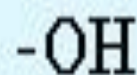


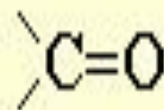
Производные углеводородов

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

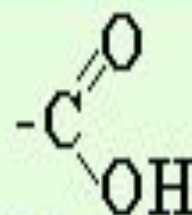
Функциональные группы



гидроксильная

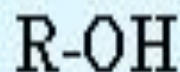


карбонильная

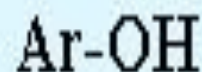


карбоксильная

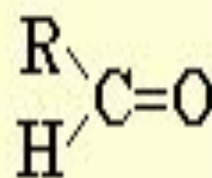
Классы



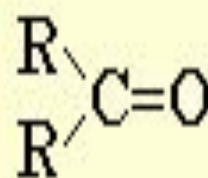
Спирты



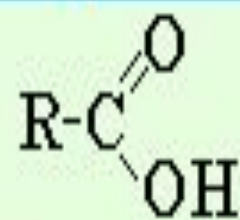
Фенолы



Альдегиды



Кетоны



Карбоновые кислоты

Гидроксисоединения

Карбонильные соединения

Ar-арил

Гидроксильные соединения

Гидроксильные соединения - вещества, содержащие одну или более гидроксильных групп $-OH$, связанных с углеводородным радикалом R .

Гидроксильные соединения

R – алкил (алифатический углеводородный радикал)

спирты $R-OH$

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

фенолы $Ar-OH$

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.

Спирты

Спирты – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы (- OH).

Общая формула спиртов

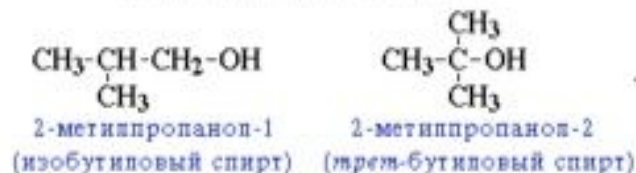
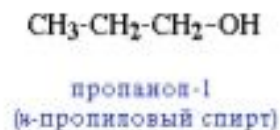


Изомерия спиртов

структурная

пространственная

изомерия
положения OH-
группы (начиная с
 C_3)



изомеры C-скелета

углеродного
скелета (начиная с
 C_4)

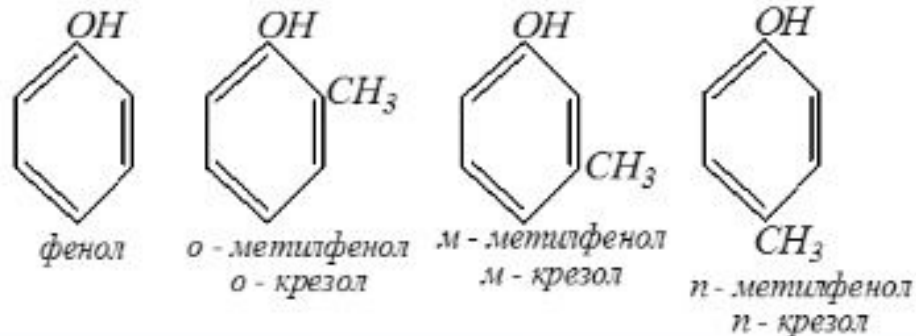
межклассовая
изомерия с
простыми
эфирами

этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ и
диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$

бутанол-2 $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$, в
молекуле которого второй атом
углерода (выделен цветом) связан с
четырьмя различными
заместителями

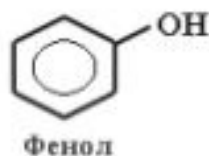
Фенолы

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

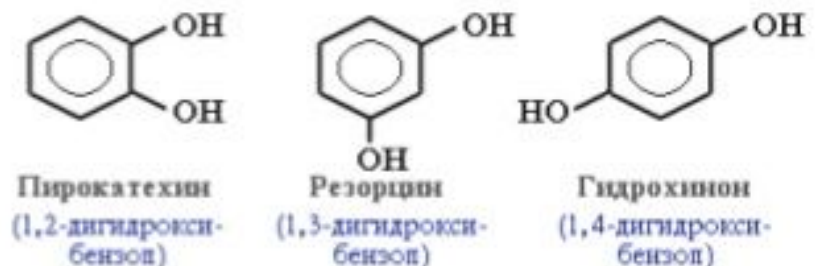


Классификация фенолов

Одноатомные
(одна OH-группа)

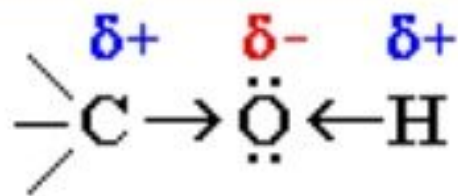


Многоатомные
(несколько OH-групп)



Строение гидроксильной группы спиртов и фенолов

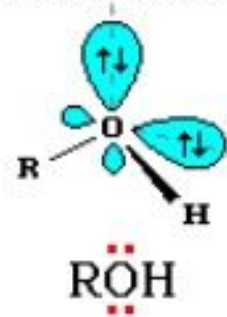
Свойства спиртов и фенолов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.



