E-mail: irkrav66@gmail.com

Основы органической химии

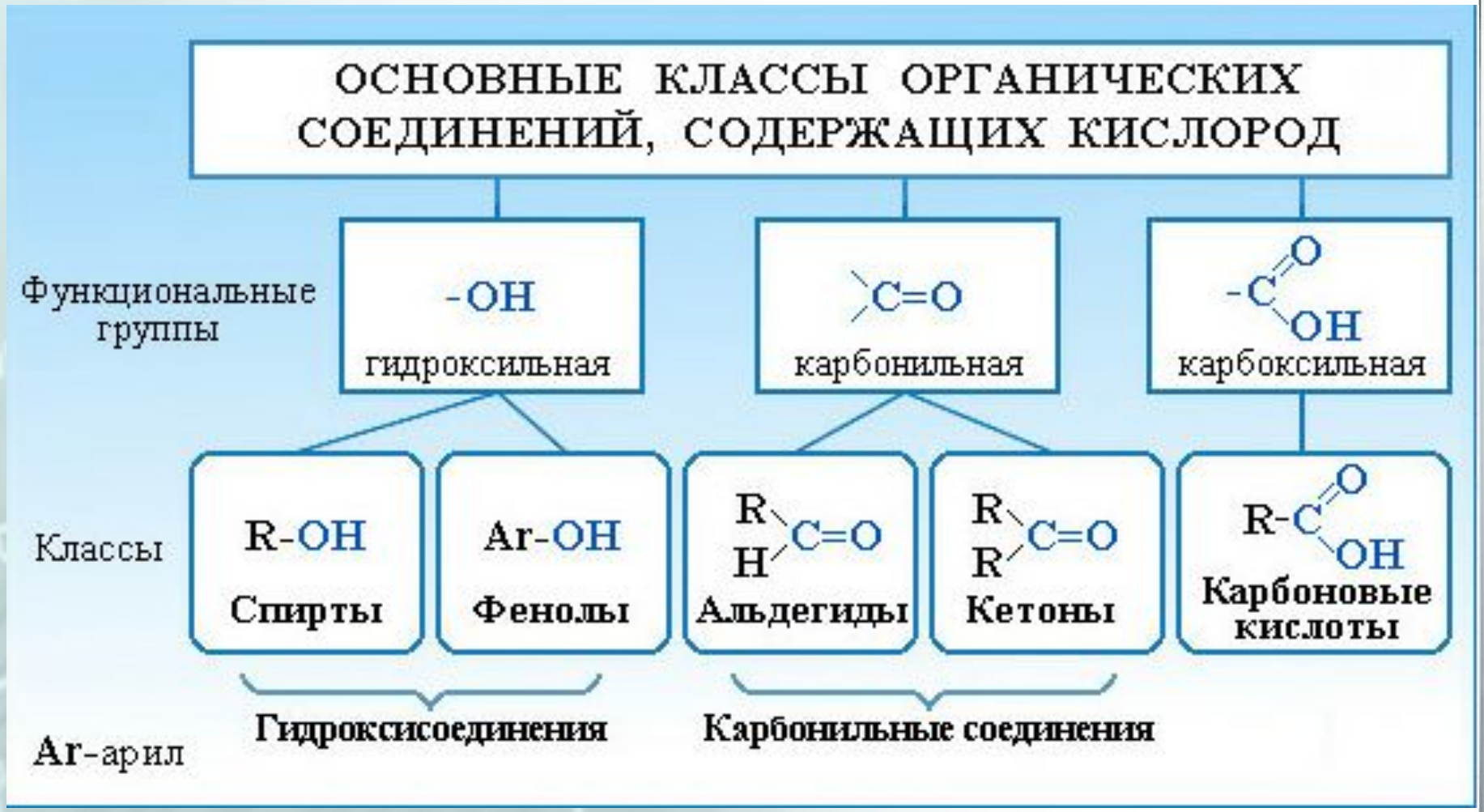
Кислородсодержащие органические соединения

