

Самарский государственный аэрокосмический университет
Центр новых информационных технологий

Самарский государственный университет
Кафедра органической химии

*Автоматизированный учебный
комплекс для средней школы*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть IV

Кислородсодержащие соединения

Учебное пособие

**Г. И. Дерябина
Г. В. Кантария
А. В. Соловов**

Самара 2000

Дерябина Г.И., Кантария Г.В., Соловов А.В. Органическая химия: часть 4. Кислородсодержащие соединения/ Учебное пособие для средней школы. - Самара: ЦНИТ СГАУ, 2000. - 74 с.

Данное пособие входит в состав четвертой части автоматизированного учебного комплекса по органической химии, состоящего из шести частей. В пособии представлены основные классы органических соединений, содержащих кислород: спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и углеводы. Для соединений каждого класса рассматриваются их строение, изомерия, номенклатура и свойства, образование производных, обсуждаются вопросы получения и применения. В целом содержание пособия соответствует образовательным стандартам средней школы, а по глубине и обоснованности основных положений несколько выходит за его рамки.

Основное назначение пособия - предварительное знакомство с учебным материалом, осмысление и закрепление которого в ходе компьютерного тренинга, контроль и/или самоконтроль знаний осуществляются с помощью мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Пособие может использоваться и без поддержки компьютерных компонентов комплекса.

Сферы применения пособия: школы, профессионально-технические училища и техникумы с углубленным изучением химии (фармацевтика, биология, нефтехимия), подготовительные курсы для поступления в вуз, младшие курсы вузов.

Пособие подготовлено в центре новых информационных технологий Самарского государственного аэрокосмического университета (ЦНИТ СГАУ) сотрудниками центра, преподавателями кафедры органической химии Самарского государственного университета и школы 124 г. Самары.



Дерябина Галина Ивановна,
Кантария Галина Валерьевна,
Соловов Александр Васильевич,
2000

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Общая характеристика органических соединений, содержащих кислород.....	6
1.1. Классификация кислородсодержащих соединений.....	6
1.2. Строение атома кислорода и его химические связи.....	7
2. Гидроксисоединения.....	10
2.1. Спирты.....	10
2.1.1. Классификация спиртов.....	11
2.1.2. Номенклатура спиртов.....	12
2.1.3. Изомерия спиртов.....	13
2.2. Фенолы.....	14
2.3. Строение гидроксильной группы.....	16
2.4. Водородные связи и физические свойства.....	18
2.5. Химические свойства гидроксисоединений.....	18
2.5.1. Реакции по связи О-Н.....	19
2.5.2. Реакции по связи С-О.....	24
2.5.3. Простые эфиры.....	27
2.5.4. Реакции фенола по бензольному кольцу.....	29
2.6. Получение спиртов и фенолов.....	31
2.7. Применение гидроксисоединений.....	31
2.8. Контрольные вопросы.....	32
3. Альдегиды и кетоны.....	34
3.1. Номенклатура.....	35
3.2. Изомерия.....	36
3.3. Строение карбонильной группы С=О.....	37
3.4. Реакции альдегидов и кетонов.....	38
3.4.1. Присоединение по карбонильной группе.....	39
3.4.2. Полимеризация.....	42
3.4.3. Конденсация.....	43
3.4.4. Восстановление.....	44
3.4.5. Окисление.....	45
3.5. Получение альдегидов и кетонов.....	45
3.6. Применение альдегидов и кетонов.....	46
3.7. Контрольные вопросы.....	47
4. Карбоновые кислоты.....	48
4.1. Классификация.....	49
4.2. Номенклатура.....	49
4.3. Изомерия.....	50
4.4. Строение карбоксильной группы.....	51
4.5. Функциональные производные карбоновых кислот.....	52
4.6. Сложные эфиры.....	55
4.7. Жиры.....	56
4.8. Получение карбоновых кислот.....	57
4.9. Контрольные вопросы.....	59
5. Углеводы.....	60
5.1. Моносахариды.....	61
5.2. Дисахариды.....	68
5.3. Контрольные вопросы.....	71
6. Генетические связи кислородсодержащих соединений.....	72
Заключение.....	73
Литература.....	73

ВВЕДЕНИЕ

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с другими элементами-органогенами входит кислород. Такие вещества широко распространены в природе, играя важную роль в процессах жизнедеятельности различных организмов (углеводы, органические кислоты, жиры, масла, воска и т.д.). В большом количестве и ассортименте кислородсодержащие органические соединения производятся промышленностью для использования в самых разнообразных областях человеческой деятельности. Это спирты, фенолы, альдегиды, органические кислоты и различные продукты на их основе (фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, другие полимерные материалы, лекарственные препараты, витамины и т.п.).

В первом разделе пособия дана общая характеристика кислородсодержащих органических соединений (их классификация по функциональным группам, строение атома кислорода и характеристика его химических связей с углеродом и водородом). В разделах 2-4 рассматриваются основные классы кислородсодержащих соединений: спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные. Для соединений каждого класса анализируется их строение, номенклатура, изомерия и свойства, образование производных, обсуждаются способы получения и практическое применение. Особое внимание уделено важнейшим природным гетерофункциональным соединениям – углеводам (раздел 5); рассмотрены наиболее распространенные представители этого класса и их роль в природе. В шестом разделе показаны генетические связи между различными кислородсодержащими соединениями и углеводородами. В конце каждого раздела, кроме первого, приведены вопросы для самоконтроля знаний. В целом содержание пособия соответствует образовательным стандартам средней школы, а по глубине и обоснованности основных положений несколько выходит за его рамки (соответствующие дополнения даются мелким шрифтом).

Основное назначение пособия - предварительное знакомство с учебным материалом, осмысление и закрепление которого в ходе компьютерного тренинга, контроль и/или самоконтроль знаний осуществляются с помощью соответствующего (второго) раздела мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Эти компьютерные средства поддержки

обучения подготовлены по технологии системы КАДИС (системы Комплексов Автоматизированных Дидактических Средств) с использованием современных средств компьютерной графики и анимации. В состав электронного учебника входят также развивающие химические игры. Он-лайн версия электронного учебника в Интернет размещена по двум адресам: на сервере ЦНИТ СГАУ (<http://cnit.ssau.ru>) и копия на сервере Университетского центра Интернет г. Самары (www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry).

В подготовке данного пособия и разработке соответствующего раздела электронного учебника принимали участие: зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, к.т.н. А.В. Соловов (общее и методическое руководство), доцент СамГУ, к.х.н. Г.И. Дерябина (основной разработчик), учитель химии Самарской школы 124 Г.В. Кантария (подготовка содержания учебного материала и контрольных вопросов), сотрудники ЦНИТ СГАУ (Меньшикова А.А., Мищук В.Т., Чегодаева О.П.) и СамГУ (доцент, к.х.н. Лосев В.Ю., к.х.н. Данилин А.А., Ларионов Н.Н., Репин А.Е.).

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

1.1. Классификация кислородсодержащих соединений

Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к определенному 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.

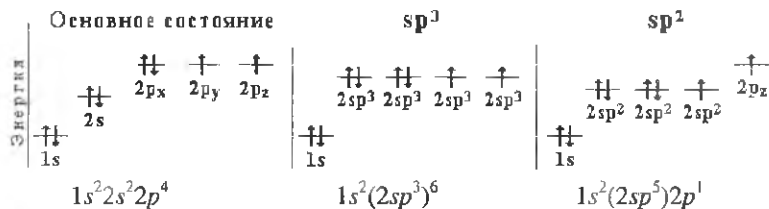
К важнейшим гетерофункциональным кислородсодержащим соединениям относятся **углеводы** $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, молекулы которых включают гидроксильные, карбонильные и производные от них группы.

Чтобы лучше понять строение и свойства этих соединений, необходимо вспомнить электронное строение атома кислорода и дать характеристику его химическим связям с другими атомами.

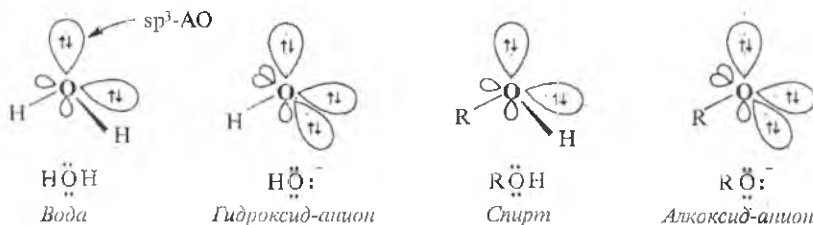
1.2. Строение атома кислорода и его химические связи

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

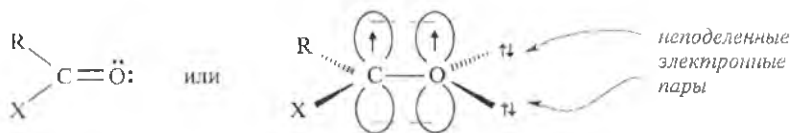
Состояния атома кислорода в органических молекулах. В различных соединениях кислород может находиться в состояниях sp^3 и sp^2 -гибридизации.



Строение молекул и ионов, содержащих атом кислорода в sp^3 -гибризованном состоянии:

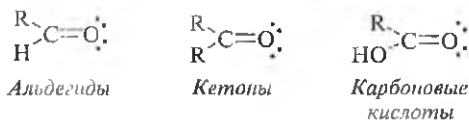


sp^2 -Гибризованный атом кислорода присутствует в соединениях с карбонильной группой C=O:

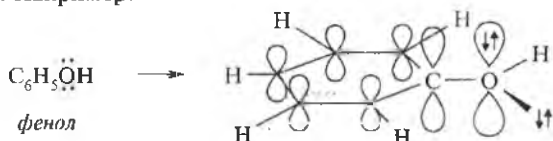


где X = H, R, OH, OR, NH₂, Cl, OCOR и др.

Например:



Кроме того, кислород в sp^2 -состоянии может быть и в группах OH или OR, если они связаны с sp^2 -атомом углерода (или другого элемента). В этом случае негибризованная p -орбиталь содержит неподеленную пару электронов. Например:

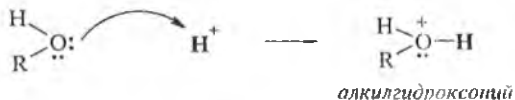


атомно-орбитальная модель молекулы

Химические связи кислорода. Строение и, следовательно, свойства соединений кислорода определяются характером его химических связей и типом гибридизации, влияющей на форму молекулы.

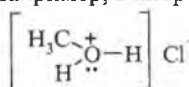
Тип гибридизации кислорода	Электронная конфигурация	Число гибридных орбиталей	Валентный угол
sp^3	$1s^2 (2sp^3)^6$ 	4	$\approx 105^\circ$
sp^2	$1s^2 (2sp^2)^5 2p^1$ 	3	120°

За счет двух одноэлектронных АО кислород способен к образованию двух ковалентных связей с другими атомами по обменному механизму. В этом случае кислород проявляет валентность 2 и имеет две неподеленные электронные пары. Такой атом кислорода может выступать донором пары электронов, образуя третью связь по донорно-акцепторному механизму. При этом кислород приобретает валентность 3 и заряд +1 (например, в ионе гидроксония H_3O^+ или алкилгидроксония RH_2O^+).



Подобное взаимодействие кислородсодержащих соединений играет важную роль при проведении реакций в присутствии сильных минеральных кислот в качестве катализаторов (кислотный катализ).

Положительно заряженный атом кислорода может участвовать в образовании ионной связи. Например, в хлориде метилгидроксония:



Таким образом, при образовании связей кислорода с другими атомами возможно различное распределение электронных пар и возникновение ириженных частиц (табл. 1.1).

Таблица 1.1
Химические связи кислорода с углеродом и водородом

Атом	Н	С
СВЯЗИ	$\begin{array}{c} \text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{--}\ddot{\text{O}}\text{--C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \text{sp}^3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{O}}\text{--H} \\ \text{sp}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{=C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \\ \text{sp}^2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{=}\overset{+}{\text{O}}\text{--H} \\ \text{sp}^2 \end{array}$	

Электроотрицательности кислорода, водорода и углерода, равны 3.5, 2.1 и 2.5 соответственно. Поэтому связи О–Н и О–С являются ковалентными полярными. В этих связях электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому кислорода, создавая на нем частичный отрицательный заряд, а на углероде или водороде - частичный положительный:



Распределение электронной плотности на атомах молекулы определяет ее реакционную способность: полярный характер связей кислорода с водородом и углеродом способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по ионному механизму.

2. ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

К органическим гидроксисоединениям относятся вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп $-OH$, связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала эти соединения подразделяют на две большие группы: спирты $R-OH$ и фенолы $Ar-OH$,



где R – алкил (алифатический углеводородный радикал);

Ar – арил (ароматический радикал, свободная валентность которого принадлежит атому углерода бензольного кольца, например, радикал фенил $-C_6H_5$).

Радикал бензил $C_6H_5-CH_2-$ является арилалкилом (свободная валентность находится при насыщенном атоме углерода), поэтому соединение $C_6H_5-CH_2-OH$ относится к спиртам.

2.1. Спирты

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

Простейшие спирты		
Название	Формула	Модели молекул*
Метиловый спирт (метанол)	CH_3-OH	
Этиловый спирт (этанол)	CH_3CH_2-OH	

* В компьютерной части учебника представлены виртуальные модели этих молекул, которые можно рассматривать в 3-х мерном пространстве.

2.1.1. Классификация спиртов

Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

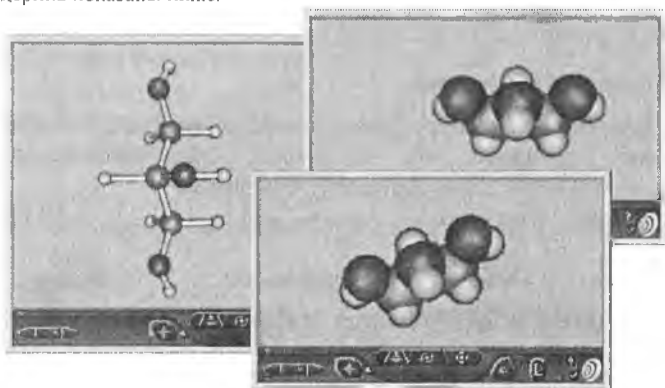
1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- **одноатомные** (одна группа -ОН),
- **многоатомные** (две и более групп -ОН).

Современное название многоатомных спиртов - **полиолы** (диолы, триолы и т.д.). Примеры:

- двухатомный спирт – *этиленгликоль* (этандиол) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- трехатомный спирт – *глицерин* (пропантриол-1,2,3)
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$

Некоторые виды (с различных точек зрения) трехмерных моделей молекулы глицерина показаны ниже.



Двухатомные спирты с двумя ОН-группами при одном и том же атоме углерода $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$ неустойчивы и, отщепляя воду, сразу же превращаются в альдегиды $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$. Спирты $\text{R}-\text{C}(\text{OH})_3$ не существуют.

2. 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** $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.

Например:



В многоатомных спиртах отличают 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.

