ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 10. ТЕМА 2.3. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кислородсодержащими называют органические соединения, в состав которых, помимо углерода и водорода, входит кислород. К важнейшим классам таких соединений относятся спирты, фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры (в том числе жиры) и углеводы. Наличие атомов кислорода определяет появление функциональных групп — устойчивых фрагментов молекул, придающих соединениям характерные химические свойства.

Спирты

Гидроксильная группа как функциональная. Спирты — это органические соединения, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены гидроксильной группой —ОН, связанной с атомом углерода. Именно гидроксильная группа является функциональной: она определяет кислородсодержащий характер соединений и типичные для всего класса свойства. В молекуле гидроксильная группа роляризована: связь О–Н и связи С–О смещены в сторону кислорода, поэтому водород группы —ОН подвижен, а атом кислорода несёт частичный отрицательный заряд.

Предельные одноатомные спирты. Общая формула предельных одноатомных спиртов — $R\text{–}OH$, или, в молекулярном выражении, $C_nH_{2n+1}OH$ (при $n \geq 1$). Простейшие представители: метанол CH_3OH, этанол C_2H_5OH, пропанол-1 $CH_3CH_2CH_2OH$. С увеличением углеводородного радикала температура кипения возрастает; низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях благодаря образованию водородных связей.

Получение этанола.

1. *Спиртовое брожение глюкозы.* Под действием ферментов дрожжей (зимазы) глюкоза разлагается на этанол и диоксид углерода:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{зимаза}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2\uparrow$$

Метод исторически первый и до сих пор применяемый в пищевой промышленности и производстве биоэтанола.

2. *Гидратация этилена.* Этилен взаимодействует с водой в присутствии катализатора (фосфорная кислота на носителе) при нагревании и повышенном давлении:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4,\ t,\ p} C_2H_5OH$$

Реакция протекает по правилу Марковникова (для несимметричных алкенов гидроксил присоединяется к менее гидрированному атому углерода; для этилена это не имеет значения). Гидратация этилена — промышленный способ получения этанола из продуктов крекинга нефти.

Химические свойства этанола.

1. *Взаимодействие с активными металлами.* Этанол реагирует с натрием, образуя этилат натрия и выделяя водород; это доказывает подвижность водорода гидроксильной группы (хотя кислотные свойства спиртов выражены слабее, чем у воды):

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Na \rightarrow 2\,C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

2. *Образование простых эфиров.* При межмолекулярной дегидратации этанола (концентрированная серная кислота, температура около 140 °C) образуется диэтиловый эфир:

$$2\,C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4,\,140\,^\circ C} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

3. *Образование сложных эфиров (реакция этерификации).* Этанол с карбоновыми кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты даёт сложные эфиры:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

4. *Окисление в альдегид.* При окислении этанола (например, нагреванием над медным катализатором в присутствии оксида меди(II) или действием окислителей) образуется уксусный альдегид — этаналь:

$$C_2H_5OH + CuO \xrightarrow{t} CH_3CHO + Cu + H_2O$$

Кроме того, этанол горит с образованием диоксида углерода и воды, вступает в реакции дегидратации до этилена (при температуре выше 170 °C) и замещения гидроксильной группы галогеном.

Применение этанола. Как растворитель (лаки, краски, фармацевтические препараты), сырьё для синтетического каучука (дивинил из этанола по методу С. В. Лебедева), в производстве лекарственных средств, парфюмерии, уксусной кислоты и диэтилового эфира. Пищевая и медицинская ценность этанола определяется его способностью смешиваться с водой и растворять многие органические вещества; в медицине спирт используют как антисептик.

Алкоголизм и его последствия. Этанол оказывает выраженное токсическое действие на организм человека. Хроническое употребление алкоголя (алкоголизм) — тяжёлое заболевание, характеризующееся психической и физической зависимостью. Последствия включают поражение печени (алкогольный гепатит, цирроз), нервной и сердечно-сосудистой систем, расстройства психики, деградацию личности, генетические нарушения потомства (фетальный алкогольный синдром), рост травматизма и преступности. Предупреждение алкоголизма основано на санитарном просвещении, формировании здорового образа жизни, раннем выявлении зависимости и медико-социальной реабилитации. Следует подчеркнуть: метанол — технический спирт — исключительно ядовит и вызывает слепоту и летальный исход; случайное употребление суррогатов недопустимо.

Многоатомные спирты

Спирты, содержащие две и более гидроксильных групп в молекуле, называются многоатомными (или полиспиртами). Классический представитель — **глицерин** (пропантриол-1,2,3):

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

Глицерин — вязкая бесцветная жидкость сладковатого вкуса, хорошо растворимая в воде, с температурой кипения 290 °C (высокая — следствие межмолекулярных водородных связей).

