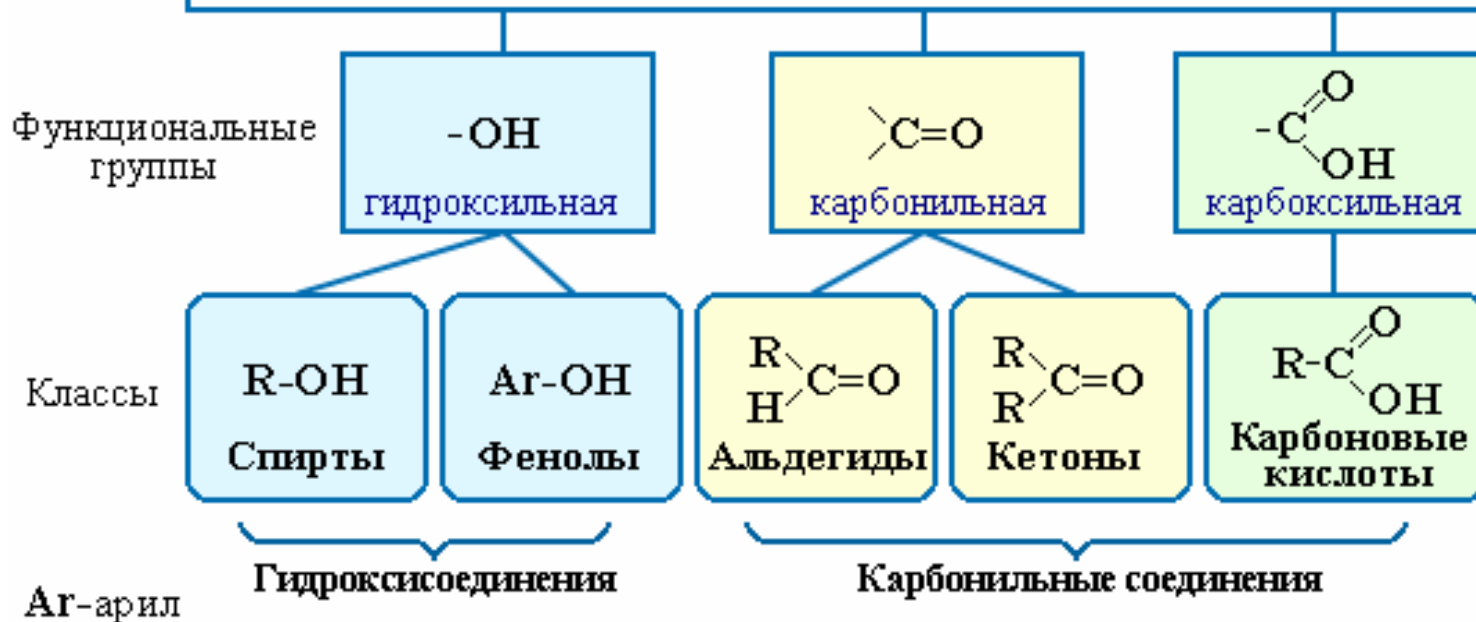




КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

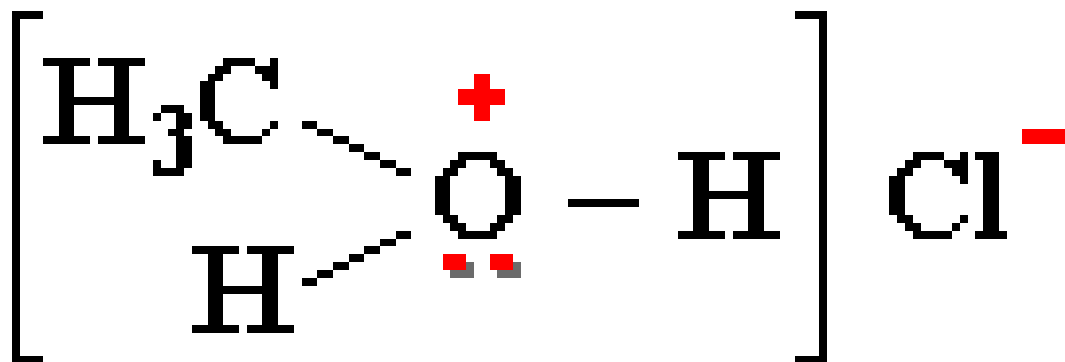


Соединения каждого класса образуют различные **производные**. Например, к производным спиртов относятся *простые эфиры* ROR' , к производным карбоновых кислот – *сложные эфиры* $RCOOR'$, *амиды* $RCO-NH_2$, *ангидриды* $(RCO)_2O$, *хлорангидриды* $RCOCl$ и т.д.

Большую группу составляют **гетерофункциональные соединения**, содержащие различные функциональные группы:

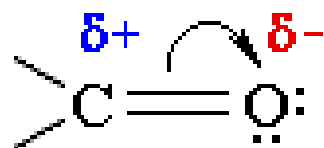
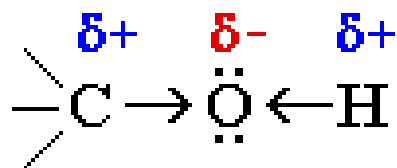
гидроксиальдегиды $HO-R-CHO$, *гидроксикетоны* $HO-R-CO-R'$, *гидроксикислоты* $HO-R-COOH$.

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



Электроотрицательности кислорода, водорода, углерода, соответственно, равны 3.5, 2.1 и 2.5. Поэтому связи кислорода с Н или 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**.



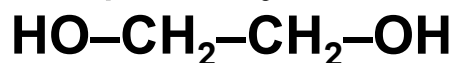
Химические связи кислорода с углеродом и водородом

Атом	Н	С
СВЯЗИ	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{sp^3}{\text{O}}}-\text{H}$	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{sp^3}{\text{O}}}-\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$