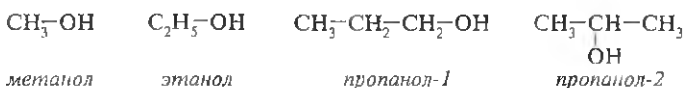
3. По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

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

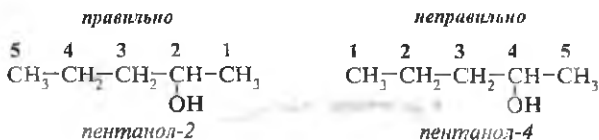
Непредельные спирты с OH -группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ превращается в уксусный альдегид CH_3-CHO (см. часть II, раздел 5.4.1, реакция Кучерова).

2.1.2. Номенклатура спиртов

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

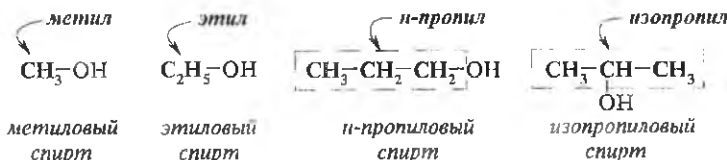


Нумерация главной углеродной цепи ведется от ближайшего к OH -группе конца.



Цифра, отражающая местоположение OH -группы, в русском языке обычно ставится после суффикса "ол". Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-2-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка.

По другому способу (радикально-функциональная номенклатура) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова "спирт":



Радикально-функциональная номенклатура ИЮПАК*

Кроме заместительной номенклатуры, в основе которой лежит выбор родоначальной структуры (главной углеродной цепи или основного цикла), а соединение рассматривают как продукт замещения этой структуры, правила ИЮПАК включают также радикально-функциональную номенклатуру.

Радикально-функциональная номенклатура используется реже. Обычно она применяется для некоторых классов органических соединений (кетонов, простых эфиров, спиртов, галогенопроизводных и др.). В этом случае название составляют из названий углеводородных радикалов, а наличие функциональной группы в отличие от заместительной номенклатуры отражают не суффиксом, а названием соответствующего класса соединений.

Например:

C_2H_5OH - этиловый спирт;

C_2H_5Cl - этилхлорид;

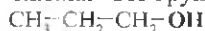
$CH_3-O-C_2H_5$ - метилэтиловый эфир;

$CH_3-CO-CH=CH_2$ - метилвинилкетон.

2.1.3. Изомерия спиртов

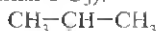
1. Структурная изомерия.

- Изомерия положения $-OH$ -группы (начиная с C_3):



пропанол-1

(*n*-пропиловый спирт)



пропанол-2

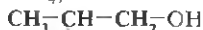
(изопропиловый спирт)

- Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4):



бутанол-1

(*n*-бутиловый спирт)



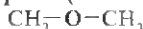
2-метилпропанол-1

(изобутиловый спирт)

- Межклассовая изомерия с простыми эфирами (начиная с C_2):



этиловый спирт

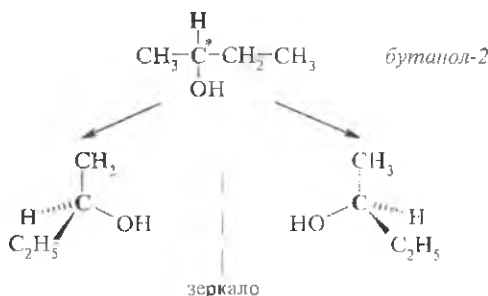


диметиловый эфир

2. **Пространственная изомерия** (оптическая или зеркальная) проявляется для спиртов, имеющих асимметрический углеродный атом, т.е. атом, связанный с четырьмя различными заместителями (*часть II, раздел 1.3.3*).

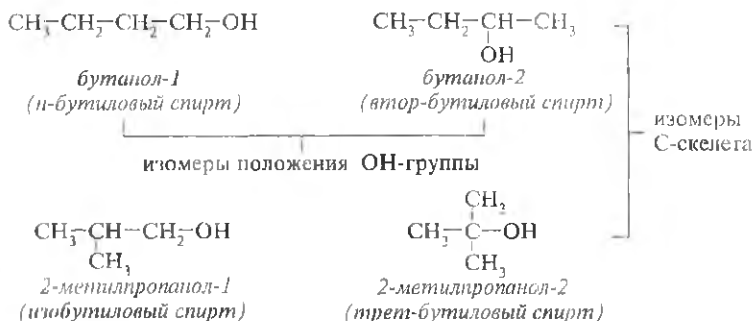
* Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Пер. с англ. /Под ред. Л.А.Яновской. - М.: ВНИИГТИ, 1979.-Т.2.-С. 197.

Например:



Проявление различных видов изомерии можно показать на примере спиртов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Структурные изомеры $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$



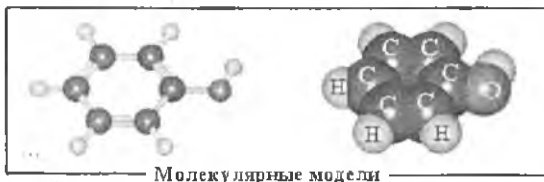
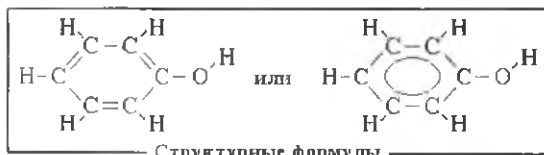
Кроме того, бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ существует в форме двух зеркальных изомеров (см. выше).

Таким образом, формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ соответствует 5 изомерных спиртов (4 структурных изомера и один из них – бутанол-2 – в виде двух пространственных изомеров).

2.2. Фенолы

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

Простейший представитель: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ – фенол (гидроксibenзол, карболовая кислота).



В компьютерной части учебника представлена также трехмерная модель молекулы фенола, которую можно рассматривать с разных сторон (рис. 2.1).

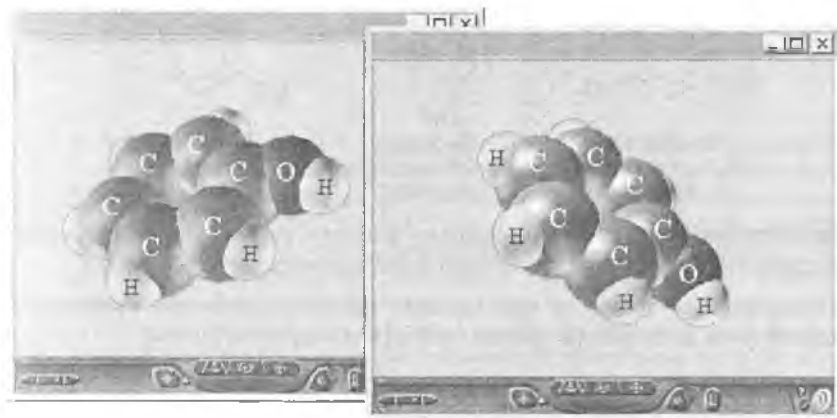
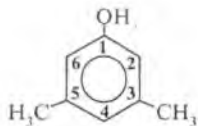


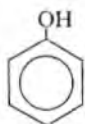
Рис. 2.1. Фрагменты визуального анализа трехмерной модели молекулы фенола

Номенклатура. Фенолы обычно называют как производные простейшего члена этого ряда – фенола. Названия строятся, исходя из нумерации бензольного кольца, которую начинают от атома углерода, связанного с ОН-группой. Например:

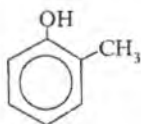


3,5-диметилфенол

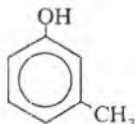
Для монозамещенных фенолов используют приставки *орто*-, *мета*-, *пара*-. Многие фенолы имеют тривиальные названия.



Фенол
(гидрокси-
бензол)



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



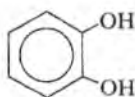
мета-Крезол
(1-гидрокси-
3-метилбензол)



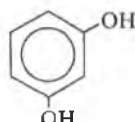
пара-Крезол
(1-гидрокси-
4-метилбензол)

Классификация. В зависимости от числа OH-групп различают *одноатомные* фенолы (например, вышеприведенные фенол и крезолы) и *многоатомные* (двухатомные, трехатомные и т.д.).

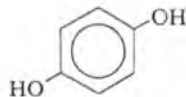
Примеры двухатомных фенолов:



Пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



Резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)



Гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)

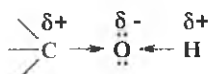
Пирокатехин, резорцин и гидрохинон – входят в состав многих природных соединений. Гидрохинон применяется как проявитель в фотографии.

Изомерия. Как видно из приведенных примеров, фенолам свойственна *структурная изомерия* (изомерия положения гидроксигруппы).

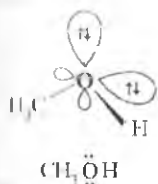
2.3. Строение гидроксильной группы

Свойства спиртов и фенолов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.

Связи O–H и C–O – полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода:

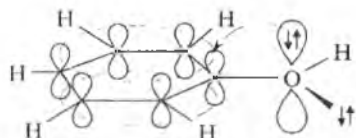


Дипольный момент связи C-O составляет 0,70D, а связи O-H - 1,51D. Разрыв таких связей происходит преимущественно гетеролитически (по ионному механизму).

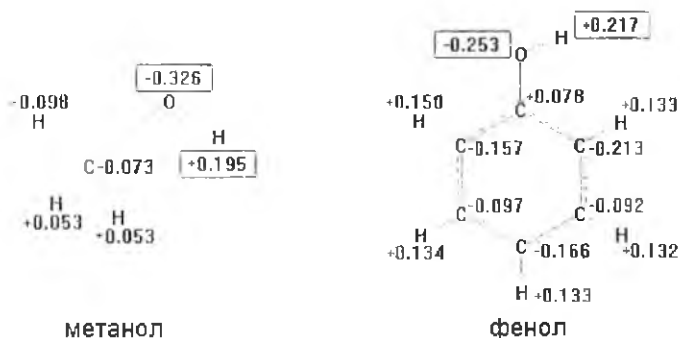


Атому кислорода в спиртах свойственна sp^3 -гибридизация. В образовании его связей с атомом C углеводородного радикала и атомом H участвуют две $2sp^3$ -атомные орбитали, валентный угол C-O-H близок к тетраэдрическому (около 105°). Каждая из двух других $2sp^3$ -АО кислорода занята неподеленной парой электронов.

В фенолах под влиянием π -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода предпочтительней sp^2 -гибридизация. При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной p -орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической π -системой:

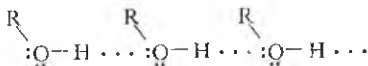


Электронные эффекты OH-группы (часть I, раздел 6.5.1). Гидроксигруппа проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как **электроноакцепторный заместитель**. В фенолах, где OH-группа находится при sp^2 -атоме углерода, кроме того, она проявляет положительный мезомерный эффект ($+M$), предоставляя неподеленную электронную пару кислорода в π -систему сопряжения бензольного кольца. Вследствие большей подвижности π -электронов $+M$ -эффект сильнее, чем $-I$ -эффект, т.е. гидроксигруппа в фенолах является **электронодонорным заместителем** (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах). Сравните распределение электронной плотности (зарядов на атомах) в молекулах метанола и фенола, полученные в результате квантовохимических расчетов:



2.4. Водородные связи и физические свойства

Следствием полярности связи $\text{O}-\text{H}$ и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию **водородных связей** (часть I, раздел 4.11).



Ассоциация молекул спирта

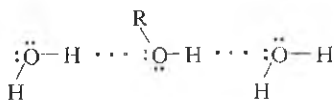
Это объясняет, почему даже низшие спирты - жидкости с относительно высокой температурой кипения (т.кип. метанола $+64,5^\circ\text{C}$). При переходе от одноатомных к многоатомным спиртам или фенолам температуры кипения и плавления резко возрастают (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Физические свойства гидроксисоединений

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

Образование водородных связей с молекулами воды способствует растворимости гидроксисоединений в воде.



Гидратация молекул спирта

Способность растворяться в воде уменьшается с увеличением углеводородного радикала и от многоатомных гидроксисоединений к одноатомным. Метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях. Растворимость фенола в воде ограничена.

2.5. Химические свойства гидроксисоединений

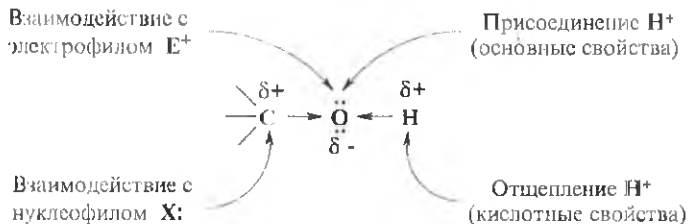
В химических реакциях гидроксисоединений возможно разрушение одной из двух связей:

$\text{C}-\text{OH}$ с отщеплением OH -группы;

$\text{O}-\text{H}$ с отщеплением водорода.

Это могут быть реакции **замещения**, в которых происходит замена OH или H, или реакция **отщепления** (элиминирования) OH и H, когда образуется двойная связь.

Полярный характер связей C–O и O–H способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по **ионному** механизму. При разрыве связи O–H с отщеплением протона (H^+) проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи C–O – свойства основания и нуклеофила.



Таким образом, гидроксисоединения могут вступать в многочисленные реакции, образуя соединения различных классов. Вследствие доступности гидроксисоединений, в особенности спиртов, каждая из этих реакций является одним из лучших способов получения определенных соединений.

2.5.1. Реакции по связи O–H

К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим 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.

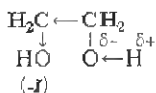
Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов.

Реакционная способность **одноатомных** спиртов в реакциях по связи O–H уменьшается в ряду:



Если в **многоатомных** спиртах OH-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп ($-I$ -эффект одной OH-группы по отношению к другой), разрыв связи O–H происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Взаимное влияние OH-групп при соседних атомах углерода

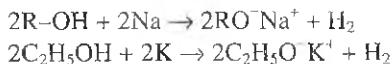


Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп -OH).

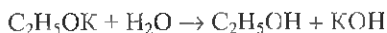
Фенолы в большинстве реакций по связи O-H активнее спиртов, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π -сопряжения).

Кислотные свойства гидроксисоединений

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



Алкоголяты под действием воды полностью гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:



Спирты - более слабые кислоты, чем вода, т.к. алкильный радикал, проявляя +I-эффект, повышает электронную плотность на атоме кислорода и уменьшает полярность связи O-H. Поэтому при взаимодействии спиртов со щелочами алкоголяты практически не образуются:

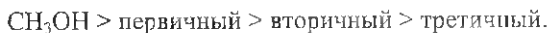


(равновесие этой реакции смещено влево, т.к. соли спиртов в воде гидролизуются).

Кроме того, спирты способны вытеснять углеводороды, которые можно рассматривать как еще более слабые кислоты, из их солей (например, из реактивов Гриньяра RMgHal):



Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:

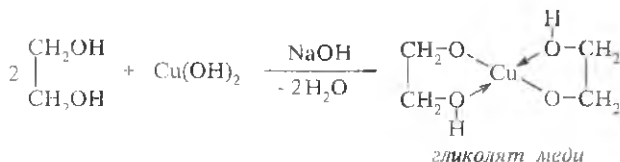


Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (-I-эффект OH-групп) являются более сильными кислотами, чем

одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



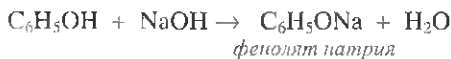
Глицерол, в отличие от одноатомных, взаимодействует с раствором гидроксида меди (II), образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



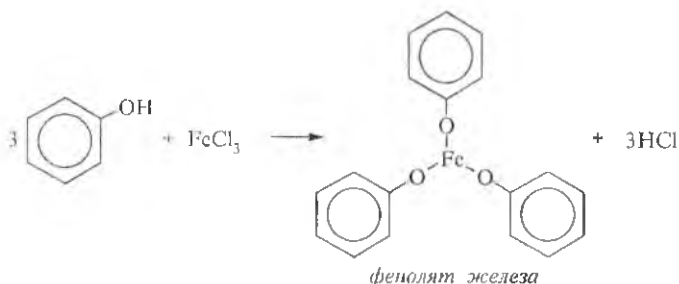
Многоатомные спирты с несоседними OH-группами в эту реакцию не вступают.