Связи O–H и C–O – полярные ковалентные. Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному атому кислорода.

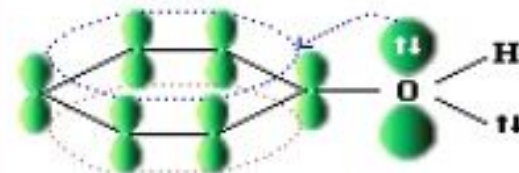
Разрыв таких связей происходит преимущественно **гетеролитически** (по ионному механизму).

Атому кислорода в **спиртах** свойственна sp^3 -гибридизация. В образовании его связей с атомами C и H участвуют две $2sp^3$ -атомные орбитали, каждая из которых занята неподеленной парой электронов.



В **фенолах** под влиянием π -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода свойственна sp^2 -гибридизация.

При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной p-орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической π -системой.



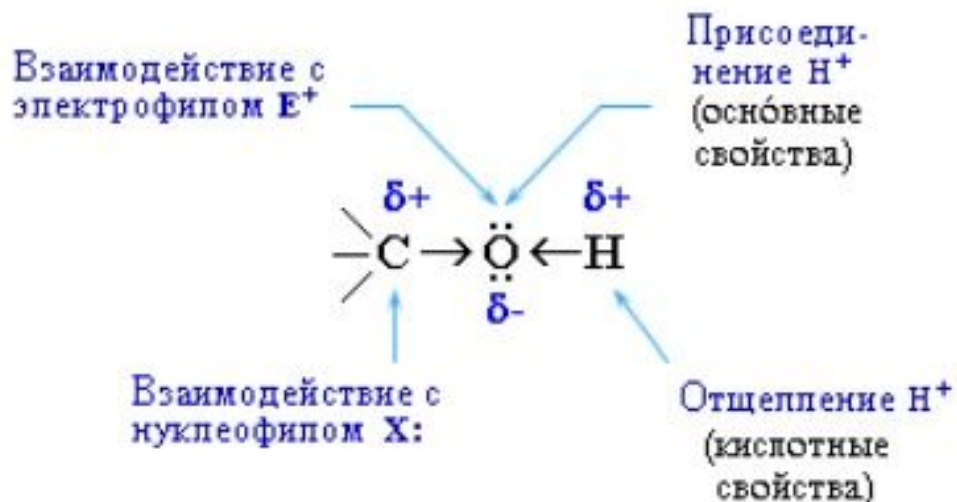
Химические свойства гидроксисоединений

Химические реакции гидроксисоединений

Разрушение связи C–OH с отщеплением OH-группы

Разрушение связи O–H с отщеплением водорода

Полярный характер связей C–O и O–H способствует их гетеролитическому разрыву и протеканию реакций по ионному механизму.



С разрывом связи O–H идут реакции окисления, а по связи C–O – восстановления.

Реакции по связи O–H

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

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

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

В многоатомных спиртах разрыв связи O–H происходит легче, чем в одноатомных.

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

Фенолы по связи O–H активнее спиртов, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца.

Кислотные свойства гидроксисоединений

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



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:

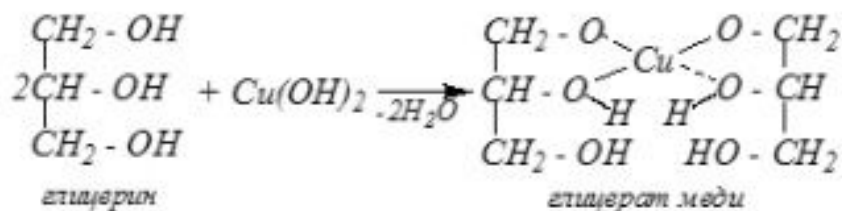


(равновесие реакции сдвинуто влево, т.к. соли спиртов в воде гидролизуются)