	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{sp^3}{\text{O}}}-\text{H}$	$\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}=\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$
	$\overset{\cdot\cdot}{\underset{sp^2}{\text{O}}}-\text{H}$	-

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

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

Примеры: двухатомный спирт – этиленгликоль (этанediол)

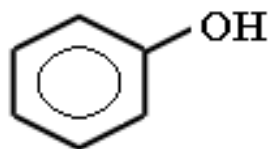


трехатомный спирт – глицерин (пропантриол-1,2,3)

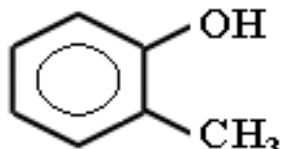


В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты **первичные** $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$, **вторичные** $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$, **третичные** $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.

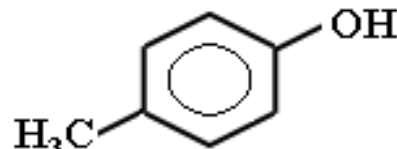
По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на **предельные**, или алканолаы (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$), **непредельные**, или алкенолаы ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$), **ароматические** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$).



Фенол

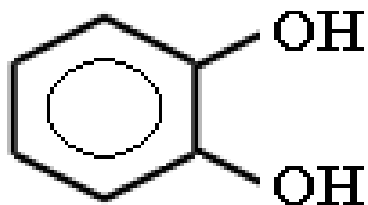


орто-Крезол
(1-гидрокси-
2-метилбензол)

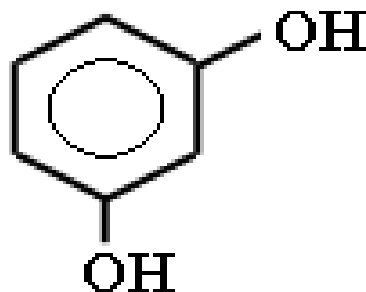


пара-Крезол
(1-гидрокси-
4-метилбензол)