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

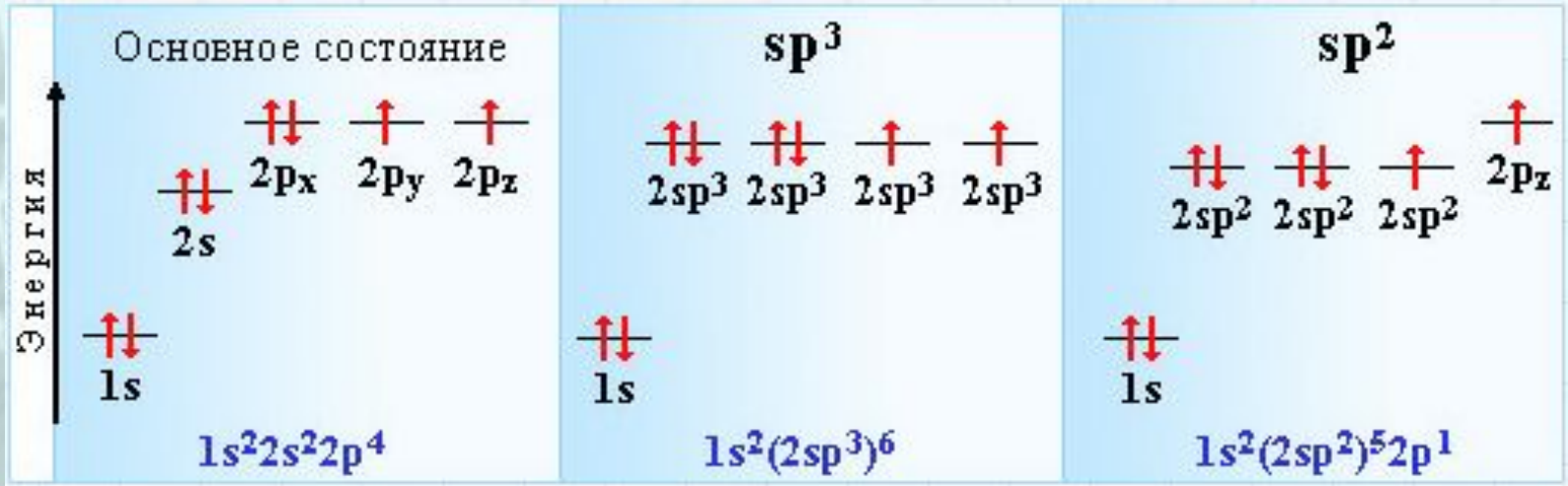


Функциональные группы

- HO–R–CHO - гидроксиальдегиды
- HO–R–CO–R' - гидроксикетоны
- HO–R–COOH - гидроксикислоты
- ROR' - простые эфиры
- RCOOR' - сложные эфиры
- $RCONH_2$ - амиды
- $(RCO)_2O$ - ангидриды
- RCOCl - хлорангидриды

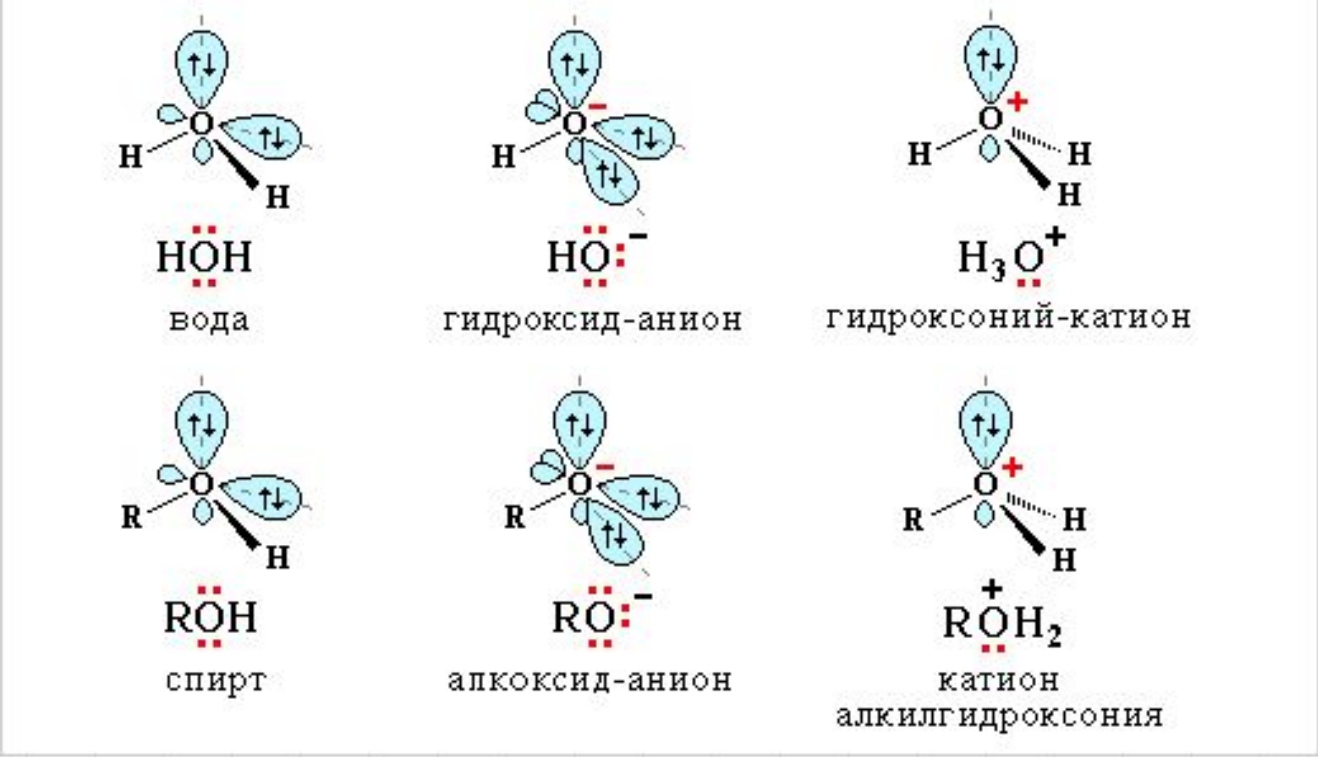
Строение кислорода

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



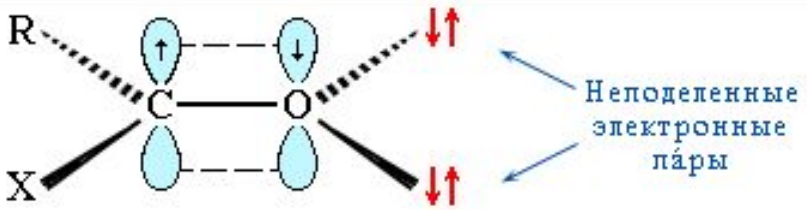
sp^3-состояние

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

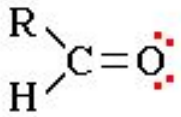


sp^2-состояние

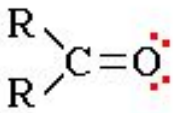
- sp^2-Гибридизованный атом кислорода присутствует в соединениях с карбонильной группой C=O



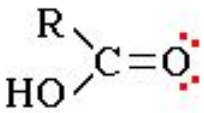
где X = H, R, OH, OR, NH_2, Cl, OCOR и др.