Кислотность одноатомных спиртов убывает в ряду:

$CH_3OH > \text{первичный} > \text{вторичный} > \text{третичный}$

2. **Многоатомные спирты** являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов:



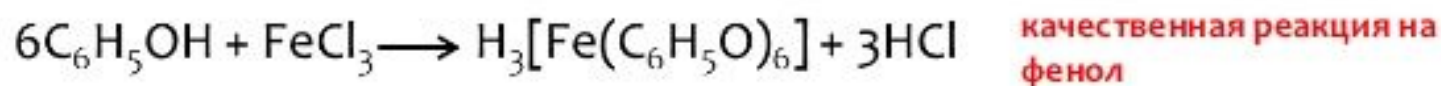
качественная реакция на многоатомный спирт

3. **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 не только с металлическим натрием, но и с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты:



Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое **сине-фиолетовое окрашивание**, что связано с образованием комплексных соединений железа.



Применение спиртов



Применение фенолов



производство
фенолформальдегидных смол

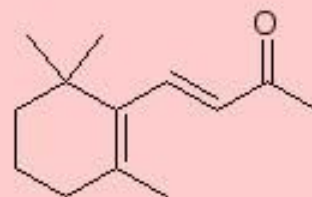


Производство
средств для
защиты растений



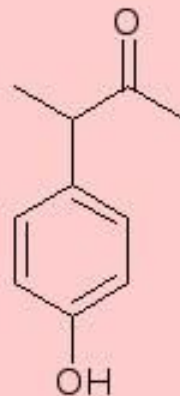
Производство
красителей и
лекарств





ИОНОН

Карбонильные соединения Альдегиды и кетоны



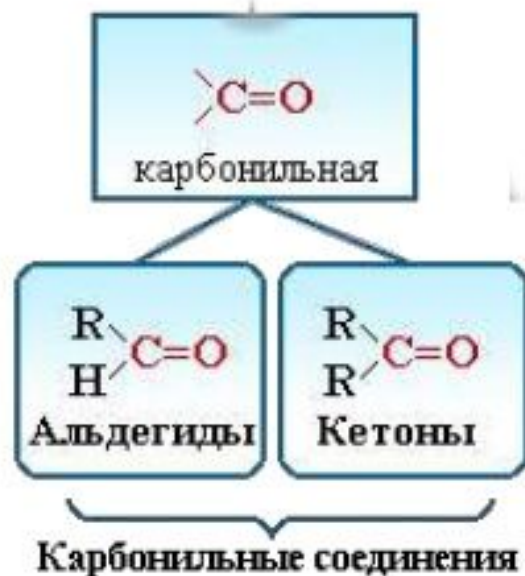
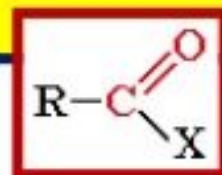
n-гидроксифенилбутанон-2

Основные понятия

Карбонильные соединения – это соединения, содержащие в своем составе одну или несколько карбонильных групп (C=O).

К ним относятся альдегиды и кетоны.

Общая формула карбонильных соединений:

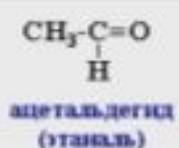
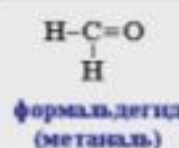


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на:
альдегиды (X = H);
кетоны (X = R, R');
карбоновые кислоты (X = OH) и их производные (X = OR, NH₂, NHR, Hal и т.д.).

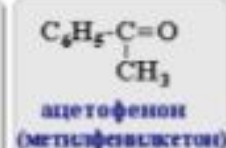
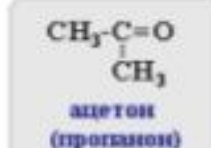
Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы связан с атомом водорода.