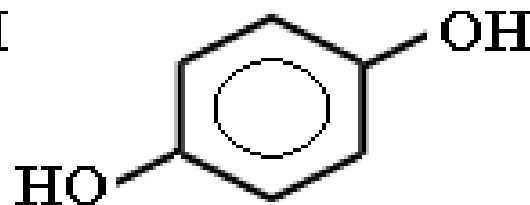
Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых ОН-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



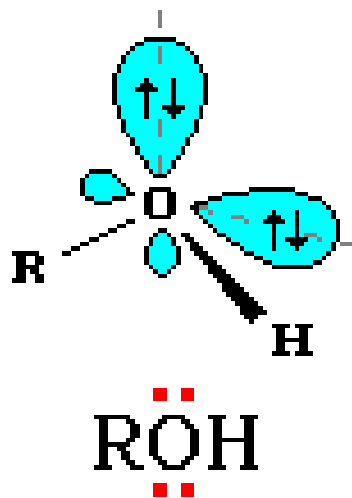
Пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



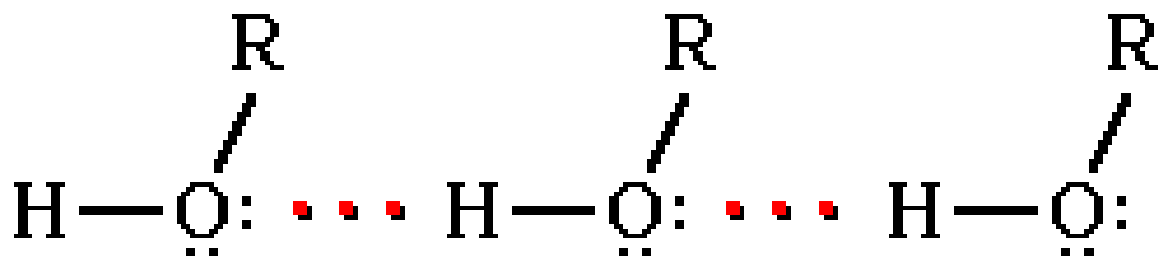
Резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)



Гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)



Электронные эффекты OH-группы. Гидроксигруппа проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в **спиртах** выступает как **электроакцепторный 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 p -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).



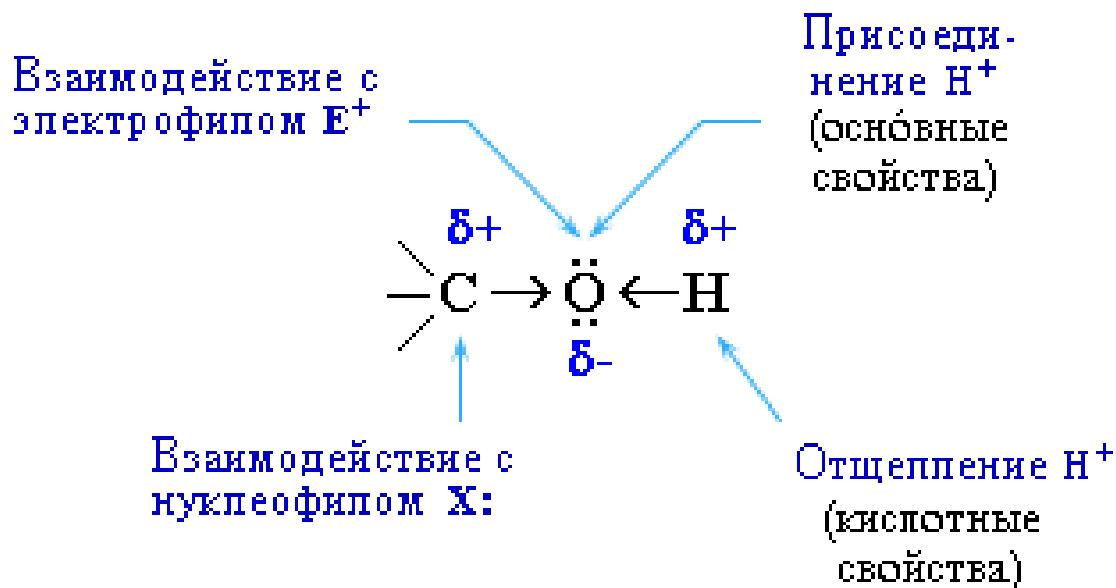
Следствием полярности связи O–H и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность гидроксисоединений к образованию **водородных связей**