Альдегиды



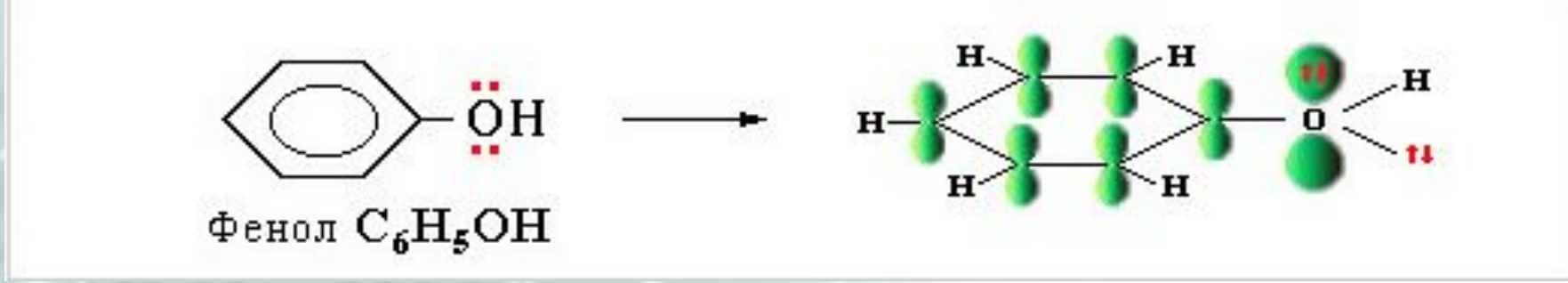
Кетоны



Карбоновые кислоты

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:



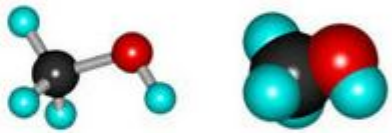
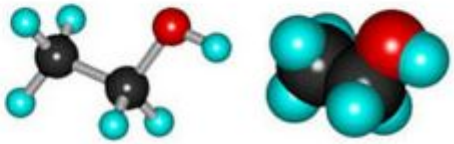
Гидроксисоединения

- 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)	CH_3-OH	
Этиловый спирт (этанол)	CH_3CH_2-OH	

Классификация спиртов

1. 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):
  - двухатомный спирт – **этиленгликоль** (этандиол)

$$HO-CH_2-CH_2-OH$$

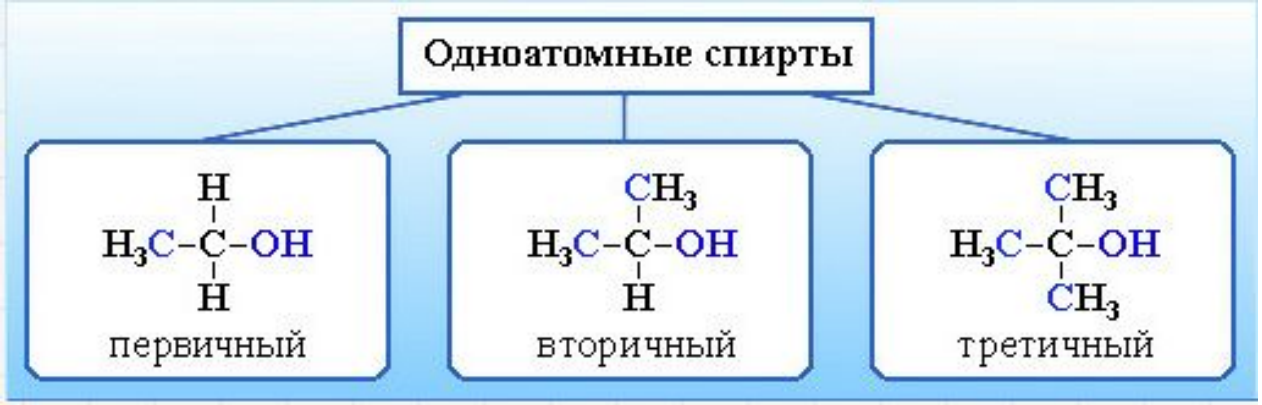
  - трехатомный спирт – **глицерин** (пропантриол-1,2,3)

$$HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$$

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 (CH_3CH_2–OH)
- **непредельные**, или алкенолы (CH_2=CH–CH_2–OH)
- **ароматические** ($C_6H_5CH_2$–OH).

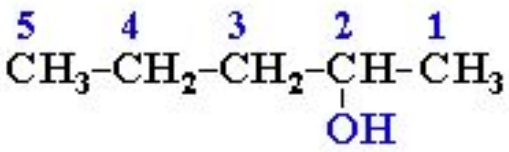
Номенклатура спиртов

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

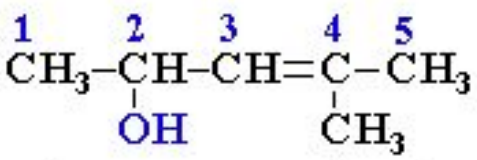
CH_3-OH	C_2H_5-OH	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH(OH)-CH_3$
метанол	этанол	пропанол-1	пропанол-2

Номенклатура спиртов

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



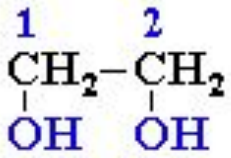
пентанол-2



4-метилпентен-3-ол-2

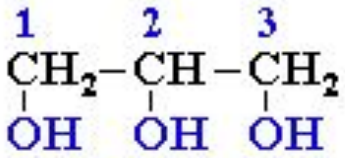
Номенклатура спиртов

- В многоатомных спиртах положение и число ОН-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 добавления слова спирт:

Назовите следующие спирты:

- $CH_3—OH$
- $CH_3—CH_2—OH$
- $CH_3—CH_2—CH_2—OH$
- $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
- $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
- $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$

Структурная изомерия спиртов

1. изомерия положения ОН-группы (начиная с C_3):

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	$CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$
пропанол-1	пропанол-2
(н-пропиловый спирт)	(изопропиловый спирт)

Структурная изомерия спиртов

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

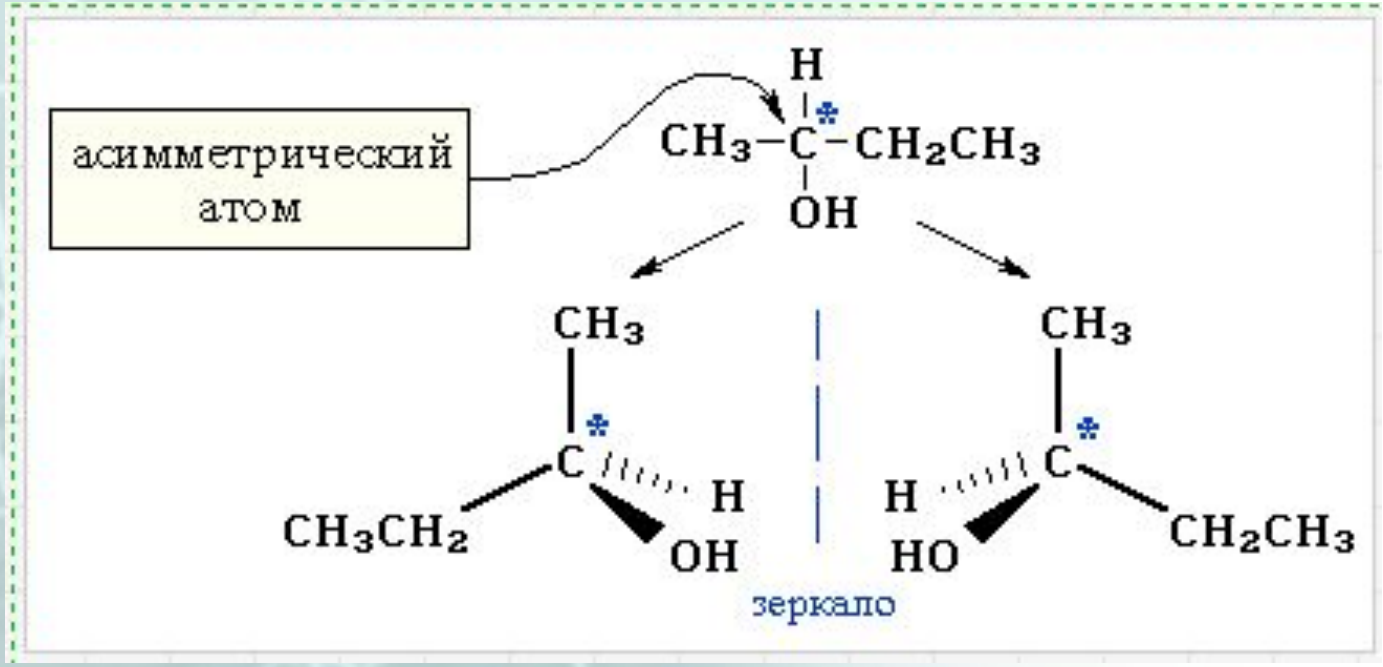
Структурная изомерия спиртов

3. межклассовая изомерия с простыми эфирами - этиловый спирт CH_3CH_2–OH и диметиловый эфир CH_3–O–CH_3):

CH_3-CH_2–OH	CH_3–O–CH_3
этиловый спирт	диметиловый эфир

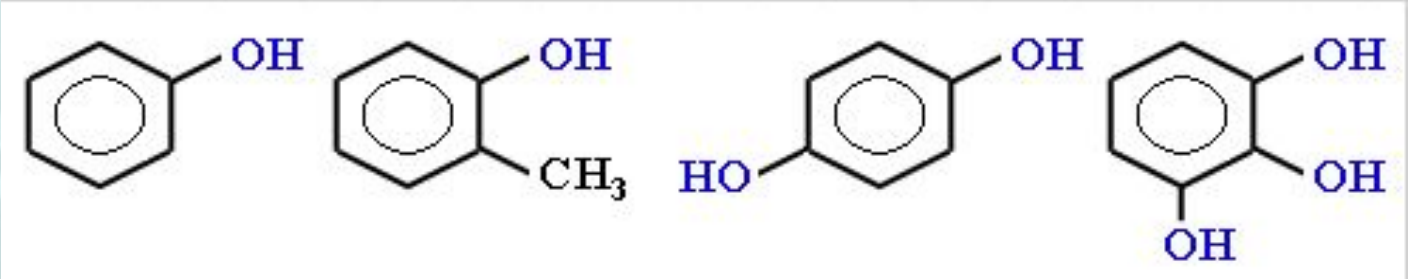
Пространственная изомерия

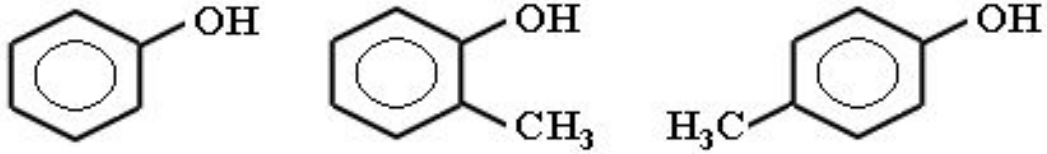
- Для спиртов с асиметрическим атомом характерна оптическая изомерия:



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

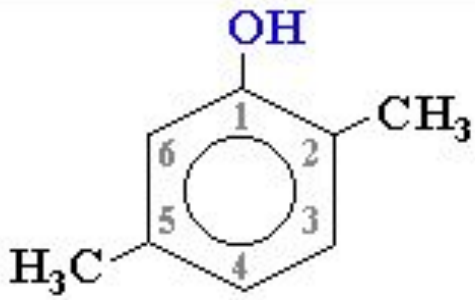
В зависимости от числа ОН-групп различают:

- одноатомные фенолы
- многоатомные.