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

Альдегиды

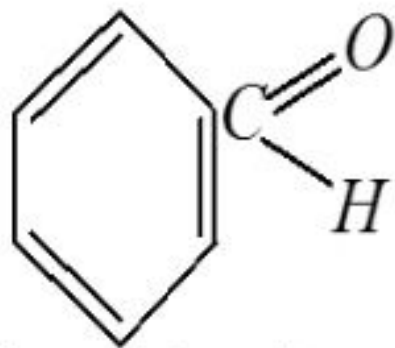


Кетоны

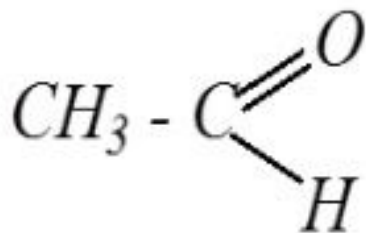


Классификация карбонильных соединений в зависимости от характера радикала

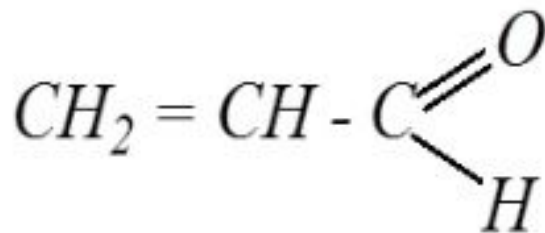
- ✓ Циклические
- ✓ Ациклические
- ✓ Предельные
- ✓ непредельные



бензальдегид
(циклический)



уксусный альдегид
(предельный)



акролеин
(непредельный)

Альдегиды	
Формулы	Названия
$\text{H} - \text{C} \text{HO}$	Метаналь, муравьиный
$\text{CH}_3 - \text{CHO}$	Этаналь, уксусный
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHO}$	Пропаналь, пропионовый
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CHO}$	Бутаналь, масляный
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	Пентаналь, валерьяновый
$\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CHO}$	Гексаналь, капроновый
$\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CHO}$	Гептаналь, энантовый
$\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{CHO}$	Октаналь
$\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{CHO}$	Нонаналь
$\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{CHO}$	Деканаль
Общая формула $\text{R} - \text{CHO}$	

Кетоны	
Формулы	Названия
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	Диметилкетон (ацетон)
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	метилэтилкетон
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	метилпропилкетон
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	метилизопропилкетон
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	диэтилкетон

Строение карбонильной группы

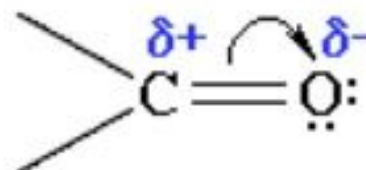
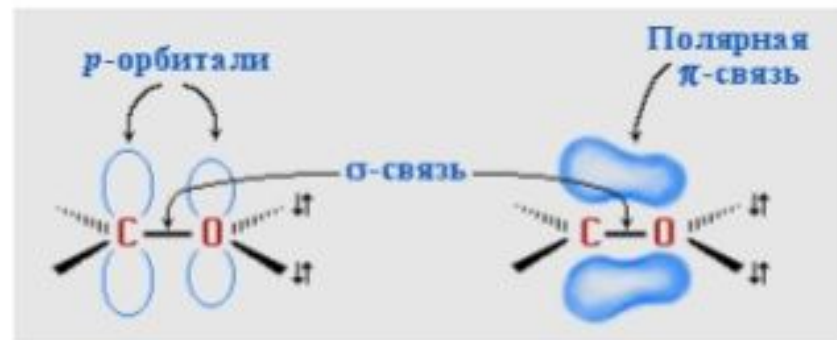
Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы $>C=O$.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод 3 σ -связи (одна из них – связь C–O).

Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.

Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент значительно выше, чем у связи C–O в спиртах. Электроны кратной связи C=O смещены к 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^+ .



Химические свойства карбонильных соединений

Реакции альдегидов и кетонов

присоединение по карбонильной группе

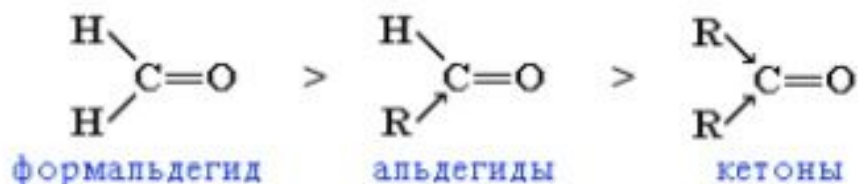
полимеризация

конденсация

восстановление и окисление

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

Реакционная способность в этом случае уменьшается от альдегидов к кетонам:



Т.к. углеводородные радикалы у группы $C=O$ затрудняют присоединение к карбонильному атому углерода новых атомов или атомных групп;

углеводородные радикалы за счет $+I$ -эффекта уменьшают положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