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Метанол	CH ₃ OH	-98	64,5
Этанол	CH ₃ CH ₂ OH	-114	78,4
Этиленгликоль	HOCH ₂ CH ₂ OH	-12	197
Глицерин	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	17	290
Фенол	C ₆ H ₅ OH	43	182

Химические свойства гидроксисоединений

В химических реакциях гидроксисоединений возможно разрушение одной из двух связей: C–OH с отщеплением OH-группы O–H с отщеплением водорода. Это могут быть реакции **замещения**, в которых происходит замена OH или H, или реакция **отщепления** (элиминирования), 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 нуклеофильного реагента. С разрывом связи O–H идут реакции окисления, а по связи C–O – восстановления.



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.

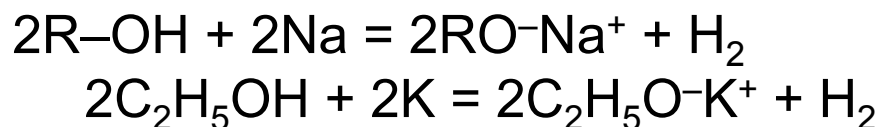
Реакционная способность **одноатомных** спиртов в реакциях по связи O–H:

CH₃OH > первичные > вторичные > третичные. 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.

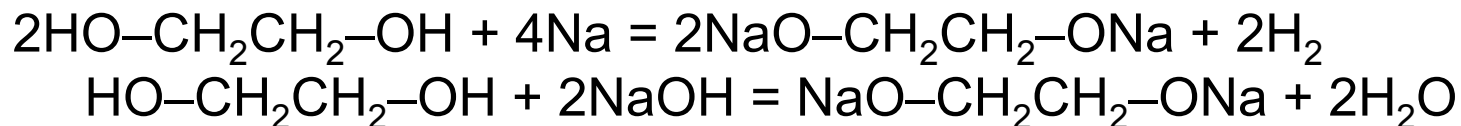
Многоатомные спирты с несоседними OH-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп OH).

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).