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, т.к. 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*:

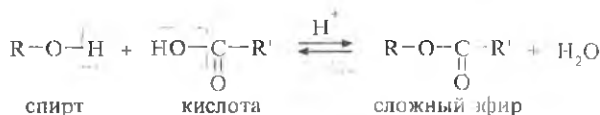


Образование фенолята железа под действием раствора хлорида железа (III) является качественной реакцией на фенолы (раствор приобретает коричнево-фиолетовую окраску).



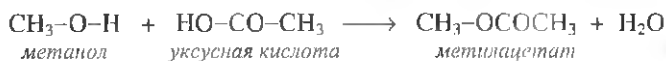
Образование сложных эфиров

Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).



Для смещения равновесия вправо используют водоотнимающие средства и/или отгоняют образующийся эфир.

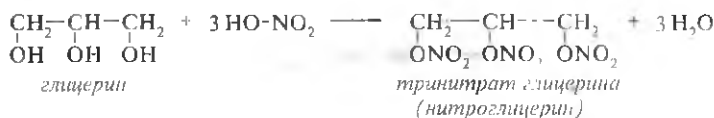
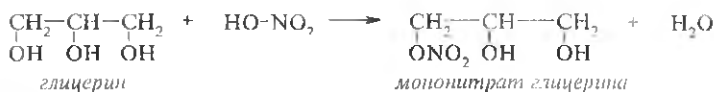
Примеры:



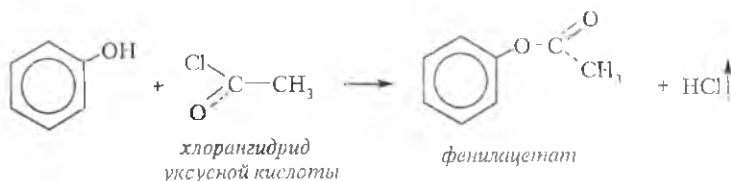
Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$.

Многоатомные спирты в зависимости от соотношения реагентов вступают в реакцию одной и более OH-группами. При недостатке кислоты образуется неполный эфир.



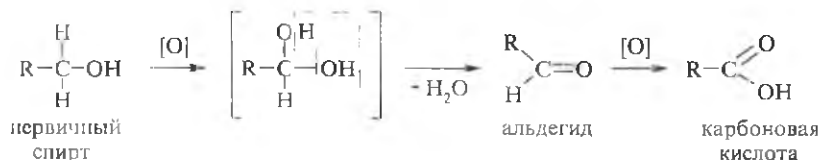
Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды). Например, феноловый эфир уксусной кислоты (*фенилацетат*) можно получить в реакции фенола с хлорангидридом уксусной кислоты:



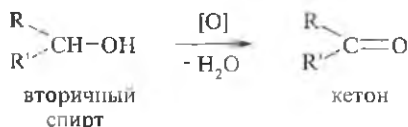
Окисление

При действии окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, O_2 + катализатор) группа $>\text{CH}-\text{O}-\text{H}$ превращается в карбонильную группу $>\text{C}=\text{O}$, а гидроксисоединение – в карбонильное соединение.

Первичные спирты при окислении образуют *альдегиды*, которые затем легко окисляются до *карбоновых кислот*.



При окислении **вторичных спиртов** образуются *кетоны*.

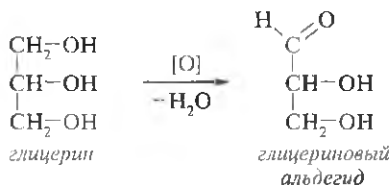


Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Их окисление возможно в жестких условиях, что приводит к разрушению углеродного скелета и образованию смеси продуктов.

Таким образом, легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

первичные > вторичные > третичные.

По этой причине окисление **многоатомных спиртов** происходит сначала по первичной спиртовой группе.

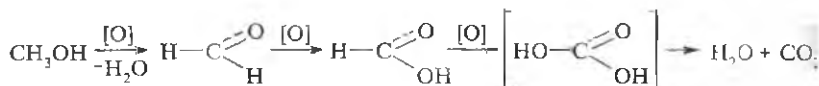


Фенолы окисляются легко с образованием довольно сложных продуктов. Многие из фенолов, являясь бесцветными веществами, при стоянии на воздухе приобретают окраску за счет примеси продуктов окисления.

Предельное окисление гидроксисоединений происходит при их горении.

Например: $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Схема полного окисления метанола

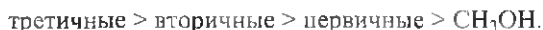


2.5.2. Реакции по связи С–О

Наиболее характерные реакции гидроксисоединений, происходящие с разрывом связи С–О:

- реакция **замещения** ОН-группы на галоген или другую нуклеофильную группу (RO^- , NH_2^- и т.п.), идущая по механизму нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$;
- реакция **отщепления** (элиминирования) -ОН и Н от соседних атомов углерода (внутримолекулярная дегидратация спиртов – образование алкенов);
- реакция **замещения** группы -ОН при разрыве связи С–О в одной молекуле и замещения атома Н с разрывом связи О–Н – в другой молекуле гидроксисоединения (межмолекулярная дегидратация – образование простых эфиров).

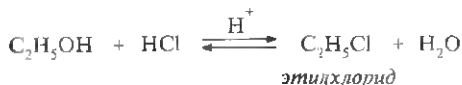
Реакционная способность спиртов в реакциях по связи С–О уменьшается в ряду:



Для **фенолов** реакции этого типа не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Реакции замещения ОН-группы

Замещение гидроксила -ОН на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора – сильной минеральной кислоты (например, конц. H_2SO_4). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований.



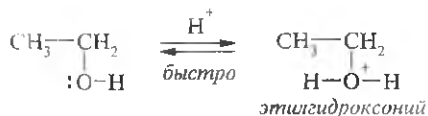
Механизм реакции – **нуклеофильное замещение** $\text{S}_{\text{N}}2$. Нуклеофил – хлорид-анион Cl^- – замещает группу HO^- .

Данная реакция является одним из способов получения галогенуглеводородов.

Механизм нуклеофильного замещения в спиртах (катализатор - кислота).
Сильные кислоты - это доноры протонов (H^+):



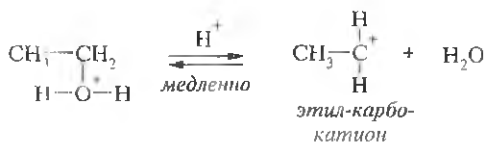
Спирты являются слабыми основаниями (акцепторами протона) за счет неподеленной пары электронов атома кислорода. Поэтому в присутствии сильной минеральной кислоты происходит протонирование спирта (образование донорно-акцепторной связи $H-O$):



Далее возможно протекание реакции по одному из двух возможных механизмов.

Механизм I

I стадия. Катион алкилгидроксония, отщепляя воду, превращается в карбокатион:

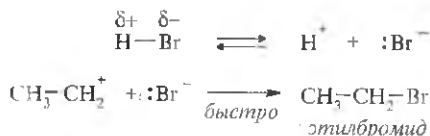


Роль кислоты, таким образом, заключается в превращении OH -группы в H_2O , которая отщепляется легче, чем анион HO^- . Данная стадия является лимитирующей (*часть I, раздел 6.3*).

II стадия. Карбокатион вызывает гетеролитический разрыв связи в галогеноводороде и присоединяет галогенид-анион с образованием конечного продукта:



или



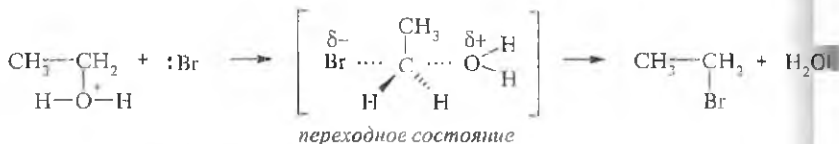
Освободившийся H^+ идет на протонирование новых молекул спирта.

Поскольку в лимитирующей стадии (I) участвует только одна частица (протонированная молекула спирта), реакция считается мономолекулярной, а данный механизм обозначается символом S_N1 (мономолекулярное нуклеофильное замещение).

Механизм II

Другой возможный механизм нуклеофильного замещения заключается в практически одновременном отщеплении воды и присоединении галогенида

образования карбокатиона) и идет в одну стадию. Этот механизм называют бимолекулярным нуклеофильным замещением и обозначают символом S_N2 .



Трехмерная анимация, представленная в компьютерной части учебника, иллюстрирует нуклеофильное замещение по этому механизму (рис. 2.2).

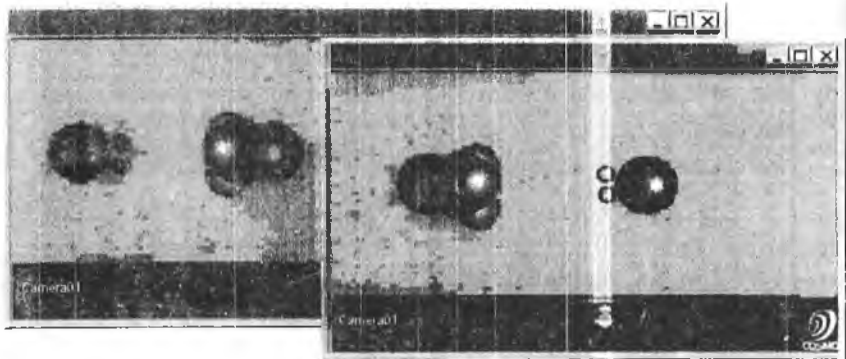
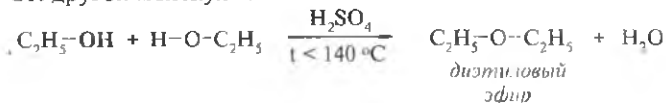


Рис. 2.2. Фрагменты трехмерной интерактивной анимации нуклеофильного замещения

Механизм замещения зависит от строения реагентов и условий реакции. Для третичных спиртов предпочтительней первый механизм, а для первичных - второй. Почему? На лимитирующей стадии в механизме I образуется карбокатион. Чем стабильнее этот катион, тем легче он образуется. Третичный катион стабильнее, чем первичный (три +I-эффекта алкильных групп в третичном катионе, два во вторичном и один - в первичном).

С другой стороны, энергия переходного состояния в механизме II тем ниже, чем меньше стерические препятствия, т.е. чем меньше алкильных групп у атакуемого атома углерода.

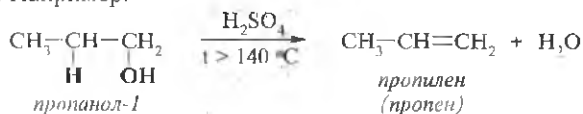
Нуклеофильное замещение происходит также при межмолекулярной дегидратации спиртов: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу -OR другой молекулы.



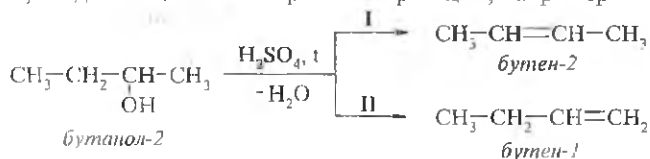
Реакции дегидратации спиртов

Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция.

1. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании выше 140 °С. Например:

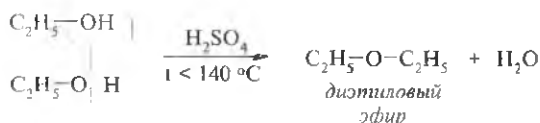


В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:



дегидратация идет преимущественно в направлении I, т.е. по *правилу Зайцева* (часть II, раздел 4.5) – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

2. Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при температуре ниже 140 °С с образованием простых эфиров:

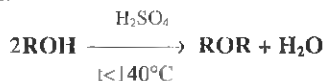


2.5.3. Простые эфиры

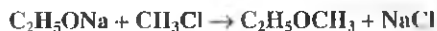
• Простыми эфирами называются органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$, где R' и R'' – различные или одинаковые радикалы.

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

Симметричные простые эфиры $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ получают при межмолекулярной дегидратации спиртов:



Эфиры несимметричного строения $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ образуются при взаимодействии алкоголята и галогенуглеводорода (синтез Вильямсона). Например, метилэтиловый эфир можно получить из этилата натрия и хлорметана:



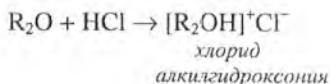
В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl) на алкоксигруппу (CH₃O).

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Они практически не растворяются в воде. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют ассоциирующих водородных связей, т.к. в их молекулах отсутствуют полярные связи O—H.

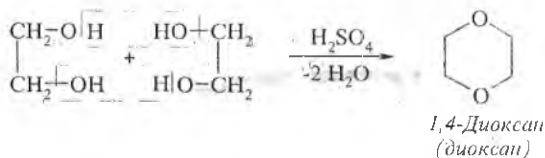
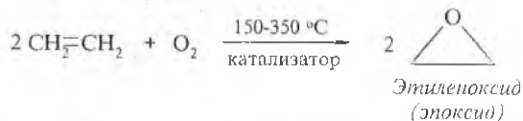
Простые эфиры - малоактивные соединения, они значительно менее реакционноспособны, чем спирты. Хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как растворители.

Наиболее характерные реакции простых эфиров:

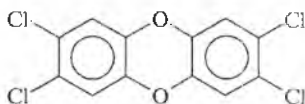
- разложение под действием концентрированных иодоводородной или бромоводородной кислот $R-O-R' + HI \rightarrow ROH + RI$;
- образование нестойких солей оксония (подобных солям аммония) в результате взаимодействия с сильными кислотами



К важнейшим простым эфирам относятся и гетероциклические кислородсодержащие соединения - *этиленоксид (эпоксид)* и *диоксан*.



Диоксан (т. кип. 101°C) - хороший растворитель, смешивается как с водой, так и с углеводородами. За эти качества его назвали "органической водой". Достаточно токсичен. Значительно более опасны галогенсодержащие дибензпроизводные диоксана. Например, печально известный **диоксин** (2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*h*-диоксин):



Это вещество даже в очень низких концентрациях резко снижает иммунитет человека к вирусным инфекциям и влияет на генетический аппарат.

Аналогичную опасность представляют и другие полихлорированные дибензо-*п*-диоксины, называемые просто "диоксидами".