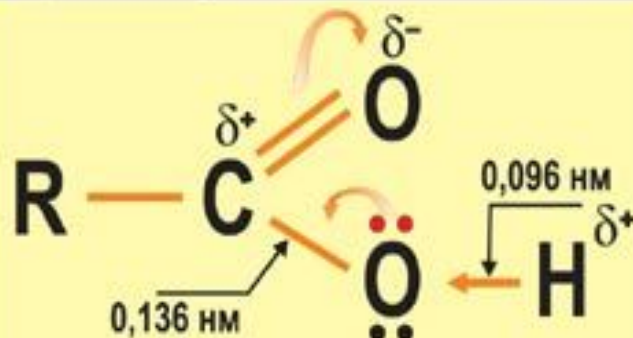
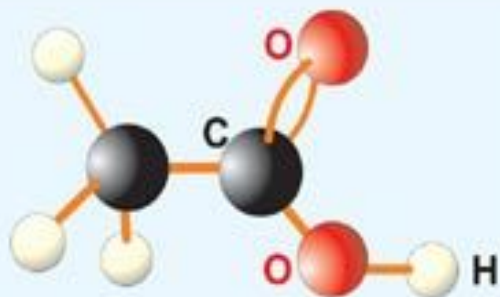
Применение альдегидов и кетонов

- получение фенолформальдегидных смол;
- дезинфицирующее средство;
- консервант биологических препаратов.
- производство уксусной кислоты;
- органический синтез.
- растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;
- сырье для синтеза различных органических веществ.



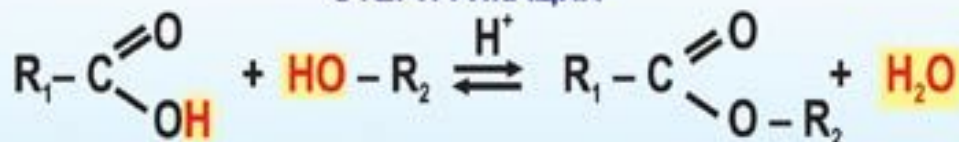
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ



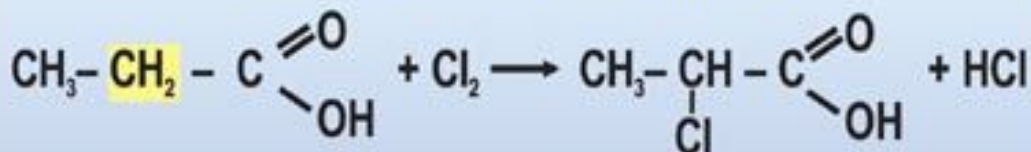


ОСОБЫЕ СВОЙСТВА

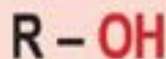
ЭТЕРИФИКАЦИЯ



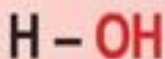
ХЛОРИРОВАНИЕ (РАДИКАЛЬНОЕ)



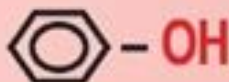
СПИРТЫ



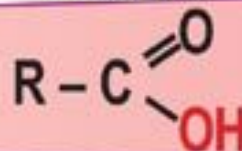
ВОДА



ФЕНОЛЫ



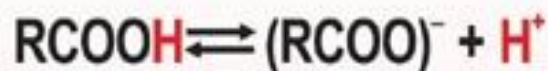
КИСЛОТЫ



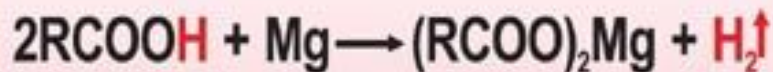
усиление кислотных свойств

ОБЩИЕ СВОЙСТВА

ДИССОЦИАЦИЯ



РЕАКЦИЯ С МЕТАЛЛАМИ



Классификация карбоновых кислот

По числу карбоксильных групп

одноосновные
(монокарбоновые) кислоты

H-COOH
Муравьиная
кислота

$\text{CH}_3\text{-COOH}$
Уксусная
кислота

многоосновные
(поликарбоновые) кислоты

$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
Малоновая
кислота

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{HO-C-COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$
Лимонная
кислота

По характеру углеводородного радикала

предельные

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

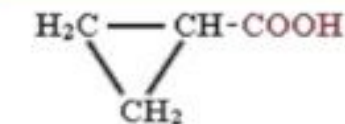
непредельные

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{COOH}$

ароматические



алициклические



циклопропанкарбоновая
кислота

Одноосновные кислоты

Карбоновые кислоты	
Формулы	Названия
$\text{H} - \text{COOH}$	Метановая
$\text{C H}_3 - \text{COOH}$	Этановая
$\text{C}_2 \text{H}_5 - \text{COOH}$	Пропановая
$\text{C}_3 \text{H}_7 - \text{COOH}$	Бутановая
$\text{C}_4 \text{H}_9 - \text{COOH}$	Пентановая
$\text{C}_5 \text{H}_{11} - \text{COOH}$	Гексановая
$\text{C}_6 \text{H}_{13} - \text{COOH}$	Гептановая
$\text{C}_7 \text{H}_{15} - \text{COOH}$	Октановая
$\text{C}_{15} \text{H}_{31} - \text{COOH}$	Гексадекановая
$\text{C}_{16} \text{H}_{33} - \text{COOH}$	Гептадекановая
$\text{C}_{17} \text{H}_{35} - \text{COOH}$	Октадекановая
Общая формула $\text{R} - \text{COOH}$	