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

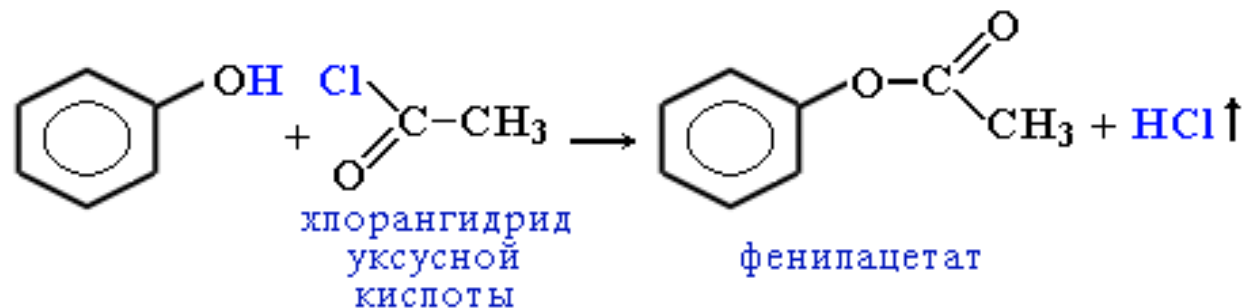
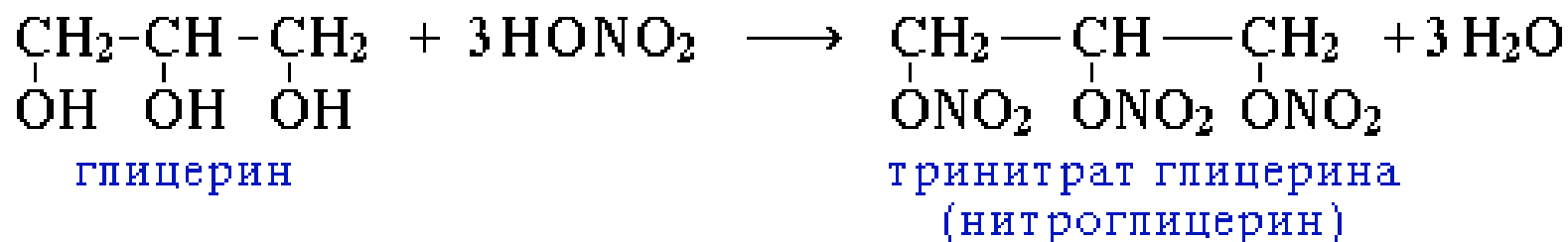
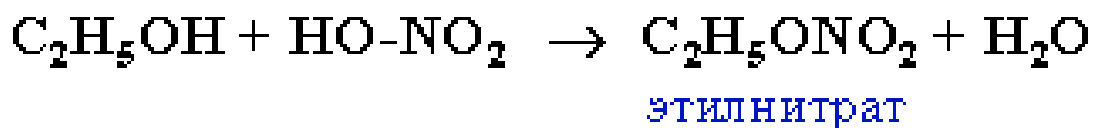
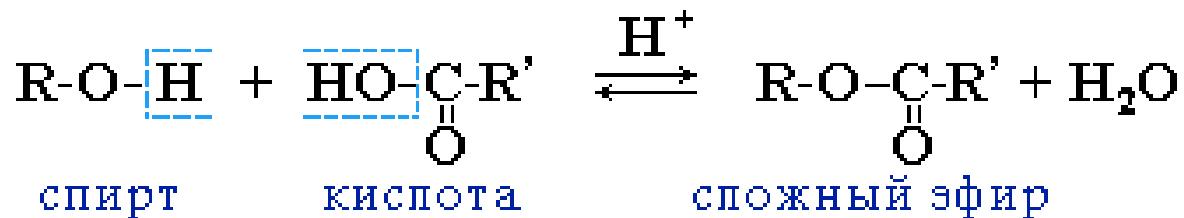


Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (-I-эффект OH-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



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

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



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 S_{N} ;
- 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).

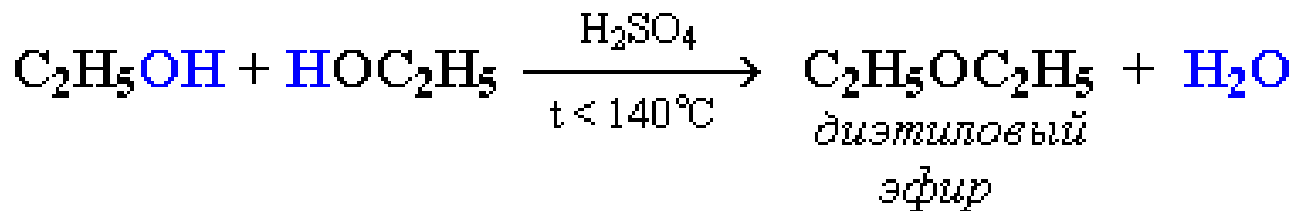
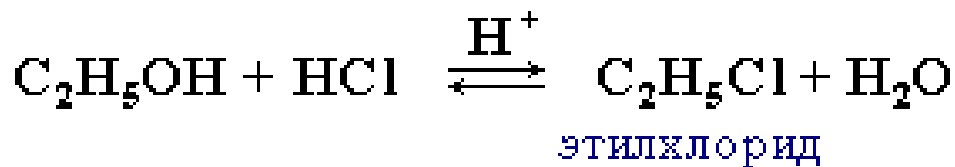
Реакционная способность спиртов в реакциях по связи С–О:

третичные > вторичные > первичные > CH_3OH

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.