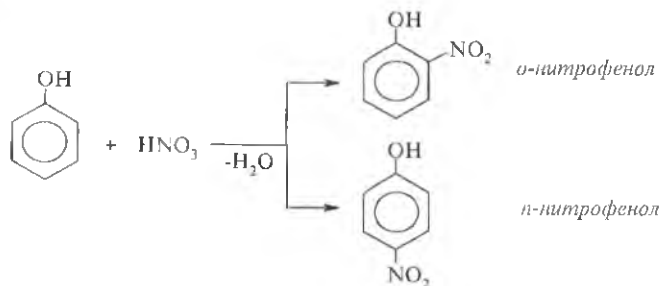
1.3.4. Реакции фенола на бензольном кольце

Главное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы (см. выше), но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*-положениях (+*M*-эффект OH-группы):

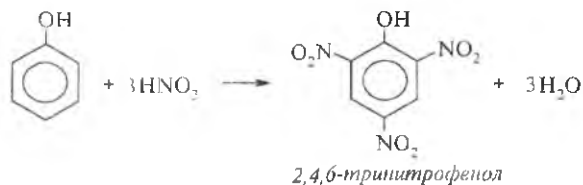


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом кольце.

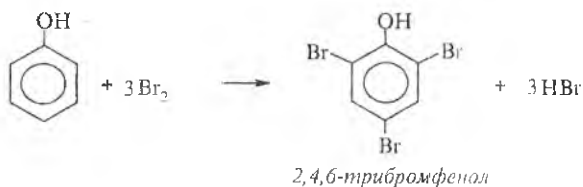
Нитрование. Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь *орто*- и *пара*-нитрофенолов:



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

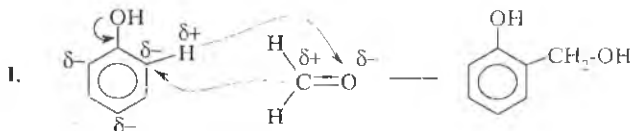


Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол)

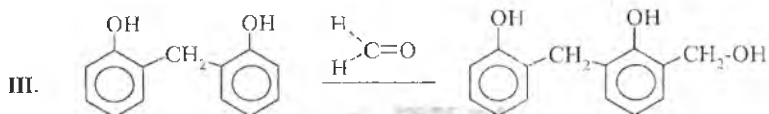
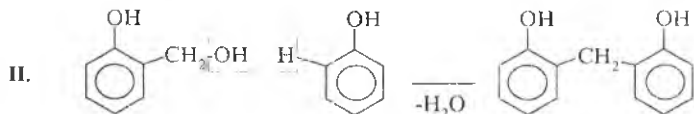


Конденсация с альдегидами

Большое практическое значение имеет реакция конденсации фенола с формальдегидом $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, которая используется для получения ценного полимерного материала – фенолоформальдегидных смол. Процесс ведется при нагревании в присутствии катализаторов и включает ряд последовательных реакций.

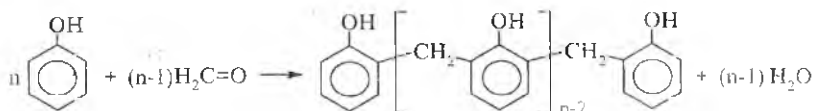


Для фенола эта реакция – электрофильное замещение, а для формальдегида – нуклеофильное присоединение.



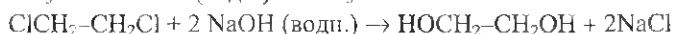
и так далее.

Реакция образования фенолоформальдегидного полимера относится к реакциям поликонденсации (часть VI, раздел 5.2) и схематически записывается в следующем виде:

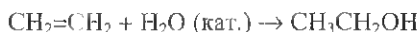


2.6. Получение спиртов и фенолов

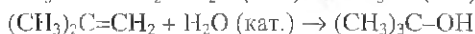
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



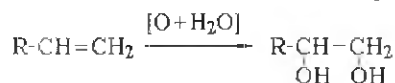
2. Гидратация алкенов:



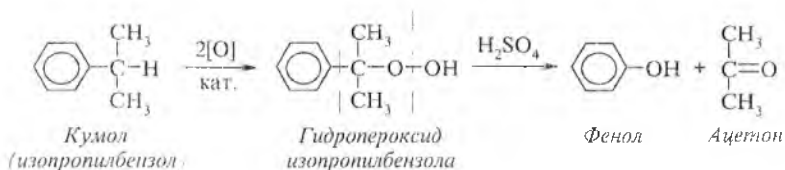
Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова (*часть II, раздел 3.4.1*) с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



4. Кумольный способ получения фенола (СССР, Сергеев П.Г., Удрис Р.Ю., Кружалов Б.Д., 1949 г.). Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



2.7. Применение гидроксисоединений

Метанол (метилловый спирт CH_3OH):

- производство формальдегида, муравьиной кислоты;
- растворитель.

Этанол (этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):

- 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.

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

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

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

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

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:

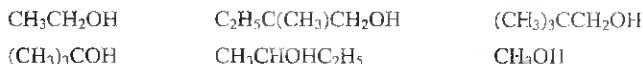
- производство фенолформальдегидных смол;
- полупродукт в органическом синтезе.

2.8. Контрольные вопросы

1. Соединение $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3$ относится к классу:

- Ответ 1. Алканов.
Ответ 2. Алкенов.
Ответ 3. Алканолов.
Ответ 4. Фенолов.
Ответ 5. Алкандиолов.

2. Сколько первичных, вторичных и третичных спиртов приведено ниже?



- Ответ 1. Первичных - 3, вторичных - 1, третичных - 1.
Ответ 2. Первичных - 2, вторичных - 2, третичных - 2.
Ответ 3. Первичных - 4, вторичных - 1, третичных - 1.
Ответ 4. Первичных - 3, вторичных - 2, третичных - 1.

3. Какой вид химической связи определяет отсутствие среды гидроксисоединений газообразных веществ (при обычных условиях)?

- Ответ 1. Ионная.
Ответ 2. Ковалентная.
Ответ 3. Доворно-акцепторная.
Ответ 4. Водородная.

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

- Ответ 1. Уксусный альдегид.
Ответ 2. Диметилловый эфир.
Ответ 3. Этилен.
Ответ 4. Ацетон.

5. 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.

6. Ниже показаны начальный и конечный этапы игры-головоломки из электронного учебника. Попробуйте ответить на вопрос, сформулированный в задании к игре.

Правила игры

Соберите картинку и определите, какая модель на ней изображена



Ответ 1 : модель молекулы уксусной кислоты
Ответ 2 : модель молекулы метанола
Ответ 3 : модель молекулы фенола
Ответ 4 : модель молекулы этанола

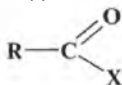


3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** органическим соединениям.

- Карбонильными соединениями называют органические вещества, в молекулах которых имеется группа $>C=O$ (карбонил или оксогруппа).

Общая формула карбонильных соединений:

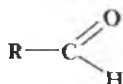


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:

- альдегиды ($X = H$);
- кетоны ($X = R, R'$);
- карбоновые кислоты ($X = OH$) и их производные ($X = OR, NH_2, NHR, NaI$ и т.д.).

- **Альдегиды** – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула: $R-CH=O$ или

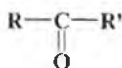


$R=H$, алкил, арил

Функциональная группа $-CH=O$ называется альдегидной.

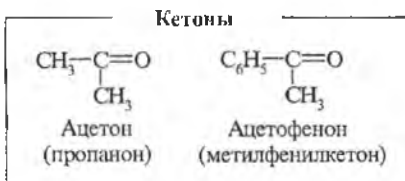
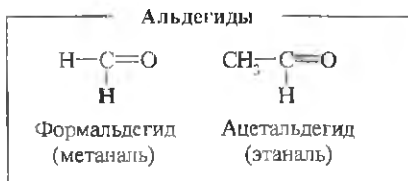
- **Кетоны** – органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.




Общие формулы: $R_2C=O$, $R-CO-R'$ или



$R, R' =$ алкил, арил

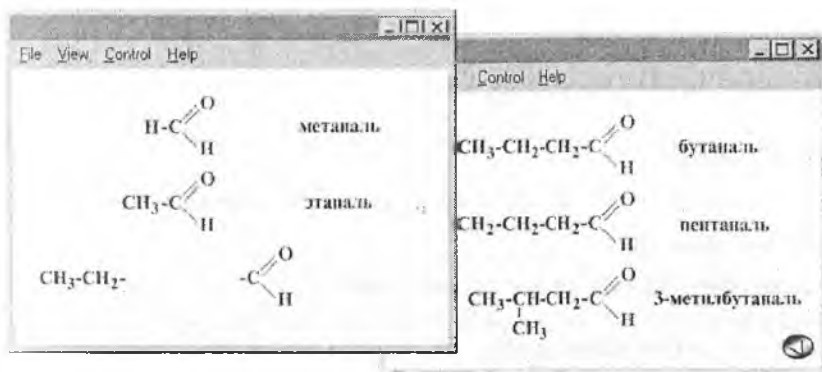
Примеры:



Модели простейших карбонильных соединений		
Название	Формула	Модель
Формальдегид (метаналь)	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	
Ацетальдегид (этаналь)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{O}$	
Ацетон (пропанон)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	

3.1. Номенклатура

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



Фрагмент компьютерной анимации "Номенклатура альдегидов"

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

Формула	Название	
	Систематическое	Тривиальное
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	метаналь	муравьиный альдегид (формальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	этаналь	уксусный альдегид (ацетальдегид)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{O}$	2-метил-пропаналь	изомаляный альдегид
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$	бутен-2-аль	кротоновый альдегид

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

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ - диметил**кетон** (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ - метилпропил**кетон**.

В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса **-он**; нумерацию цепи начинают от конца, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры:

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ - пропан**он** (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ - пентан**он**-2;

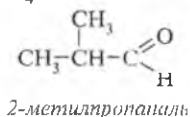
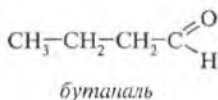
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ - пентен-4-**он**-2.

3.2. Изомерия

Для альдегидов и кетонов характерна **структурная изомерия**.

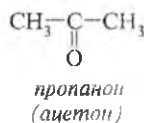
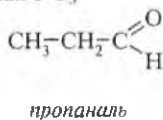
Изомерия альдегидов

- Изомерия углеродного скелета, начиная с C_4

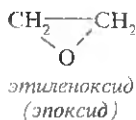
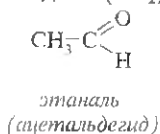


- Межклассовая изомерия:

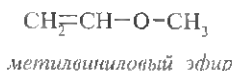
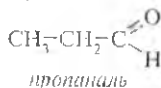
с кетонами, начиная с C_3



циклическими оксидами (с C_2)

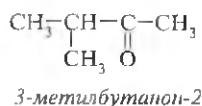
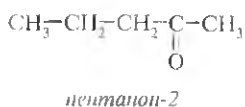


непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3)

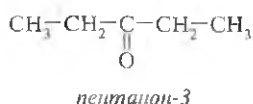
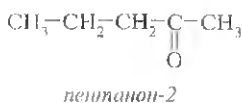


Номерия кетонов:

углеродного скелета (с C_5)



положения карбонильной группы (с C_5)

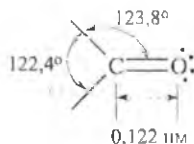
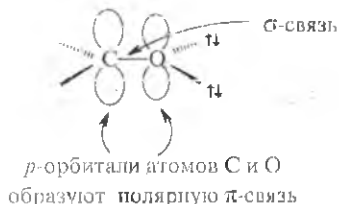


межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

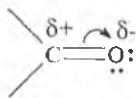
3.3. Строение карбонильной группы $C=O$

Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы $>C=O$.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует три σ -связи (одна из них - связь $C-O$), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех p -орбиталей кислорода участвует в σ -связи $C-O$, две другие содержат неподеленные электронные пары. π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.

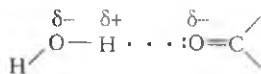


Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C-O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд:



Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород – электрофильными, в том числе H^+ .

В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) – газ, альдегиды C_2-C_5 и кетоны C_3-C_4 – жидкости, высшие – твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода.



С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

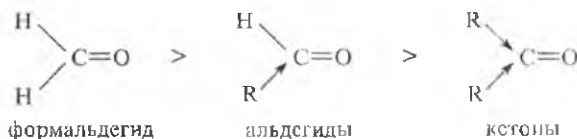
3.4. Реакции альдегидов и кетонов

Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

- присоединение по карбонильной группе;
- полимеризация;
- конденсация;
- восстановление и окисление.

Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму нуклеофильного присоединения (A_N) по связи C=O.

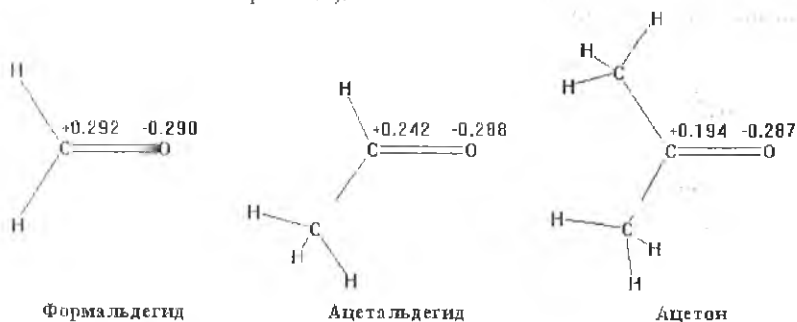
Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



но объясняется, главным образом, двумя факторами:

- углеводородные радикалы у группы $>C=O$ создают пространственные препятствия присоединению к карбонильному атому углерода новых атомов или атомных групп;
- углеводородные радикалы за счет $+I$ -эффекта (часть I, раздел 6.5.1) уменьшают положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

Сравните распределение зарядов в молекулах формальдегида $H_2C=O$, ацетальдегида $CH_3CH=O$ и ацетона $(CH_3)_2C=O$ (по данным квантовомеханических расчетов):



Формальдегид

Ацетальдегид

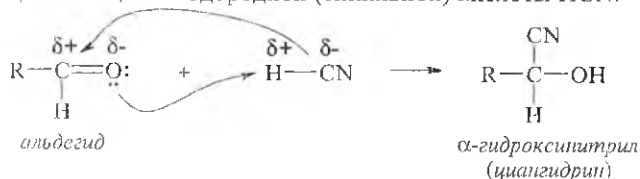
Ацетон

← Увеличение δ^+ на атоме углерода группы $C=O$

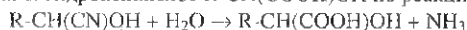
3.4.1. Присоединение по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи $C=O$ происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения A_N (от лат. *nucleophile addition*).

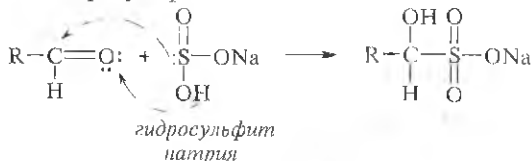
1. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN:



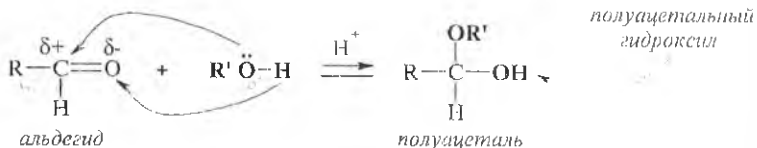
Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α -гидроксикислот $R-CH(COOH)OH$ по реакции:



2. Присоединение гидросульфитов:



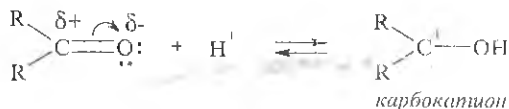
Данная реакция служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами.