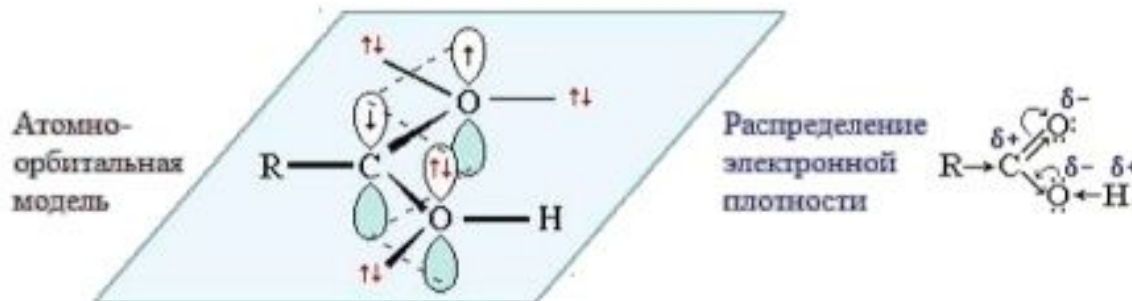
Для многоосновных кислот применяют суффиксы -диовая, -триовая и т.д.

Например:

HOOC-COOH - этандиовая (щавелевая) кислота;
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ - пропандиовая (малоновая) кислота.

Строение карбоксильной группы COOH

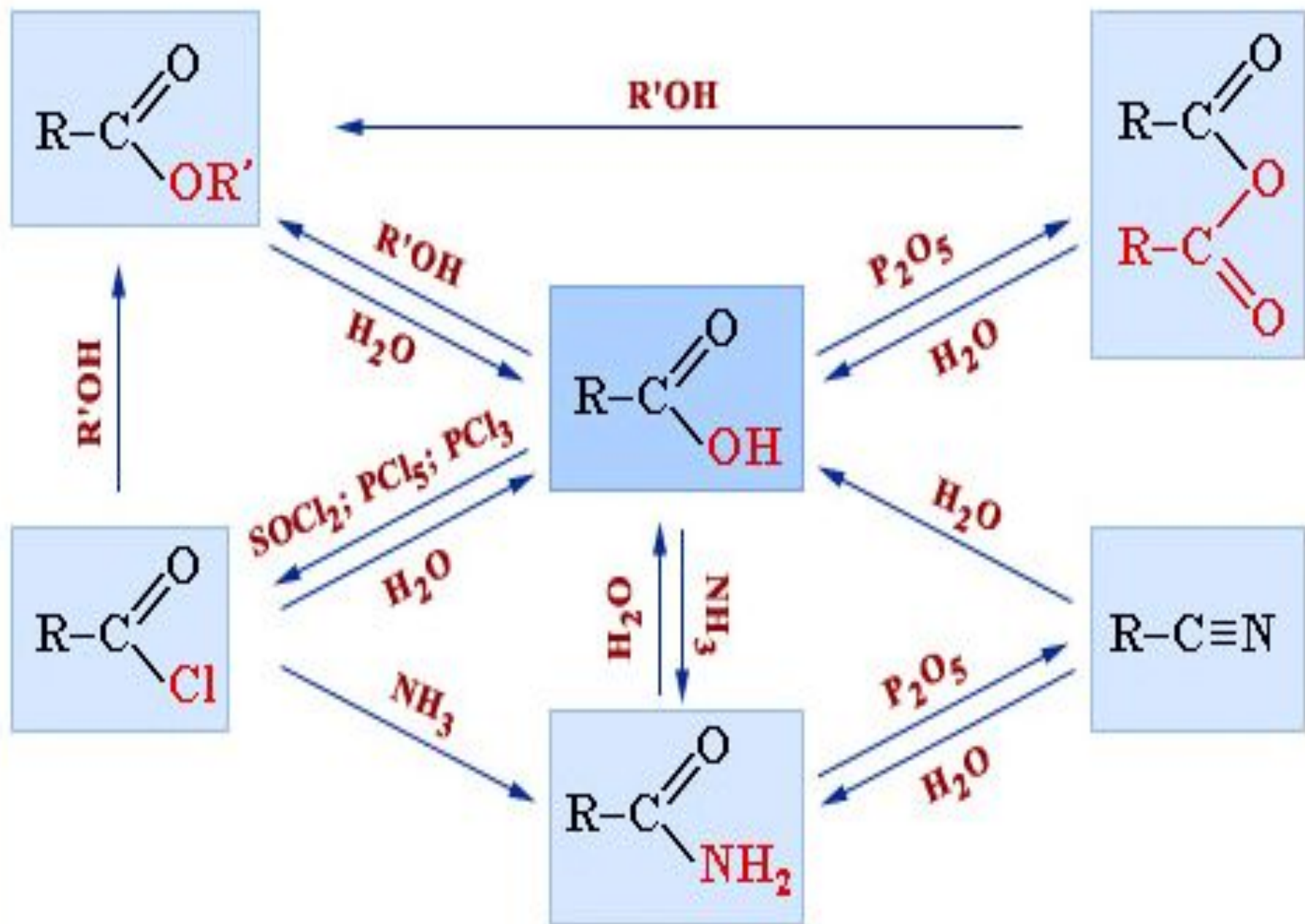
Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения sp^2 -атомов O–C–O.