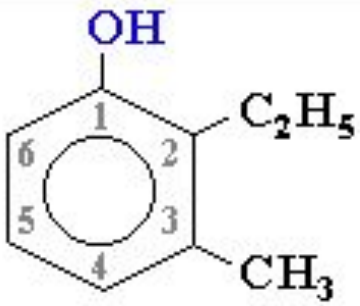
Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные:

Номенклатура фенолов

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



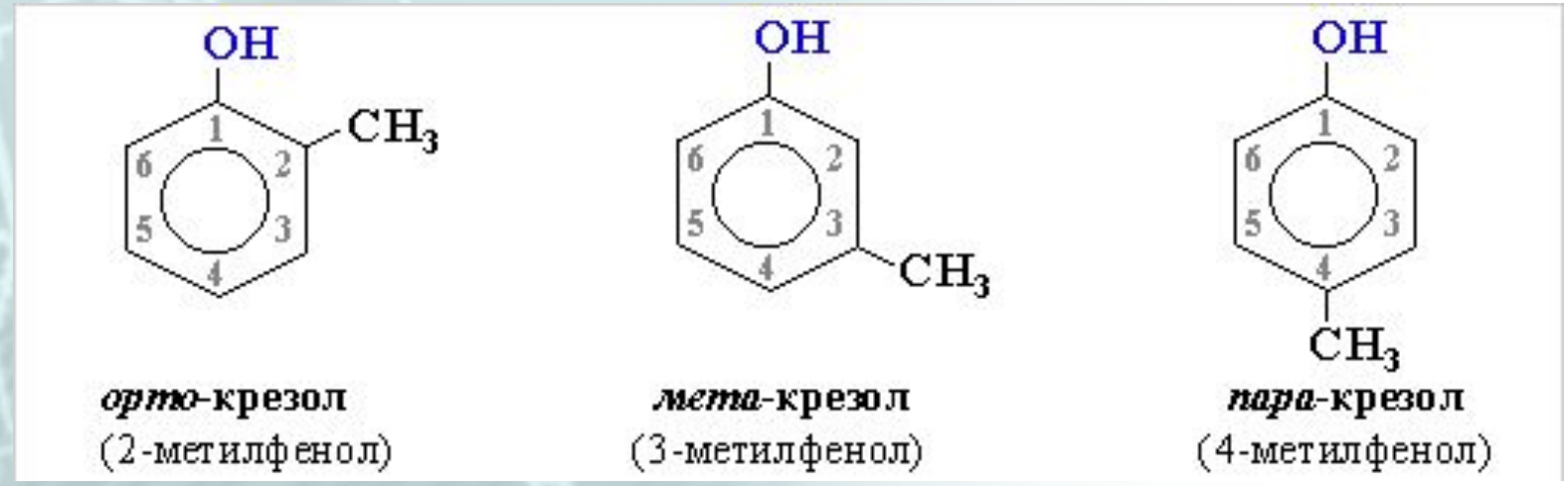
2,5-диметилфенол



3-метил-2-этилфенол

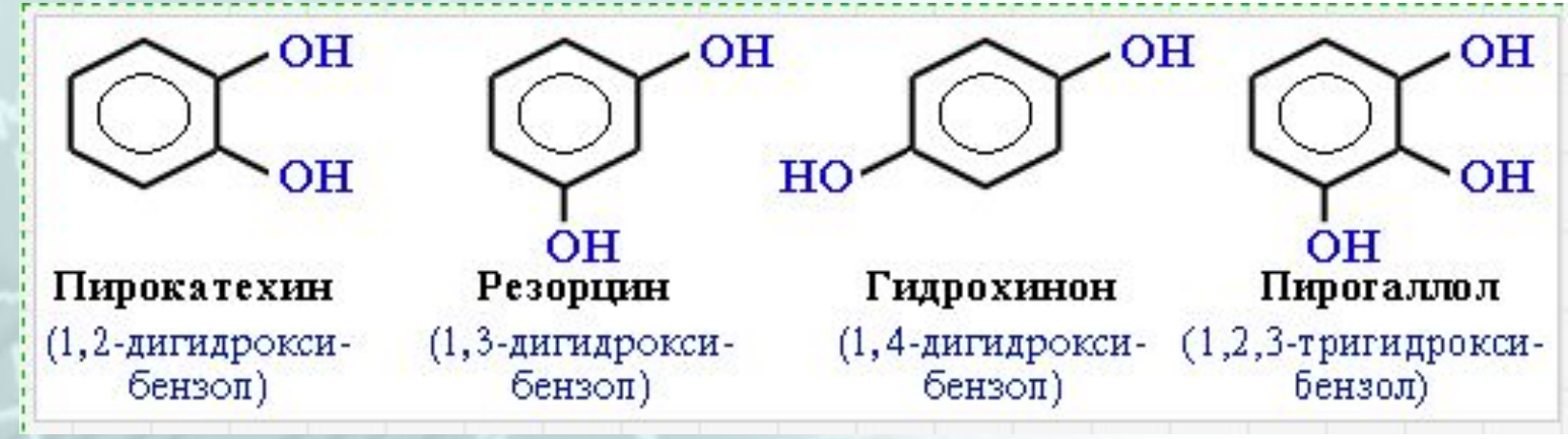
Номенклатура фенолов

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



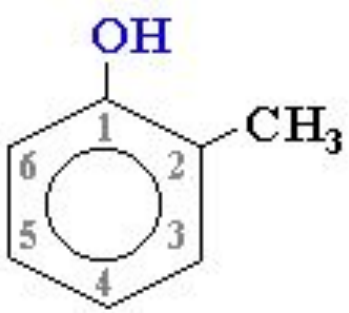
Номенклатура фенолов

- Для большинства многоатомных фенолов сохраняются тривиальные названия:

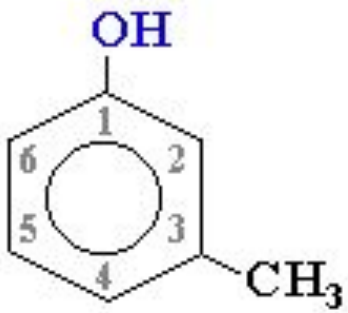


Структурная изомерия фенолов

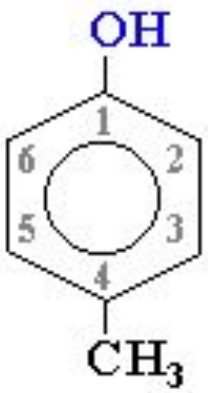
1. Изомерия положения ОН-группы:



***орто*-крезол**
(2-метилфенол)



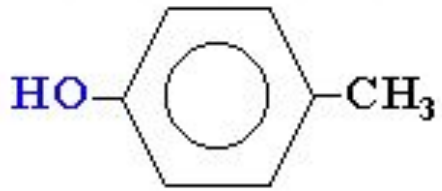
***мета*-крезол**
(3-метилфенол)



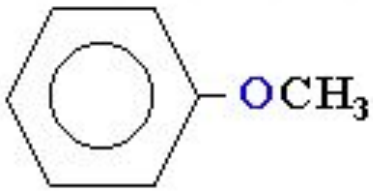
***пара*-крезол**
(4-метилфенол)

Структурная изомерия фенолов

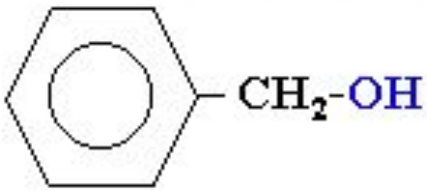
2. межклассовая изомерия алкилфенолов с простыми эфирами и ароматическими спиртами:



пара-крезол



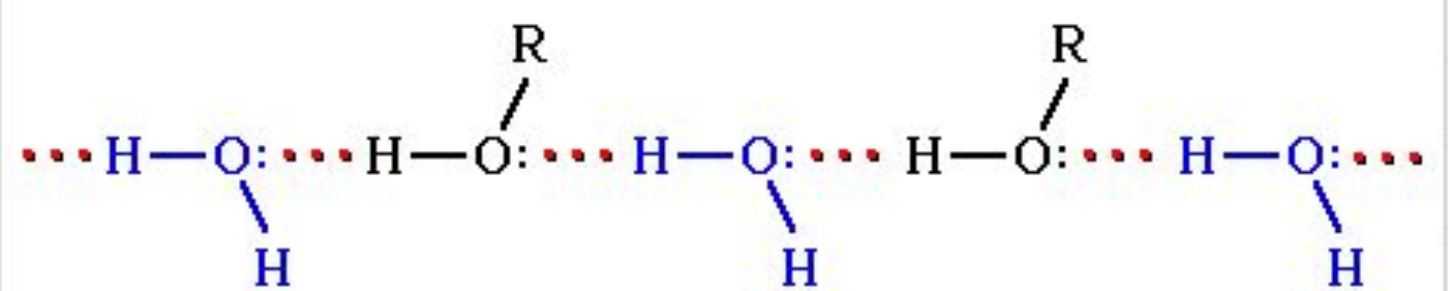
метилфениловый эфир



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:



Гидратация гидроксильных соединений

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:

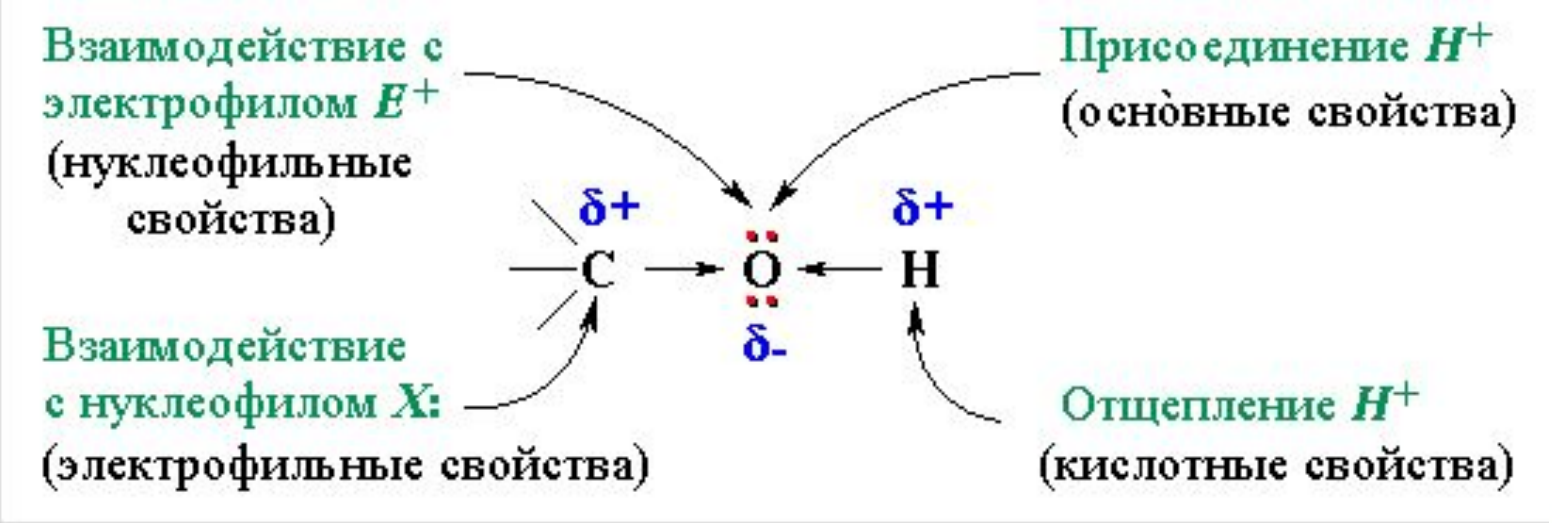
Название	Формула	Т.пл.,°С	Т.кип.,°С
Метанол	CH_3OH	-98	64,5
Этанол	CH_3CH_2OH	-114	78,4
Этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	-12	197
Глицерин	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	17	290
Фенол	C_6H_5OH	43	182

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 О–Н с отщеплением протона H^+ проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи С–О - свойства основания и нуклеофильного реагента:



Химические свойства спиртов

- К наиболее характерным реакциям с разрывом связи О–Н, 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 О–Н:

CH_3OH > первичные > вторичные > третичные.

Химические свойства фенолов

- Фенолы в большинстве реакциий по связи О-Н 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):
  - $2R–OH + 2Na \rightarrow 2RO^{-}Na^{+} + H_2$
  - $2C_2H_5OH + 2K \rightarrow 2C_2H_5O^{-}K^{+} + H_2$

Химические свойства спиртов

- Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются :

$$C_2H_5OK + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + KOH$$

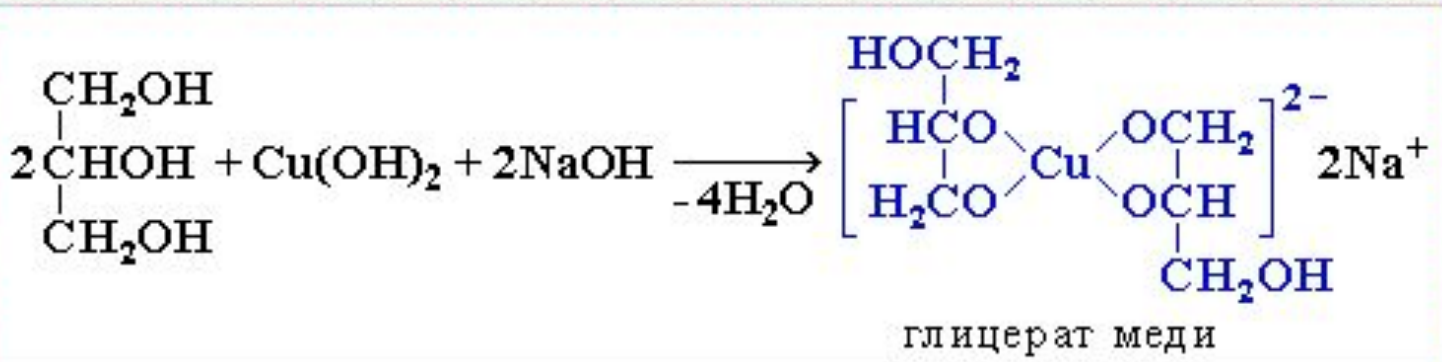
- Спирты – более слабые кислоты, чем вода, поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются.

Химические свойства спиртов

- Многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (-*I*-эффект ОН-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:.

$$2C_6H_5\text{-}OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

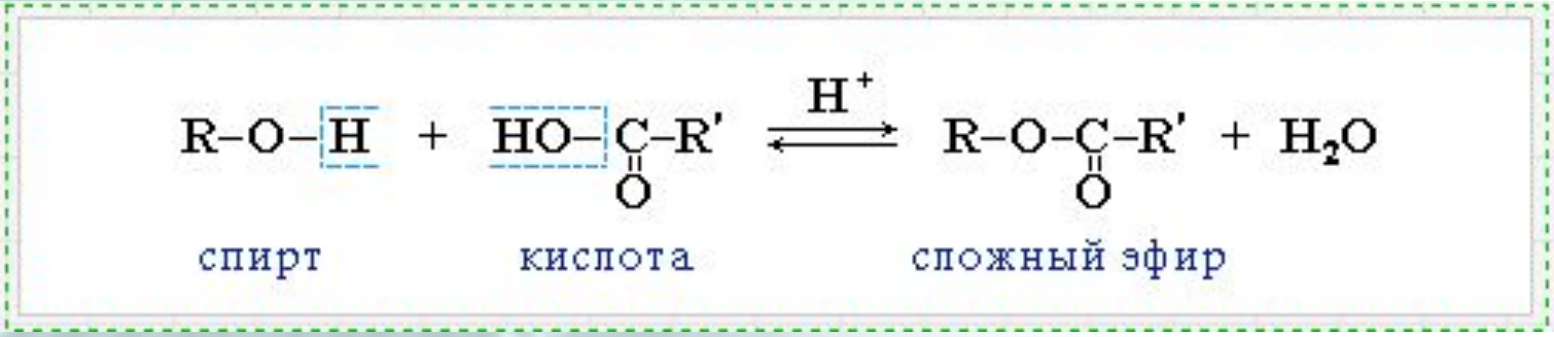
фенолят натрия

$$C_6H_5\text{-}OH + KOH \longrightarrow 2C_6H_5O^-K^+ + H_2O$$

фенолят калия

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:

$$CH_3\text{-}O\text{-}H + HO\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3\text{-}O\text{-}COCH_3 + H_2O$$