3. Присоединение спиртов с образованием *полуацеталей* (катализатор кислота или основание):

Полуацетали - соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной (-OR) группами.

Почему кислоты и основания являются катализаторами реакций присоединения по связи C=O?

Роль кислоты как катализатора состоит в превращении нейтрального карбонильного соединения в более активную частицу - *карбокатион*. При этом частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода преобразуется в полный заряд и атака этого атома даже слабым нуклеофилом осуществляется значительно легче.

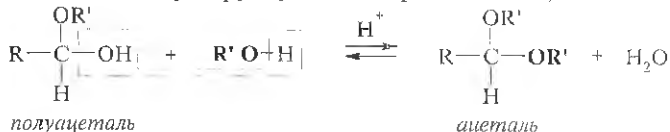


Основания, напротив, активизируют не карбонильное соединение, а нуклеофильный реагент, превращая его в анион. Например:



Анион RO^- , являясь сильным нуклеофилом, легко взаимодействует с карбонильным углеродом, несущим частичный положительный заряд ($\delta+$).

Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к **замещению** полуацетального гидроксила на алкоксильную группу -OR' и образованию *ацетала*:



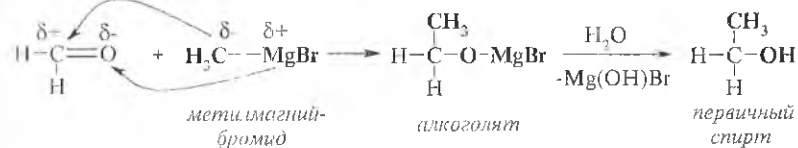
Ацетали - соединения, в которых атом углерода связан с двумя атаксильными (-OR) группами.

Образование ацеталей из полуацеталей подобно реакции получения простых эфиров при межмолекулярной дегидратации спиртов (раздел 4.5.3).

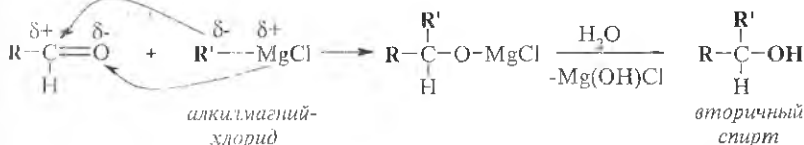
Реакции карбонильных соединений со спиртами играют важную роль в химии углеводов (раздел 5).

4. Присоединение реактива Гриньяра (R-MgHal) к альдегидам и кетонам.

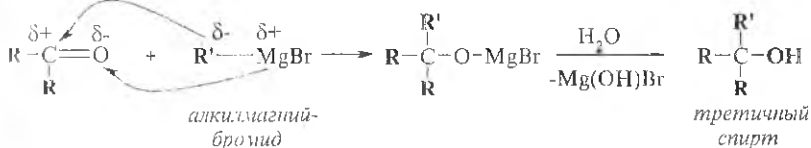
Присоединение алкилмагниггалогенидов R-MgHal к формальдегиду H₂C=O приводит к образованию **первичных спиртов**:



Из альдегидов получают **вторичные спирты**:

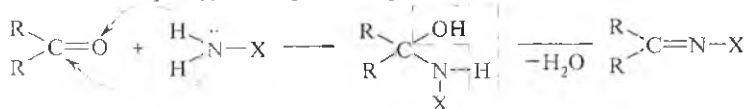


В реакции с кетонами образуются **третичные спирты**:

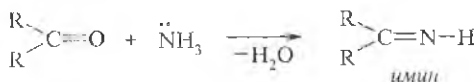


5. Взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком и его производными.

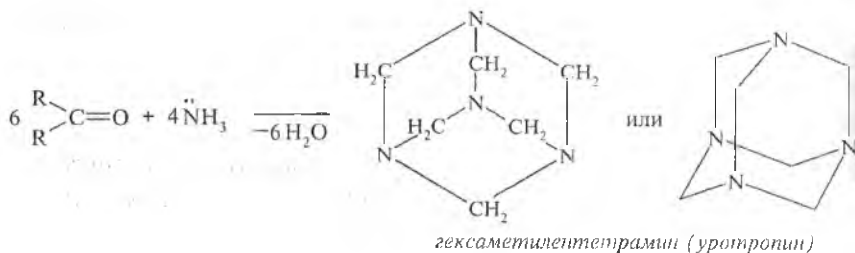
Аммиак и его производные NH₂X реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии. Сначала образуются продукты нуклеофильного присоединения, которые затем вследствие неустойчивости отщепляют воду. Поэтому данный процесс в целом классифицируют как реакцию **присоединения-отщепления**.



При взаимодействии с аммиаком образуются **имины**:

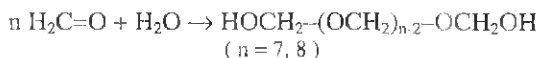


Реакция альдегидов и кетонов с аммиаком может сопровождаться циклизацией продуктов присоединения. Например, взаимодействие аммиака с формальдегидом, как показал А.М. Бутлеров, приводит к образованию гексаметилентетрамина, известного как медицинский препарат *уротропин*:

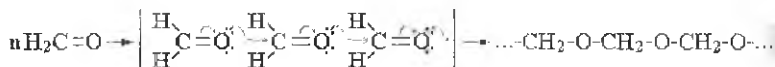


3.4.2. Полимеризация

Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молекулярной массой - *параформ*:

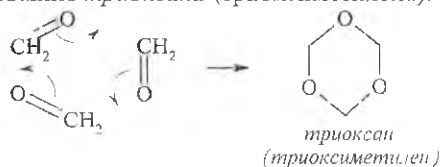


Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.



Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Например, тримеризация формальдегида приводит к образованию *триоксана* (триоксиметилена):



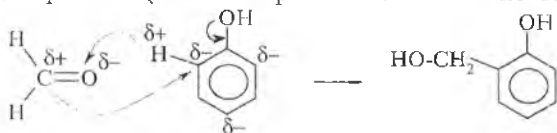
Триоксан используется для получения полиформальдегида (полиоксиметилена) $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ с высокой молекулярной массой. Этот полимер обладает повышенной стабильностью и механической прочностью.

1.4.3. Конденсация

Конденсацией называется реакция, приводящая к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углеродной связи, причем из двух или более относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула. Обычно в результате реакции конденсации выделяется молекула воды или другого несложного вещества (галогеноводорода, аммиака, метанола или этанола).

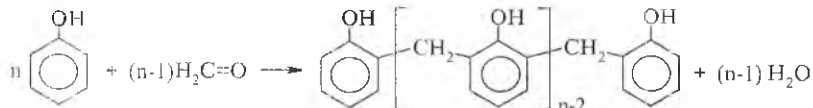
Конденсация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, называется реакцией поликонденсации (*часть VI, раздел 5.2*).

1. Конденсация с фенолами. Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы - кислоты или основания):

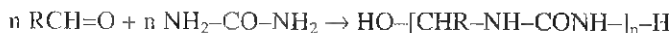


Для формальдегида эта реакция - нуклеофильное присоединение, а для фенола - электрофильное замещение (*раздел 2.5.4*).

Дальнейшее взаимодействие с другими молекулами формальдегида и фенола приводит к образованию фенолформальдегидных смол:

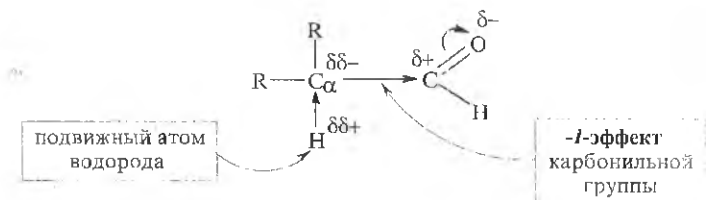


2. Конденсация альдегидов с карбамидом (мочевинной) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ используется для получения карбамидных (мочевиноальдегидных) смол:

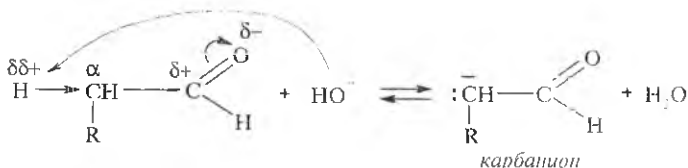


3. Альдольно-кетоновая конденсация

Полярная карбонильная группа влияет на соседние атомы в молекулах альдегидов и кетонов. По отношению к углеводородному радикалу карбонильная группа проявляет довольно сильный $-I$ -эффект. Это приводит к понижению электронной плотности прежде всего на соседнем атоме углерода (α -атоме). В свою очередь связь $\text{C}_\alpha\text{-H}$ становится более полярной, что способствует ее гетеролитическому разрыву и отщеплению атома водорода в форме протона (H^+).

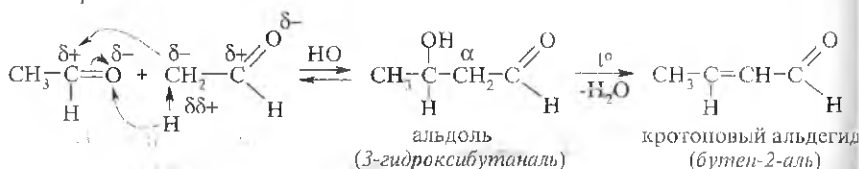


В частности, происходящий под действием оснований отрыв протона от α -углеродного атома, приводит к образованию соответствующего карбаниона.



Такие карбанионы могут играть роль нуклеофилов по отношению к карбонильной группе другой молекулы альдегида или кетона. Поэтому оказываются возможными реакции, в которых одна молекула карбонильного соединения (в форме карбаниона) присоединяется к $>C=O$ -группе другого карбонильного соединения.

Например, уксусный альдегид на холоду при действии разбавленных растворов щелочей превращается в *альдоль*; при проведении реакции в более жестких условиях (при нагревании) альдоль дегидратируется с образованием *кетонового альдегида*.

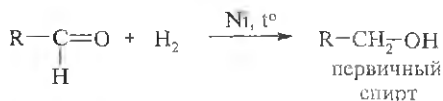


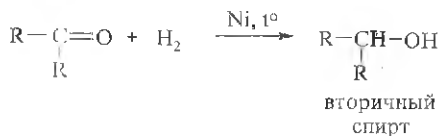
Легкое отщепление воды от *альдоля* объясняется подвижностью водородного атома в α -звене, на которое действуют $-I$ -эффекты двух групп (OH и $C=O$).

Конденсацию альдегидов (или кетонов), протекающую по первому типу, называют *альдольной конденсацией* или *альдольным присоединением*, а по второму типу - *кетоновой конденсацией*.

3.4.4. Восстановление

Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni -катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:



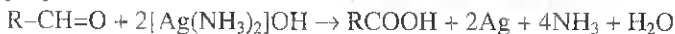


В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития LiAlH_4 .

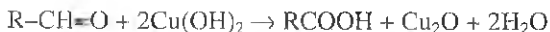
3.4.5. Окисление

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:



б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно-кирпичного осадка Cu_2O :



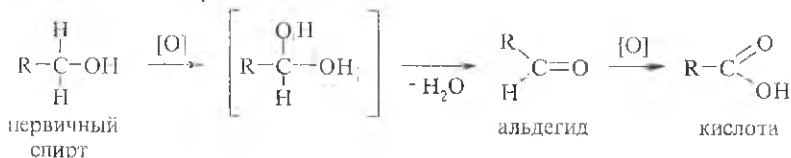
Данные реакции являются качественными на альдегидную группу.

Кетоны не вступают в реакцию "серебряного зеркала". Они окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей (соседних с карбонилем) и образование смеси карбоновых кислот меньшей молекулярной массы.

3.5. Получение альдегидов и кетонов

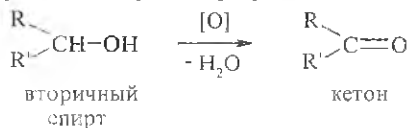
1. Окисление спиртов.

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



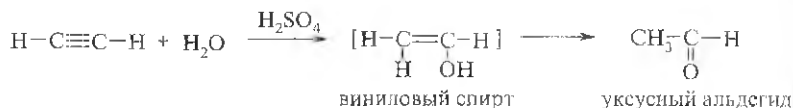
Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции (т. кип. альдегида ниже, чем т. кип. кислоты).

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

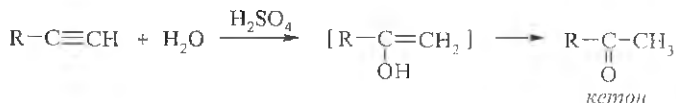


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).

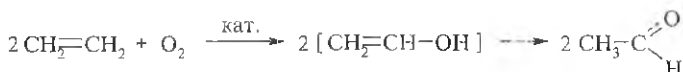
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов. Присоединение воды идет по правилу Марковникова:

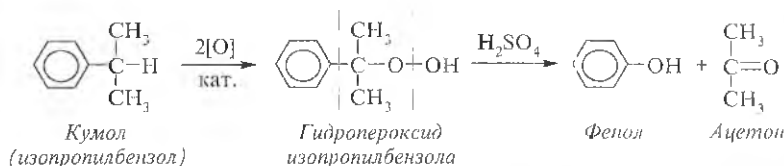


3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu).



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

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).



3.6. Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (муравьиный альдегид $\text{CH}_2=\text{O}$):

- получение фенолформальдегидных смол;
- получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол;
- полиоксиметиленовые полимеры;
- синтез лекарственных средств (уротропин);
- дезинфицирующее средство;
- консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$):

- производство уксусной кислоты;
- органический синтез.

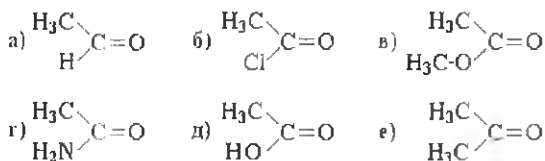
Ацетон $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$:

растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;
сырье для синтеза различных органических веществ.

Некоторые высшие альдегиды и кетоны, обладающие приятным запахом, используются в парфюмерной промышленности.

3.7. Контрольные вопросы

1. Какие из представленных структур относятся к альдегидам и кетонам?



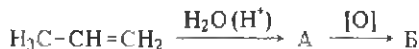
Ответ 1. а - альдегид; в - кетон.

Ответ 2. а - альдегид; е - кетон.

Ответ 3. г - альдегид; д - кетон.

Ответ 4. в - альдегид; г - кетон.

2. Что является веществом Б в приведенной ниже схеме превращений?



Ответ 1. Первичный спирт.

Ответ 2. Вторичный спирт.

Ответ 3. Альдегид.

Ответ 4. Кетон.

3. Из 92 г этанола получили 70 г этанала. Какова массовая доля выхода продукта в % от теоретически возможного?

Ответ 1. 30%.

Ответ 3. 79%.

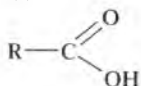
Ответ 2. 56%.




Ответ 4. 92%.