Неподеленная электронная пара от кислорода гидроксильной группы оттягивается к положительно заряженному углероду карбонильной группы, усиливая положительный заряд на водороде. Гидроксильная группа легче отщепляет протон, чем спирты, поэтому кислотность выше.

Активность карбонильной группы определяется величиной положительного заряда на атоме углерода, но за счет сопряжения со свободными электронными парами гидроксильного кислорода, величина этого заряда уменьшается, а карбонильная группа теряет склонность к реакции нуклеофильного присоединения.

Электронное строение группы –COOH придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства.



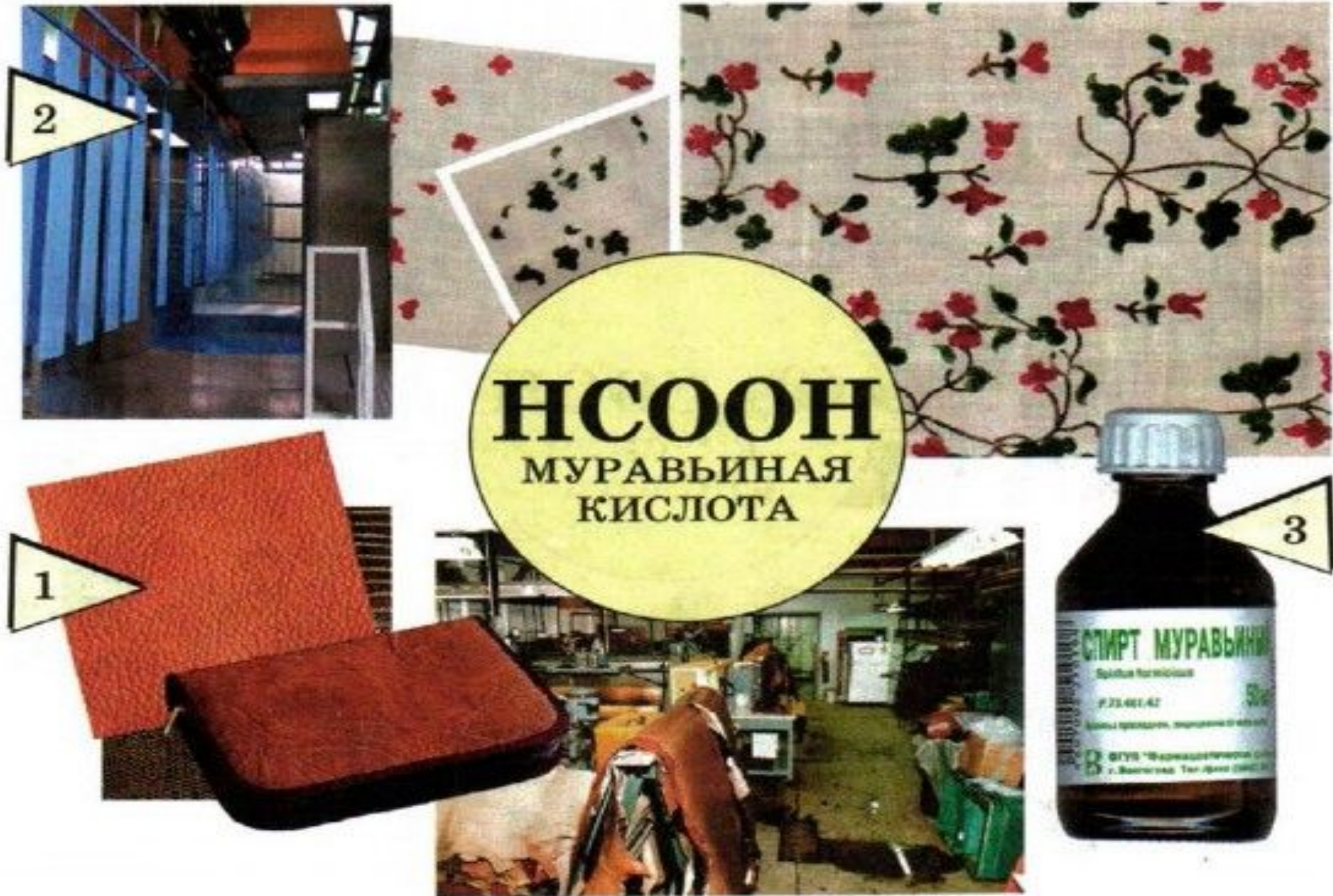


Рис. 48. Применение муравьиной кислоты: 1 — кожевенная промышленность; 2 — крашение тканей; 3 — медицина

Применение карбоновых КИСЛОТ:

Консервирование

Производство
искусственных волокон,
тканей

Уксусная
кислота
(CH_3COOH)

Приправа к пище

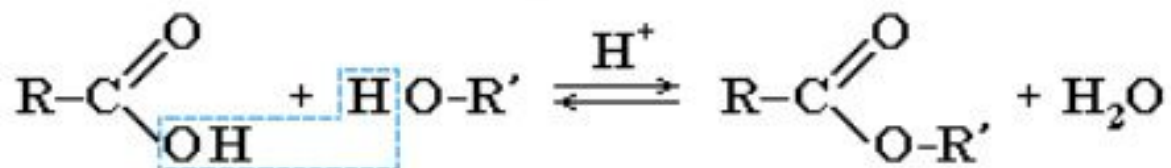
Оргсинтез: пестициды,
лаки, краски,
фотопленка, клей.



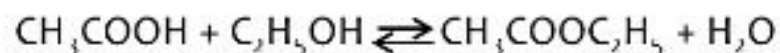
Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложные эфиры карбоновых кислот – соединения с общей формулой $R-COOR'$, где R и R' – углеводородные радикалы.

Сложные эфиры получают при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (реакция этерификации).



Например, получение уксусноэтилового эфира



Нахождение сложных эфиров в природе



цветы



фрукты

Пчелиный воск –
эфир
пальмитиновой
кислоты и
мирицилового
спирта

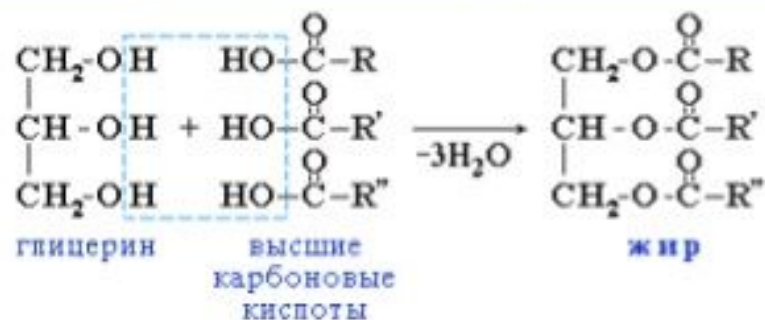


ВОСК

- сложные
эфиры высших
карбон овых
кислот и высших
одноосновных
спиртов

Жиры

Жиры – сложные эфиры глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот.



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

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

Классификация жиров

Жиры

Твердые

– содержат остатки преимущественно **предельных** высших карбоновых кислот

– имеют **животное** происхождение (исключение – пальмовое масло)

– примеры:

свиной жир

куриный жир

говяжий жир

бараний жир

Жидкие (масла)

– содержат остатки преимущественно **непредельных** высших карбоновых кислот

– имеют **растительное** происхождение (исключение – рыбий жир)

– примеры:

подсолнечное масло

оливковое масло

кукурузное масло

льняное масло