метанол; уксусная кислота; метилацетат

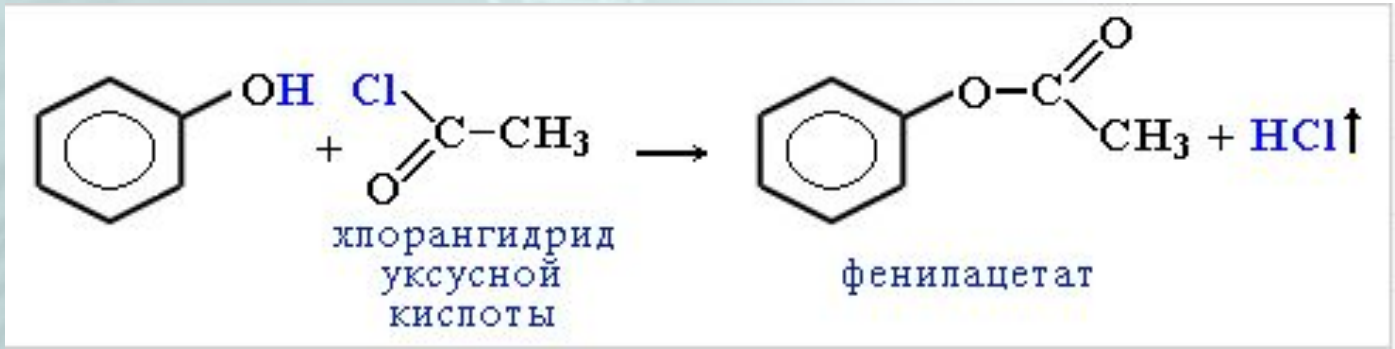
$$C_2H_5\text{-}O\text{-}H + HO\text{-}NO_2 \rightleftarrows C_2H_5\text{-}O\text{-}NO_2 + H_2O$$

этанол; азотная кислота; этилнитрат

- 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 - диметиловый эфир;
- $C_2H_5OCH_3$ - метилэтиловый эфир.

Простые эфиры

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

$$R\text{-}OH + H\text{-}OR \xrightarrow{H_2SO_4,\ 140^\circ C} R\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

- 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 галогеноуглеводорода и алкоголята (синтез Вильямсона):

$$CH_3Cl + C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaCl$$

- 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:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{BF_3,\ t,\ p} (CH_3)_3C\text{-}O\text{-}CH_3$$

изобутилен метанол *трет*-бутил-метиловый эфир

Простые эфиры

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

$$CH{\equiv}CH + C_6H_5OH \xrightarrow{KOH,\ t,\ p} CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}C_6H_5$$

ацетилен фенол винилфениловый эфир

- 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):
-

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ кат.} CH_3OH$$

синтез-газ

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 <u>правилу Марковникова</u> с образованием вторичных и третичных спиртов:
- $$CH_3-CH=CH_2 + H_2O\ (H^+) \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$$
  $$(CH_3)_2C=CH_2 + H_2O\ (H^+) \rightarrow (CH_3)_3C-OH$$

Получение спиртов и фенолов

- 4. Щелочной гидролиз галогеноуглеводородов:
- $CH_3–Br + NaOH$ (водн.) $\rightarrow CH_3–OH + NaBr$

  $ClCH_2–CH_2Cl + 2NaOH$ (водн.) $\rightarrow HOCH_2–CH_2OH + 2NaCl$

  $C_6H_5Cl + NaOH$ (340 °C, давление) $\rightarrow C_6H_5OH + NaCl$

Получение спиртов и фенолов

- 5. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором $KMnO_4$:
-

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{[O+H_2O]} R\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H_2$$

Получение спиртов и фенолов

- 6. восстановление альдегидов и кетонов:
- $RCH{=}O + H_2\,(Ni) \rightarrow RCH_2{-}OH$ (первичные спирты)

  $R_2C{=}O + H_2\,(Ni) \rightarrow R_2CH{-}OH$ (вторичные спирты)

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 полукокса 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 $HOCH_2-CH_2OH$:

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

Применение спиртов

Глицерин $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$:

- 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 CH_3–CHOH–CH_2–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?

CH_3CH_2OH
$C_2H_5C(CH_3)CH_2OH$
$(CH_3)_3CCH_2OH$
$(CH_3)_3COH$
$CH_3CHOHC_2H_5$
CH_3OH

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°С 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:

$C_2H_5-C_6H_5$

$CH_3-C_6H_4-CH_3$

$C_2H_5-C_6H_4-CH_3$

$OH-C_6H_4-OH$

Свойства спиртов

- Взаимодействие спирта и натрия

$$2R\text{-}OH + 2Na \longrightarrow$$

$$2C_2H_5OH + 2K \longrightarrow$$

- Напишите уравнения реакций.
- (видеоролик ор3.exe в папке лабораторные опыты-кислородсодержащие соединения)

Свойства спиртов

- Образование глицерата меди.
- Напишите уравнение реакции:

$$2\,\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Cu(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow[-4H_2O]{}$$

- (видеоролик op2.exe в папке лабораторные - опыты кислородсодержащие соединения)