4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

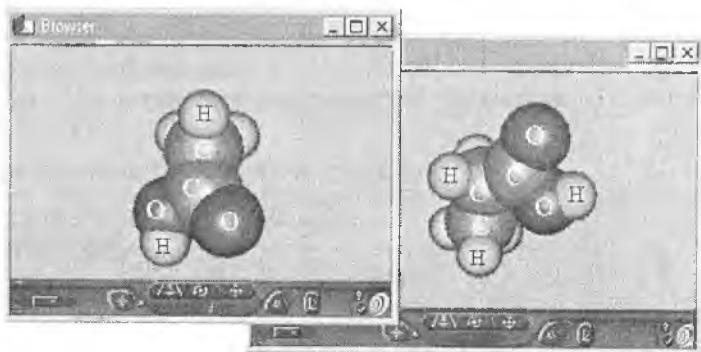
• Карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$, связанных с углеводородным радикалом.

Карбоксильная группа содержит две функциональные группы - карбонил $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксил $-\text{OH}$, непосредственно связанные друг с другом:



Простейшие карбоновые кислоты		
Название	Формула	Модель
Муравьиная кислота (метановая)	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	
Уксусная кислота (этановая)	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	
Пропионовая кислота (пропановая)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	

Ниже показаны фрагменты трехмерных компьютерных моделей этих молекул, которые можно рассматривать с разных сторон.

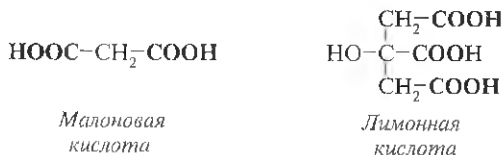


4.1. Классификация

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные или монокарбоновые (например: H-COOH – муравьиная кислота, $\text{CH}_3\text{-COOH}$ – уксусная кислота);
- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
- непредельные ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$);
- ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

4.2. Номенклатура

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

Часто используются также тривиальные названия.

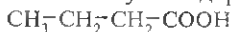
Названия некоторых предельных одноосновных кислот

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
HCOOH	метановая	муравьиная
CH_3COOH	этановая	уксусная
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	пропановая	пропионовая
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	бутановая	масляная
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	пентановая	валерьяновая
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	гексановая	капроновая
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пентадекановая	пальмитиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	гептадекановая	стеариновая

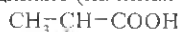
4.3. Изомерия

Структурная изомерия

- Изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C_4)



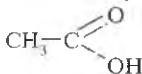
масляная кислота
(бутановая)



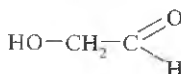
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array}$
изомасляная кислота
(2-метилпропановая)

- Межклассовая изомерия, начиная с C_2 .

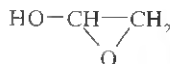
Например, формуле $C_2H_4O_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений:



уксусная (этановая)
кислота

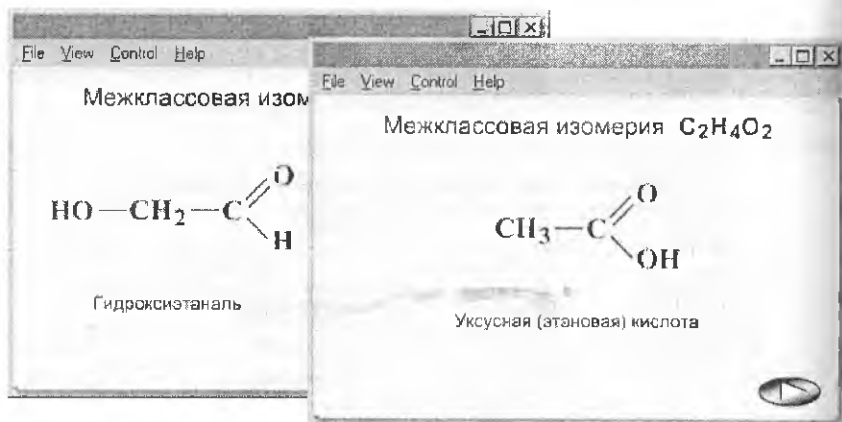


гидроксиэтаналь



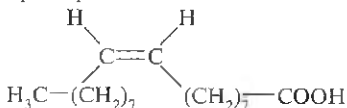
гидроксиэтиленоксид

Ниже показаны фрагменты компьютерной интерактивной анимации превращений изомеров:

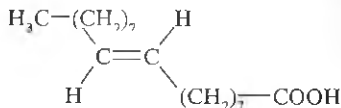


Пространственная изомерия

Возможна *цис-транс* изомерия в случае непредельных карбоновых кислот. Например:

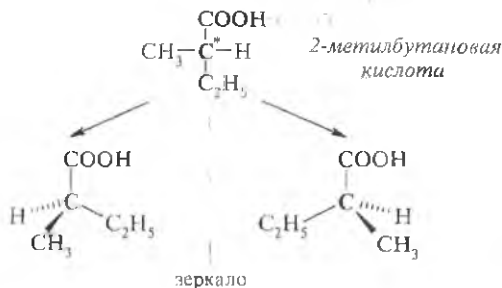


цис-олеиновая кислота



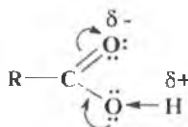
транс-олеиновая кислота

Оптическая изомерия проявляется кислотами, в молекулах которых карбоксильная группа связана с асимметрическим атомом углерода (C*):



4.4. Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга:

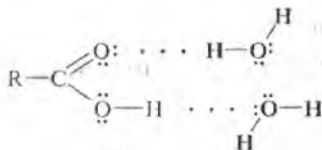


Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризацией связи O-H. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



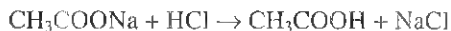
Степень диссоциации одноосновных кислот значительно меньше, чем у неорганических кислот, т.е. монокарбоновые кислоты являются более слабыми.

Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.

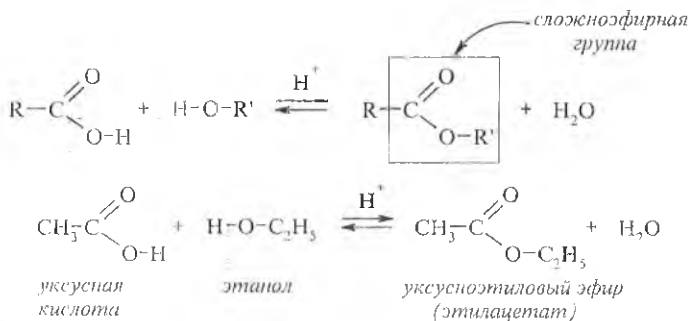


Гидратация карбоновых кислот

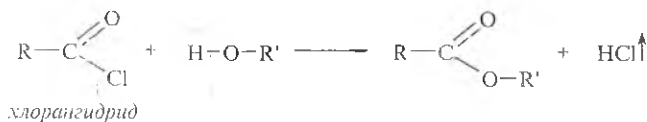
Все монокарбоновые кислоты – слабые, поэтому более сильные минеральные кислоты вытесняют их из солей:



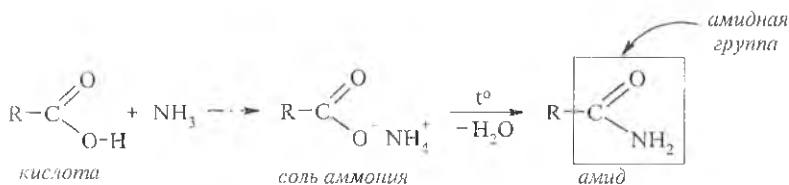
2. Образование сложных эфиров R'-COOR":



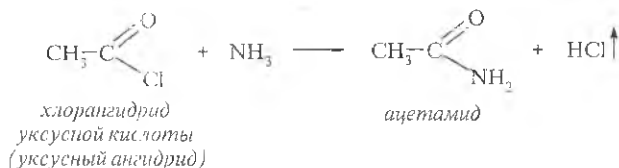
Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации* (от лат. *ether* - эфир). Этерификация – обратимый процесс. Если вместо карбоновой кислоты использовать ее галогенангидрид (или ангидрид), то образование сложного эфира протекает практически необратимо:



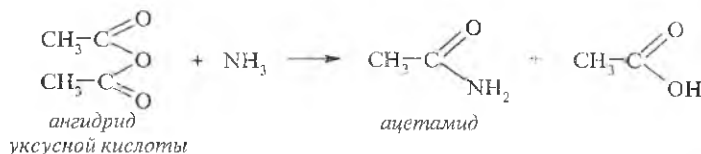
3. Образование амидов:



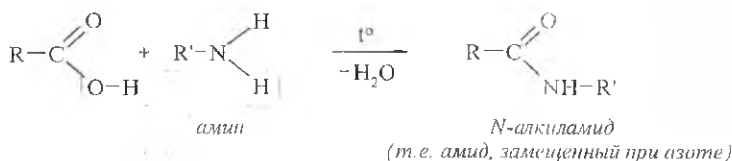
Вместо карбоновых кислот чаще используют их галогенангидриды:



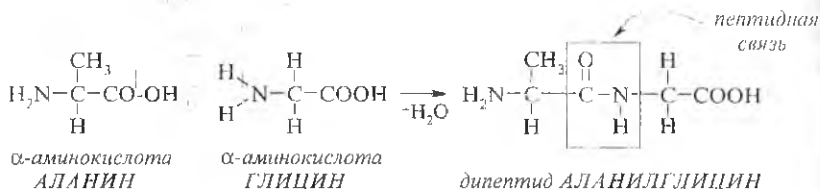
или ангидриды:



Амиды образуются также при взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака – аминами (часть V, раздел 2):



Амиды играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из α -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей (часть V, раздел 4.3; часть VI, раздел 6.3).



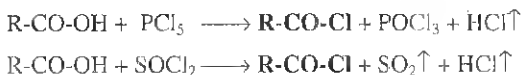
Мочевина (карбамид) – главный конечный продукт азотистого обмена в животных организмах – является диамидом угольной кислоты:



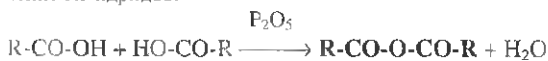
Карбамид широко используется в сельском хозяйстве как ценное органическое удобрение.

Галогенангидриды и ангидриды являются наиболее реакционноспособными среди других функциональных производных карбоновых кислот. Реакции с их участием практически необратимы. Поэтому эти соединения, в особенности галогенангидриды, широко используются для получения других производных (сложных эфиров спиртов и фенолов, амидов и т.п.).

Образование галогенангидридов:



Получение ангидридов:

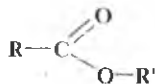


Функциональные производные $R-CO-X$ ($X = OR, NH_2, NHR, NR_2, OCOR, Hal$) легко гидролизуются с образованием исходной кислоты:



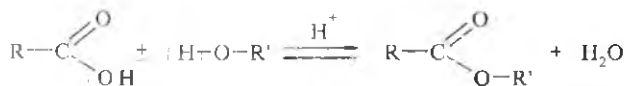
4.6. Сложные эфиры

• Сложные эфиры - соединения с общей формулой $R-COOR'$ или



R и R' - углеводородные радикалы.

Сложные эфиры могут быть получены при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (*реакция этерификации*). Катализаторами являются минеральные кислоты.



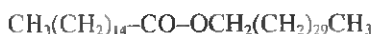
Данная реакция обратима. Обратный процесс - расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта - называют *гидролизом* сложного эфира.

Гидролиз сложных эфиров в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион $RCOO^-$ не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом - спиртом).



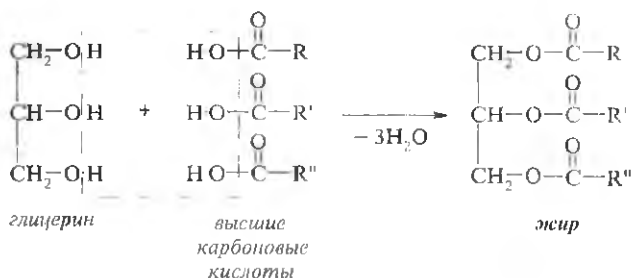
Эта реакция называется *омылением* сложного эфира.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов - основа природных восков. Например, пчелиный воск содержит *мирицилтальмитат* - сложный эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ и мирицилового спирта $C_{31}H_{63}OH$:

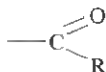


4.7. Жиры

- Жиры - сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот.



Общее название таких соединений - триглицериды или триацилглицерины, где ацил - остаток карбоновой кислоты $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ или



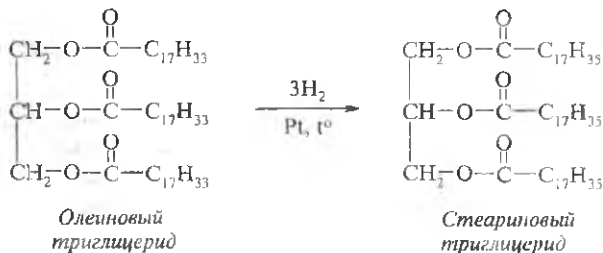
В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и ненасыщенных (олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$).

Жиры содержатся во всех растениях и животных.

Животные жиры (бараний, свиной, говяжий и т.п.), как правило, являются твердыми веществами с невысокой температурой плавления (исключение - рыбий жир). Жиры состоят главным образом из триглицеридов предельных кислот.

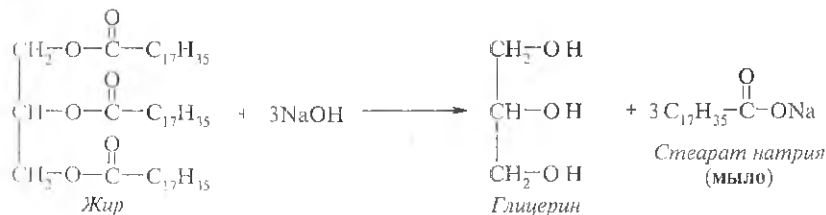
Растительные жиры - масла (подсолнечное, соевое, хлопковое и др.) - жидкости (исключение - кокосовое масло). В состав триглицеридов масел входят остатки непредельных кислот.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел.



Продукт гидрогенизации масел - твердый жир (искусственное сало, *саломакс*). *Маргарин* - пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются **мыла** - соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов.



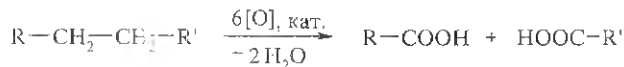
Натриевые соли - твердые мыла, калиевые - жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров, и вообще всех сложных эфиров, называется также *омылением*.

4.8. Получение карбоновых кислот

В основе большинства методов получения карбоновых кислот лежат реакции окисления соединений других классов (углеводородов, спиртов, альдегидов), поскольку функциональная группа кислот -COOH содержит углеродный атом в более высокой степени окисления.