Замещение гидроксила OH на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора - сильной минеральной кислоты (например, конц. H₂SO₄). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований. Реакция спиртов с галогеноводородами является одним из способов получения галогенопроизводных углеводородов.

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



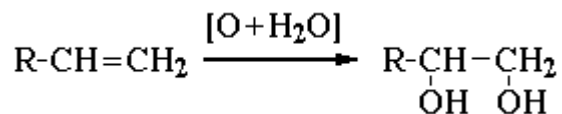
Простые эфиры

- ✓ Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: **R–O–R'**, где R и R' – различные или одинаковые радикалы.
- ✓ Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов. Названия этих соединений состоят из названий радикалов и слова **эфир** (название класса). Для симметричных эфиров ROR используется приставка **ди** перед названием радикала, а в названиях несимметричных эфиров ROR' радикалы указываются в алфавитном порядке. Например, CH₃OCH₃ – диметиловый эфир; C₂H₅OCH₃ – метилэтиловый эфир.
- ✓ Симметричные простые эфиры **R–O–R** получают при межмолекулярной дегидратации спиртов. При этом в одной молекуле спирта разрывается связь O–H, а в другой – связь C–O. Реакцию можно рассматривать как нуклеофильное замещение группы HO[–] (в одной молекуле спирта) на группу RO[–] (от другой молекулы).

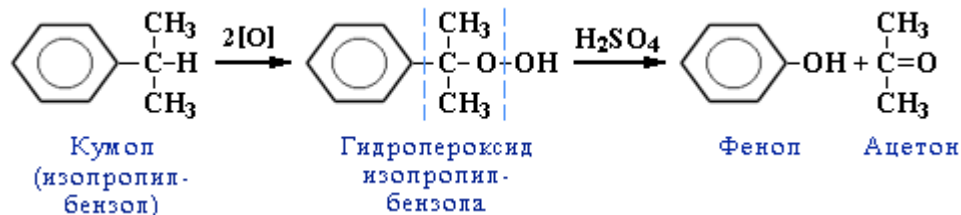
- ✓ Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Эфиры практически не смешиваются с водой. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют водородных связей, т.к. в их молекулах отсутствуют полярные связи O–H.
- ✓ Простые эфиры – малоактивные соединения, 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
$$R-O-R' + HI = ROH + R'I$$
- ✓ образование нестойких солей оксония (подобных солям аммония) в результате взаимодействия с сильными кислотами
$$R_2O + HCl = [R_2OH]^+Cl^-$$

Получение спиртов и фенолов

1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов: $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{NaOH}$ (водн.)
 $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{NaBr}$
 $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} + 2 \text{NaOH}$ (водн.) $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + 2\text{NaCl}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH}$ (р, 340°C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$
2. Гидратация алкенов: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (кат.) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов: $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (кат.) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (кат.) $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$
3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :

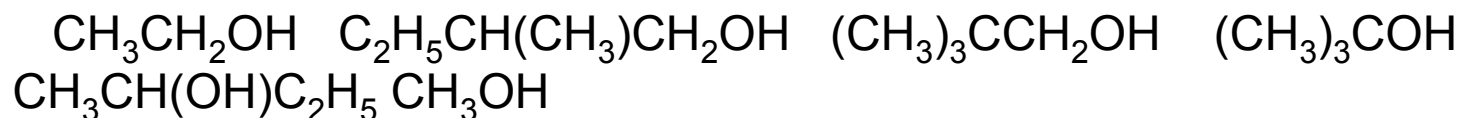


4. Кумольный способ получения фенола (СССР, Сергеев П.Г., Удрис Р.Ю., Кружалов Б.Д., 1949 г.). Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов $> 99\%$) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



1. Сколько изомерных соединений соответствует формуле C_3H_8O , сколько из них относится к алканолам?

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



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

4. Какое вещество образуется при нагревании этилового спирта до $140^\circ C$ в присутствии концентрированной серной кислоты?

5. Водород выделяется в реакции ...