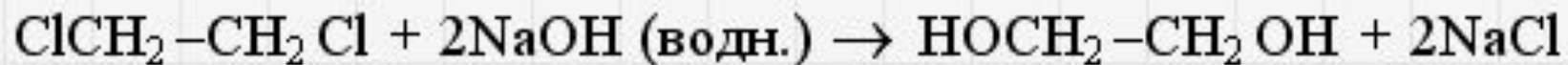
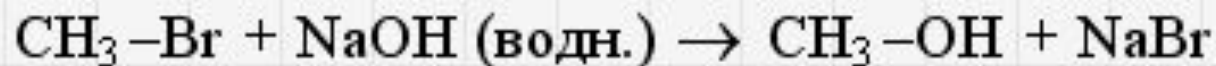
Получение спиртов и фенолов

- 3. Гидратация алкенов: присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов:



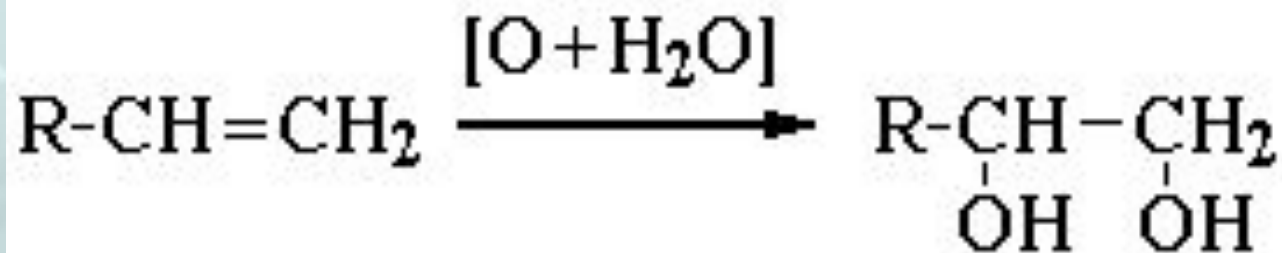
Получение спиртов и фенолов

4. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



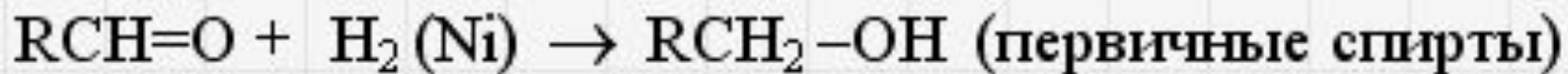
Получение спиртов и фенолов

- 5. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



Получение спиртов и фенолов

- 6. восстановление альдегидов и кетонов:



Получение спиртов и фенолов

- 7. Кумольный способ получения фенола (СССР, 1949 г.).
- Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность:



Получение спиртов и фенолов

- 8. фенолы и крезолы извлекают из каменноугольной смолы, которая образуется при получении кокса и полукочка для металлургической промышленности

Применение спиртов

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH :

- производство формальдегида
- муравьиной кислоты;
- растворитель.

Применение спиртов

Этанол (этиловый спирт) C_2H_5OH :

- производство ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена, простых и сложных эфиров;
- растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств;
- производство ликеро-водочных изделий;
- дезинфицирующее средство в медицине;
- горючее для двигателей, добавка к моторным топливам

Применение спиртов

Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$:

- производство пластмасс;
- компонент антифризов;
- сырьё в органическом синтезе

Применение спиртов

Глицерин $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$:

- фармацевтическая и парфюмерная промышленность;
- смягчитель кожи и тканей;
- производство взрывчатых веществ

Применение спиртов

Фенол C_6H_5OH :

- производство фенолформальдегидных смол;
- полупродукт в органическом синтезе

1. Контрольная работа

1. Соединение $\text{CH}_3\text{-CHON-CH}_2\text{-CH}_3$ относится к классу:

Ответ 1 : алканов

Ответ 2 : алкенов

Ответ 3 : алканолов

Ответ 4 : фенолов

Ответ 5 : алкандиолов :

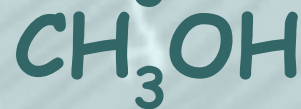
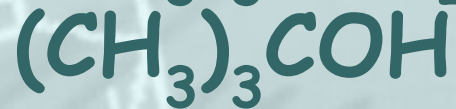
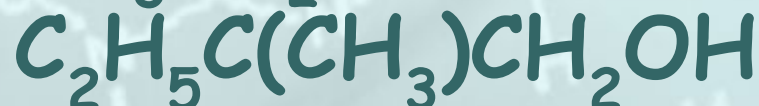
2. Контрольная работа

Дайте названия следующих спиртов, полученных из алканов:

- бутан
- гептан
- октан
- пропан
- пентан
- гексан

3. Контрольная работа

Сколько первичных, вторичных и третичных спиртов приведено ниже?



4. Контрольная работа

Какой вид химической связи определяет отсутствие среди гидроксисоединений газообразных веществ (при обычных условиях)?

Ответ 1: ионная

Ответ 2: ковалентная

Ответ 3: донорно-акцепторная

Ответ 4: водородная

5. Контрольная работа

Какое вещество образуется при нагревании этилового спирта до температуры ниже 140°C в присутствии концентрированной серной кислоты?

Ответ 1: уксусный альдегид

Ответ 2: диметиловый эфир

Ответ 3: этилен

Ответ 4: ацетон

6. Контрольная работа

Водород выделяется в реакции ...

Ответ 1: этанол + уксусная кислота

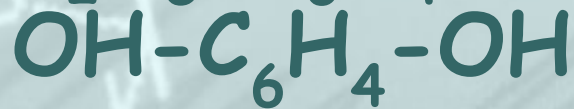
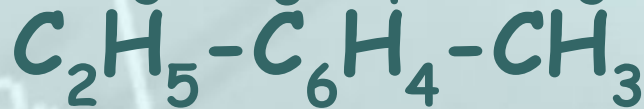
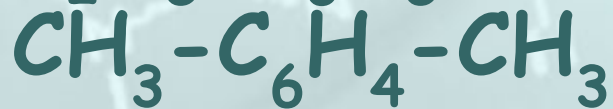
Ответ 2: этанол + Na металлический

Ответ 3: этанол + водный раствор NaOH

Ответ 4: этанол + уксусный альдегид

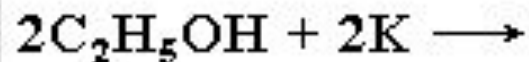
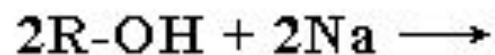
7. Контрольная работа

Нарисуйте структурные формулы и назовите следующие соединения:



Свойства спиртов

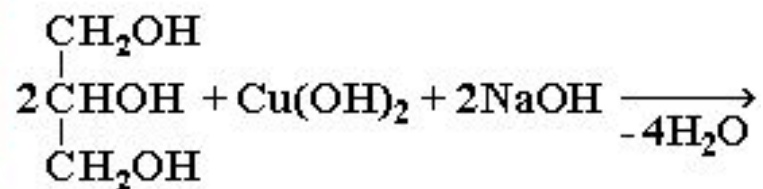
- Взаимодействие спирта и натрия



- Напишите уравнения реакций.
- (видеоролик or3.exe в папке лабораторные опыты-кислородсодержащие соединения)

Свойства спиртов

- Образование глицерата меди.
- Напишите уравнение реакции:



- (видеоролик or2.exe в папке лабораторные - опыты кислородсодержащие соединения)