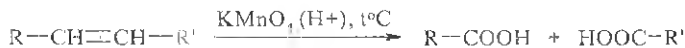
1. Окисление углеводов:

а) частичное окисление алканов с разрывом связи C-C (*часть II, раздел 2.5.4*)

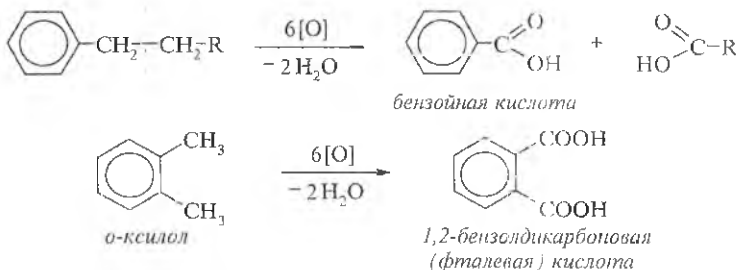


В промышленности этим способом получают уксусную кислоту из *n*-бутана, а также смесь карбоновых кислот C₁₂-C₁₈ из алканов, содержащих более 25 углеродных атомов, которая используется в производстве моющих средств;

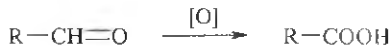
б) окисление алкенов с разрывом связи C=C (*часть II, раздел 4.4.2*)



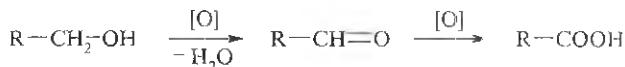
в) окисление ароматических углеводородов (*часть II, раздел 7.3.4*)



2. Окисление альдегидов (*раздел 3.4.5*):

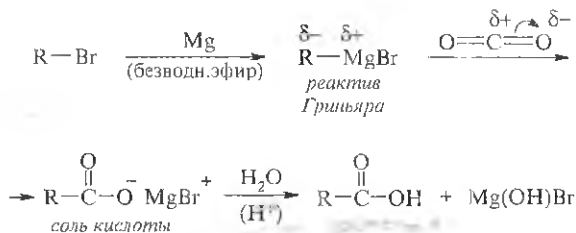


3. Окисление первичных спиртов (*раздел 2.5.1*):

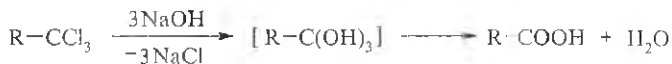


Кроме реакций окисления применяется также ряд других методов.

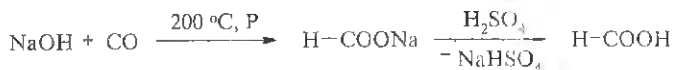
1. Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода CO_2 :



2. Щелочной гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:



3. Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия:



4.8. Контрольные вопросы

1. Молекулы каких веществ содержат функциональную группу $-COOH$?

Ответ 1. Сложных эфиров.

Ответ 2. Простых эфиров.

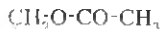
Ответ 3. Спиртов.

Ответ 4. Альдегидов.

Ответ 5. Кетонов.

Ответ 6. Карбоновых кислот.

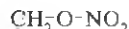
2. Какая из приведенных структур соответствует молекуле жира?



A



B



B

Ответ 1. A, B.

Ответ 3. B.

Ответ 2. B.

Ответ 4. B, B.

3. Какое вещество образуется при окислении пропаналя?

Ответ 1. Пропанол.

Ответ 2. Пропиловый эфир уксусной кислоты.

Ответ 3. Пропионовая кислота.

Ответ 4. Метилэтиловый эфир.

4. При взаимодействии каких веществ можно получить этилацетат?

Ответ 1. Метанол + муравьиная кислота.

Ответ 2. Этанол + муравьиная кислота.

Ответ 3. Метанол + уксусная кислота.

Ответ 4. Этанол + уксусная кислота.

5. Для получения 1,5 моль этилового эфира муравьиной кислоты израсходовано 138 г этанола. Какова массовая доля выхода эфира в % от теоретически возможного?

Ответ 1. 50%.

Ответ 3. 85%.

Ответ 2. 75%.

Ответ 4. 95%.

5. УГЛЕВОДЫ

- Углеводы (сахара) - органические вещества, состав которых выражается общей формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и $y > 3$.

Эта формула соответствует *гидратам углерода*, что и определило название данного класса соединений – "углеводы". Другое название "сахара" связано с тем, что ряд представителей этого класса имеют сладкий вкус.

Углеводы – важнейшие природные соединения. Они содержатся в клетках и тканях всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле.

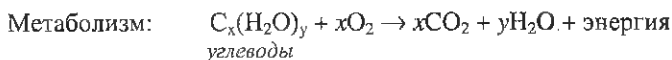
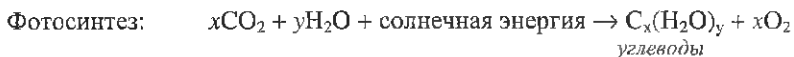
Основные функции углеводов в живой природе:

- источники энергии в метаболических процессах (в растениях – *крахмал*, в животных организмах – *гликоген*);
- структурные компоненты клеточных стенок растений (*целлюлоза*), бактерий (*мурамин*) и грибов (*хитин*);
- составные элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины).

Некоторые углеводы и их производные используются как лекарственные вещества.

Углеводы являются одним из основных компонентов пищи млекопитающих. Общеизвестный их представитель – *глюкоза* – содержится в растительных соках, плодах и фруктах (особенно в винограде, отсюда ее название – *виноградный сахар*). Глюкоза входит в состав крови и тканей животных организмов и служит непосредственным источником энергии для клеточных реакций.

Углеводы образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды. Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Фотосинтез можно рассматривать как процесс **восстановления** CO_2 с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается, с химической точки зрения, в их **окислении**.



По способности к гидролизу углеводы делятся на простые - **моносахариды** и сложные - **олигосахариды** и **полисахариды**. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах - от 10 до 3000-5000.

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ УГЛЕВОДЫ		
Простые (негидролизующиеся)	Сложные (гидролизующиеся)	
Моносахариды	Олигосахариды	Полисахариды
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ Рибоза $C_5H_{10}O_5$	Сахароза (дисахарид) $C_{12}H_{22}O_{11}$	Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$

5.1. Моносахариды

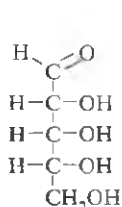
• Моносахариды – углеводы, которые не способны гидролизоваться с образованием более простых углеводов.

Моносахариды представляют собой твердые вещества, легко растворимые в воде, плохо – в спирте и совсем не растворимые в эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус. Большинство моносахаридов обладают сладким вкусом.

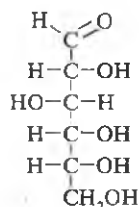
В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) – $C_5H_{10}O_5$ или шесть (гексозы) – $C_6H_{12}O_6$.

Моносахариды могут существовать как в открытой, так и в циклической формах. В растворе эти изомерные формы находятся в динамическом равновесии.

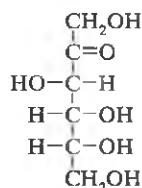
Открытые формы моносахаридов имеют вид:



Рибоза
(пентоза)



Глюкоза



Фруктоза

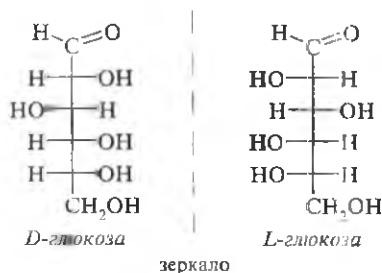
(гексозы)

Из этих формул следует, что моносахариды являются гетерофункциональными соединениями, в состав которых входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных.

Таким образом, моносахариды - это *полигидроксиальдегиды* (рибоза, глюкоза) или *полигидроксикетоны* (фруктоза).

Следует отметить, что в ряду моносахаридов широко распространено явление изомерии. Так, формуле $C_6H_{12}O_6$ только в открытой форме соответствует 24 изомера (структурных и пространственных).

Например, глюкоза и фруктоза являются структурными изомерами (межклассовая изомерия альдегидов и кетонов). Кроме того, глюкозе в открытой форме соответствует еще 15 стереоизомеров, а фруктозе - 7. Это связано с наличием в данных молекулах нескольких асимметрических углеродных атомов и различным расположением гидроксигрупп и атомов водорода при этих атомах. Поэтому открытые формы моносахаридов изображают в виде проекций, чтобы учесть расположение гидроксигрупп относительно главной углеродной цепи (см. приведенные выше формулы). Например, глюкоза существует в форме двух зеркальных изомеров, которые можно представить в виде проекционных формул (асимметрические атомы углерода обычно не изображаются):

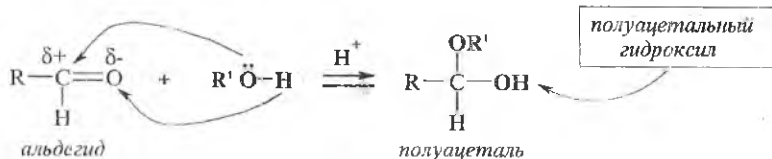


Наибольшее распространение в природе имеет *D-глюкоза*. Этот изомер является практически единственным из большого числа гексоз, который встречается в свободном состоянии и составляет основу важнейших полисахаридов (крахмала, гликогена и целлюлозы).

Однако не все свойства моносахаридов согласуются с открытой формой строения. Так, моносахариды не участвуют в некоторых реакциях, типичных для карбонильной группы. Одна из гидроксигрупп отличается повышенной реакционной способностью и ее замещение (например, на группу $-\text{OR}$) приводит к исчезновению свойств альдегида (или кетона).

Следовательно, моносахаридам, кроме приведенных выше формул, свойственна также иная структура, возникающая в результате изомеризации молекулы при внутримолекулярной реакции между функциональными группами, принадлежащими одной молекуле.

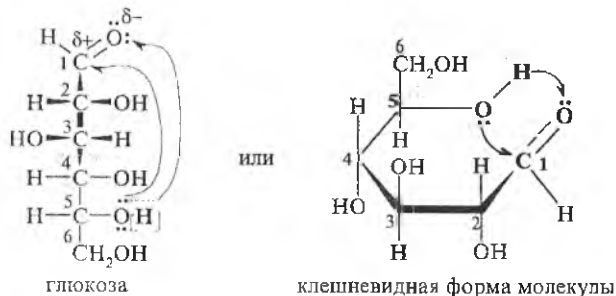
В разделе 3.2.1 приведена реакция присоединения спирта к альдегиду с образованием **полуацетала** $R-CH(OH)R'$.



Аналогичная реакция между карбонильной (альдегидной или кетонной) и гидроксильной (спиртовой) группами может происходить и внутри одной молекулы моносахарида, приводя к образованию **циклического полуацетала**.

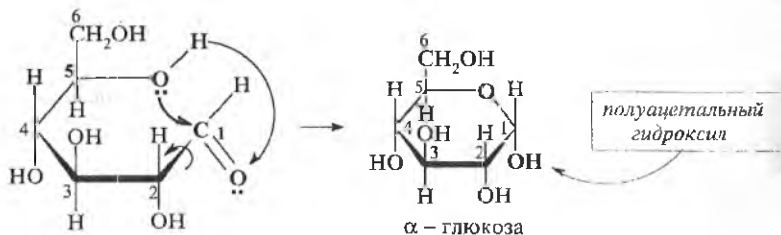
Какая же из нескольких гидроксильных групп моносахарида вступает в эту реакцию?

Известно, что наиболее устойчивыми являются 5-ти и 6-членные циклы (часть II, раздел 3.2). Образование таких циклов связано со способностью углеродных цепей моносахаридов при вращении по σ -связям C-C (часть II, раздел 2.3.2) принимать достаточно выгодную клешневидную форму. В результате оказываются сближенными альдегидная (или кетонная) группа и гидроксил при 4-м или 5-м углеродном атоме:

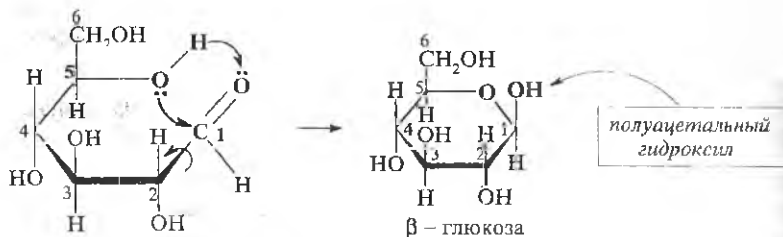


За счет реакции между этими функциональными группами и происходит внутримолекулярная циклизация. При этом возможно образование двух стереоизомерных циклических полуацеталей: α - и β -формы.

Различные формы возникают вследствие того, что альдегидная группа из-за поворота вокруг σ -связи C1-C2 обращается к атакующему реагенту (гидроксильной группе) то одной стороной двойной связи C=O, то другой:



или



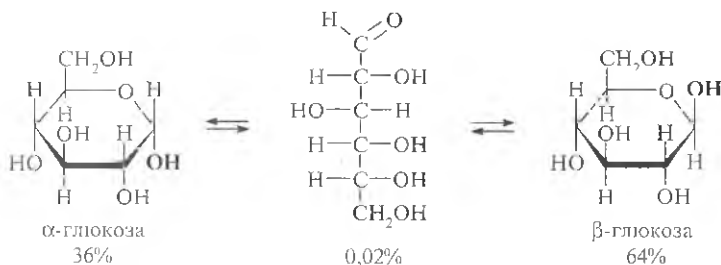
Циклические α- и β-формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксильной группы относительно плоскости кольца. Полуацетальную группу -ОН в углеводах называют также *гликозидным гидроксильным* (здесь и далее он выделен жирным шрифтом).

В α-глюкозе этот гидроксил находится в *транс*-положении к гидроксиметильной группе -CH₂ОН, а в β-глюкозе – в *цис*-положении.

Иногда рассматривают положение полуацетального гидроксильной группы по отношению к соседнему гидроксильной группе при С2. В этом случае α-глюкоза является *цис*-изомером, а β-глюкоза - *транс*-изомером. Однако этот способ менее универсален.

Таким образом, в результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать не только в открытой форме (оксо-форме), но и в циклической (полуацетальной).

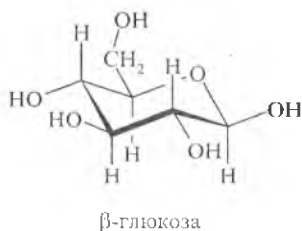
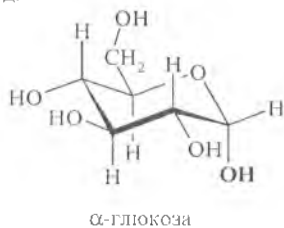
В растворах моносахаридов эти формы находятся в динамическом равновесии друг с другом. Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие изомерные структуры:



В незначительных количествах присутствуют также α - и β -формы пятичленных циклов.

В твердом состоянии моносахариды находятся в циклической форме.

С учетом пространственного строения шестичленного цикла в наиболее выгодной форме "кресла" (часть II, раздел 3.1) формулы α - и β -глюкозы имеют вид:



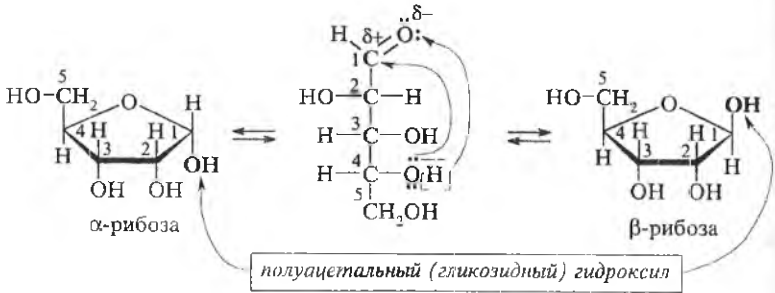
Трехмерные интерактивные модели изомеров глюкозы в электронном учебнике позволяют лучше представить пространственное строение этих соединений:

Модели молекул α -глюкозы и β -глюкозы
 (серые шарики соответствуют атомам С, голубые - атомам Н, красный - атому О, синие - спиртовым группам ОН, полуацетальная группа ОН обозначена буквами)

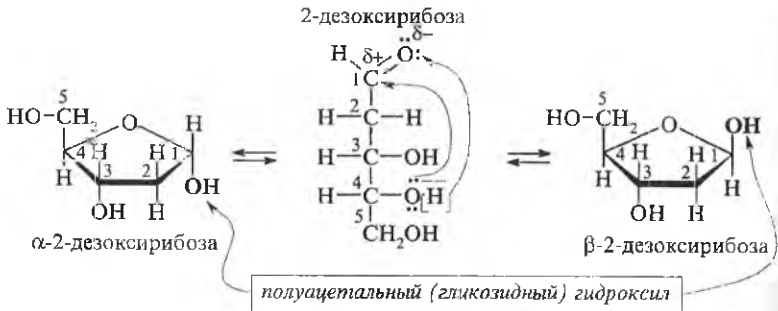
Для просмотра модели в полном масштабе щелкните на названиях α -Глюкоза β -Глюкоза

Процессы изомеризации открытой и циклических форм происходят также в растворах других моносахаридов:

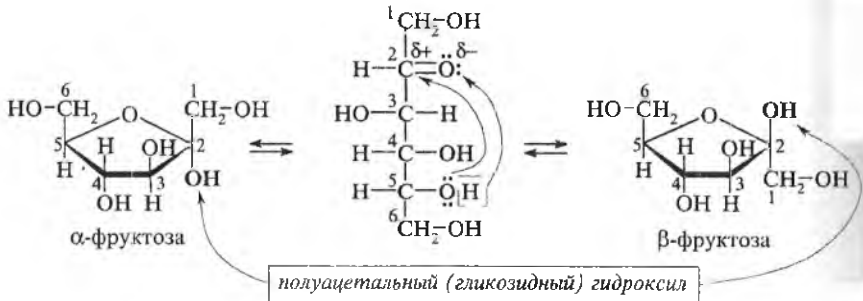
- *рибозы* - структурного компонента рибонуклеиновых кислот (РНК)



- *дезоксирибозы* (точнее, *2-дезоксирибозы*, в которой у атома С2 отсутствует гидроксигруппа) - структурного компонента дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК)



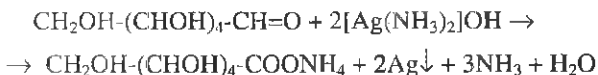
- *фруктозы* (составная часть дисахарида *сахарозы*, в свободном виде содержится в пчелином мёде и сладких плодах)



Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп трех видов: альдегидной (или кетонной), спиртовых гидроксигрупп и полуацетального гидроксила.

Реакции альдегидной группы

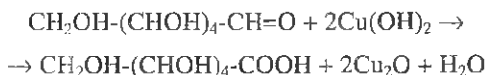
1. Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (реакция "серебряного зеркала"):



или в упрощенном виде:



2. Окисление гидроксидом меди (II) при нагревании (например, глюкоза превращается при этом в *глюконовую кислоту*):



3. Восстановление (глюкоза восстанавливается в шестиатомный спирт *сорбит*):

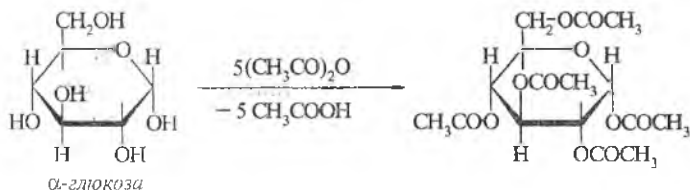


4. Моносахариды не вступают в некоторые реакции, характерные для альдегидов (например, в реакцию с гидросульфитом NaHSO_3), по-видимому, потому, что основная их часть существует в циклической форме, которая не содержит альдегидной группы.

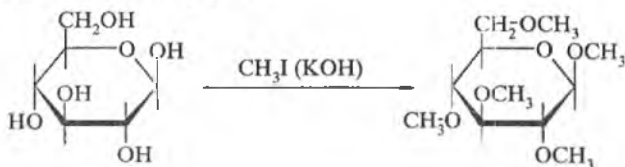
Реакции гидроксильных групп

1. Образование комплексных соединений синего цвета с гидроксидом меди (II) – качественная реакция на многоатомные спирты с соседними гидроксигруппами.

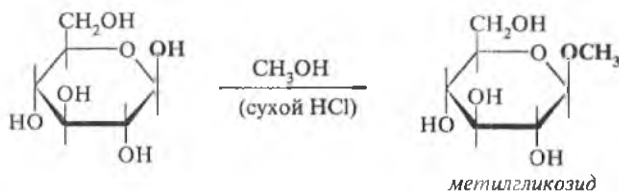
2. Образование сложных эфиров. Под действием уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ атомы водорода в пяти группах $-\text{OH}$ в молекуле глюкозы замещаются на группы $-\text{COCH}_3$:



3. Образование простых эфиров:

*Реакции полуацетального (гликозидного) гидроксила.*

1. Образование ацеталей (гликозидов) при замещении полуацетального гидроксила на группу -OR:



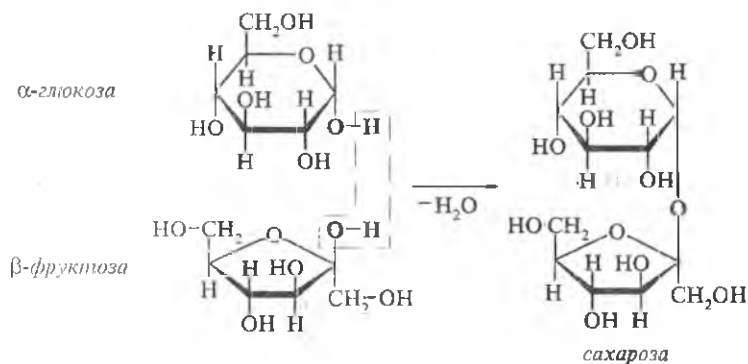
2. Замещение полуацетального гидроксила в одной молекуле моносахарида на остаток другой молекулы - конденсация моносахаридов с образованием олиго- и полисахаридов (см. раздел 5.2. "Дисахариды").

Кроме того, широко известна *реакция брожения* - расщепление глюкозы под действием различных микроорганизмов:

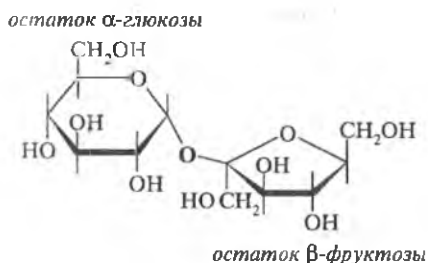
**5.2. Дисахариды**

• Дисахариды - это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой).

Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Молекула сахарозы состоит из остатков α -глюкозы и β -фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксидов:



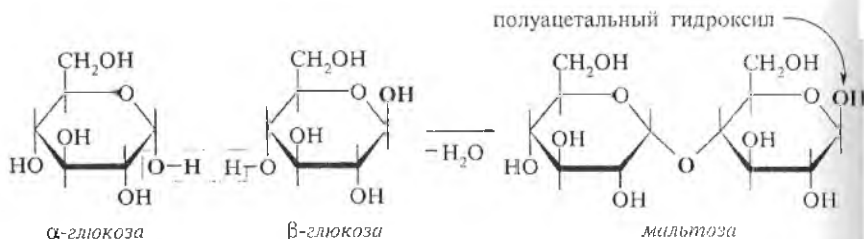
Формулу сахарозы можно также представить в следующем виде (для простоты атомы водорода в связях С-Н не изображены):



Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию "серебряного зеркала", так как из-за отсутствия полуацетального гидроксила не способна образовывать открытую (альдегидную) форму. Подобные дисахариды называют *невосстанавливающими*, т.е. не способными окисляться.

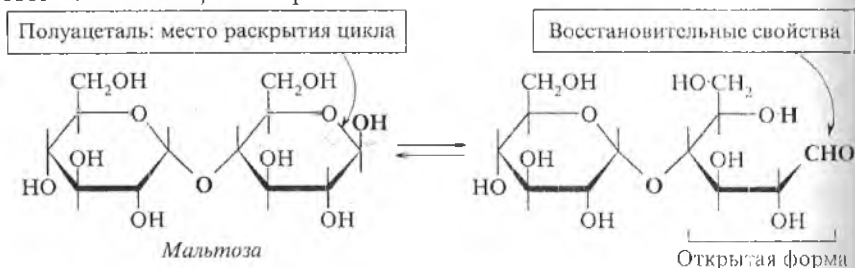
Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил.

Например, *мальтоза* (солодовый сахар) состоит из двух остатков глюкозы, связанных в результате взаимодействия гликозидного гидроксила α -глюкозы и спиртового β -глюкозы:



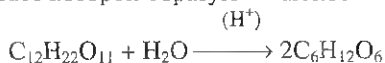
Мальтоза – основной продукт расщепления полисахарида крахмала под действием фермента β -амилазы; содержится в солоде, т.е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков.

В водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Эти дисахариды легко окисляются (вступают в реакцию "серебряного зеркала") и относятся к *восстанавливающим* сахарам.



Дисахариды по химической природе являются *ацетальми* – продуктами замещения полуацетального гидроксила, происходящего при взаимодействии полуацетала и спирта в присутствии кислотных катализаторов (раздел 3.4.1).

Для дисахаридов характерна реакция гидролиза под действием кислот или ферментов, в результате которой образуются моносахариды:



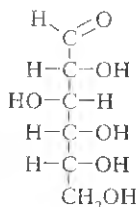
Например, сахароза гидролизуеться на составляющие ее моносахариды – глюкозу и фруктозу, а в случае мальтозы каждая молекула расщепляется на две молекулы глюкозы.

Реакция гидролиза дисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов.

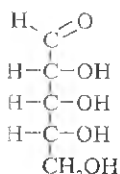
По типу дисахаридов построены молекулы других олиго- и полисахаридов. Строение и свойства важнейших природных полисахаридов **крахмала** и **целлюлозы** рассмотрены в части VI "Высокомолекулярные соединения", раздел 6.2.

5.3. Контрольные вопросы

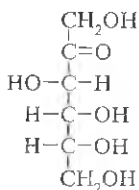
1. Какая формула соответствует фруктозе?



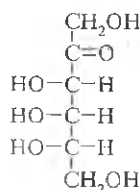
А



Б



В



Г

Ответ 1. Формула А.

Ответ 3. Формула В.

Ответ 2. Формула Б.

Ответ 4. Формула Г.

2. Какие вещества образуются при гидролизе сахарозы?

Ответ 1. Глюкоза и фруктоза.

Ответ 2. Глюкоза.

Ответ 3. Глюкоза и этанол.

Ответ 4. Фруктоза и рибоза.

3. Водные растворы сахарозы и глюкозы можно различить с помощью . .

Ответ 1. Активного металла.

Ответ 2. Бромной воды.

Ответ 3. Гидроксида натрия.

Ответ 4. Аммиачного раствора оксида серебра.

4. Несколько функциональных групп -ОН содержат молекулы . . .

Ответ 1. Глицерина и фенола.

Ответ 2. Глицерина и глюкозы.

Ответ 3. Фенола и формальдегида.

Ответ 4. Сахарозы и формальдегида.

5. Какова масса глюкозы, при брожении которой получится 276 г этанола при выходе 80%?

Ответ 1. 345 г.

Ответ 3. 540 г.

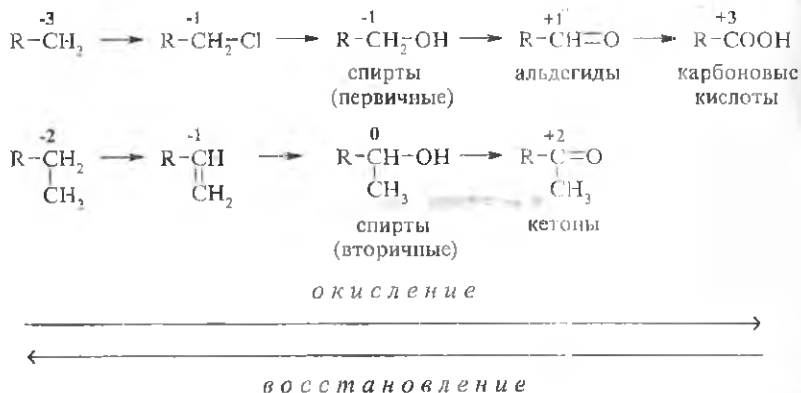
Ответ 2. 432 г.

Ответ 4. 675 г.

6. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кислород как химический элемент занимает особое положение. В земной коре его содержание по массе составляет примерно 50%. Кислород – сильнейший окислитель и посредством взаимодействия с ним в круговорот веществ вовлечены различные химические элементы. В органическом мире (мире живой природы и синтетически полученных органических веществ) в таком круговороте участвуют углерод и другие элементы-органогены.

Все классы кислородсодержащих органических соединений генетически связаны между собой и другими органическими веществами (в частности, с углеводородами). Их взаимопревращения обусловлены изменением степени окисления атома углерода, соединенного с кислородом, и являются, таким образом, окислительно-восстановительными процессами. Генетические связи кислородсодержащих соединений и углеводородов можно представить в общем виде следующей схемой:



Такая взаимосвязь между различными классами соединений открывает большие возможности для направленного синтеза самых разнообразных органических веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закончив знакомство с учебным материалом данного пособия, целесообразно осмыслить и закрепить теорию с помощью электронного мультимедийного учебника на CD ROM или в Интернет (<http://cnit.ssau.ru>, www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry). При этом рекомендуется поработать с интерактивными анимациями и виртуальными моделями, просмотреть лабораторные опыты, ответить на все контрольные вопросы и выполнить предлагаемые упражнения с использованием игр-тренажеров, обращаясь, при необходимости к теоретическому материалу.

Затем следует перейти к третьей части учебного комплекса ("Как решать задачи") и решить задачи, рекомендуемые для темы "Кислородсодержащие соединения".

Такая последовательность учебной работы (знакомство с теорией по пособию, осмысление учебной информации и компьютерный тренинг с электронным учебником, решение расчетных задач) гарантирует успешное (глубокое и прочное) усвоение учебного материала с минимальными затратами времени.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Нифантьев Э.Е., Цветков Л.А. Химия. 10-11. - М.: Просвещение, 1998.
2. Рудзитис Г.Е. и др. Химия 10. - М.: Просвещение, 1994-1996.
3. Артеменко А.И., Тикунова И.В. Химия 10-11. - М.: Просвещение, 1993.
4. Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы. - М.: Высшая школа, 1993.
5. Еремина Е.А., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. Справочник школьника по химии. - М.: Издательский дом «Дрофа», 1996.

Дополнительная

6. Потапов В.М. Органическая химия. 10-11кл. - М.: 1995, 1997.
7. Чертков И.Н., Корощенко А.С. и др. Обучение химии в 10 классе. Часть 1. - М.: Просвещение, 1992.
8. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. /Глав. ред. В.А. Володин. - М.: Аванта+, 2000.
9. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 2-е изд., часть 1. М.: Медицина, 1991.

Подписано в печать 06.12.2000. Формат 60x84 /16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Гарнитура "Таймс".
Усл. печ. л. 4,49. Тираж 200 экз. Заказ 368.

Отпечатано с готовых оригинал-макетов
в типографии ООО "Офорт"
Лицензия ПД 7-0050 от 30.08.2000.