Химические свойства. Как и одноатомные спирты, глицерин реагирует с активными металлами, галогеноводородами и карбоновыми кислотами (с последними — образуя жиры, см. далее). Качественная реакция на многоатомные спирты — взаимодействие со свежеосаждённым гидроксидом меди(II): гидроксогруппы замещаются, образуется ярко-синий комплексный раствор глицерата меди(II):

$$2\,C_3H_5(OH)_3 + Cu(OH)_2 \rightarrow C_3H_5(OH)_2OCu\,(?) + 2\,H_2O$$

иначе — образование растворимого глицерата меди (ярко-синяя окраска раствора). Реакция специфична и служит для обнаружения многоатомных спиртов и углеводов.

Применение глицерина. Производство нитроглицерина (основа динамитов и компонент лекарственных форм), в косметике и фармацевтике как влагоудерживающий компонент и смягчающее средство, в кожевенном и текстильном производствах, как компонент антифризов и пищевых добавок (Е422 — влагоудерживающий агент).

Фенол

Фенол C_6H_5OH — соединение, в котором гидроксильная группа связана непосредственно с ароматическим кольцом бензола. Физические свойства: бесцветные кристаллы с характерным резким запахом (на воздухе частично окисляются и розовеют), температура плавления около 41 °C, ограниченно растворим в холодной воде (при 65 °C — неограниченно). Ядовит, вызывает химические ожоги кожи.

Химические свойства и взаимное влияние атомов. В молекуле фенола гидроксильная группа и бензольное кольцо влияют друг на друга. Гидроксильная группа отдаёт электронную плотность в кольцо (мезомерный эффект), что повышает электронную плотность в орто- и пара-положениях и усиливает электрофильность самого атома кислорода; кольцо, в свою очередь, оттягивает электронную плотность от кислорода, увеличивая подвижность водорода гидроксильной группы. Вследствие этого:

1. *Кислотные свойства выражены сильнее, чем у спиртов.* Фенол реагирует с гидроксидом натрия с образованием фенолята натрия и воды — реакция, характерная для кислот, но не для спиртов:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Однако фенол — слабая кислота («карболовая кислота»): он не вытесняет диоксид углерода из карбонатов и его можно вытеснить из фенолята действием угольной кислоты. С активными металлами фенол также реагирует с выделением водорода.

2. *Лёгкость реакций электрофильного замещения в кольце.* Под влиянием гидроксильной группы фенол реагирует с бромной водой (без катализатора) с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола и с избытком концентрированной азотной кислоты — с образованием 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты):

$$C_6H_5OH + 3\,HNO_3 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 3\,H_2O$$

Сравнение: бензол не реагирует с бромной водой и требует катализатора для нитрования — следствие активирующего действия гидроксильной группы.

Применение фенола. Производство фенолформальдегидных смол, капрона, красителей, лекарственных веществ (аспирин, салол), антисептических средств; фенол применяют в медицине как дезинфицирующее вещество.

Альдегиды

Понятие и функциональная группа. Альдегиды — соединения, содержащие альдегидную группу —CHO (карбонильную группу $C{=}O$, связанную с атомом водорода и углеводородным радикалом):

$$\mathrm{R{-}C(=O)H} \quad — \quad \mathrm{RCHO}$$

Альдегидная группа полярна: карбонильный атом углерода несёт частичный положительный заряд и потому легко окисляется. Низшие альдегиды — газы или летучие жидкости с резким запахом; гомологический ряд начинается формальдегидом (метанал) HCHO и уксусным альдегидом (этанал) $\mathrm{CH_3CHO}$.

Свойства формальдегида. Формальдегид — газ с резким запахом, хорошо растворим в воде; его 40%-ный водный раствор называется формалином. Типичные реакции — окисление и восстановление:

1. *Окисление в соответствующую кислоту.* Формальдегид легко окисляется кислородом воздуха (в присутствии катализатора) или оксидом меди(II) до муравьиной кислоты, а также реакцией «серебряного зеркала» с аммиачным раствором оксида серебра(I) — качественная реакция на альдегидную группу:

$$2\,\mathrm{HCHO} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{t,\ \text{кат.}} 2\,\mathrm{HCOOH}$$

$$\mathrm{HCHO} + \mathrm{Ag_2O} \xrightarrow{t,\ \mathrm{NH_3}} \mathrm{HCOOH} + 2\,\mathrm{Ag}\downarrow$$

2. *Восстановление в соответствующий спирт.* При гидрировании в присутствии никелевого катализатора формальдегид присоединяет водород по связи $C{=}O$, образуя метанол:

$$\mathrm{HCHO} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{t,\ \mathrm{Ni}} \mathrm{CH_3OH}$$

Получение альдегидов окислением спиртов. Каталитическое окисление первичных спиртов или окисление оксидом меди(II) даёт альдегиды:

$$\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{CuO} \xrightarrow{t} \mathrm{HCHO} + \mathrm{Cu} + \mathrm{H_2O}$$

$$2\,\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{t,\ \mathrm{Cu/Ag}} 2\,\mathrm{HCHO} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

Применение формальдегида. Производство фенолформальдегидных смол и пластмасс, 40%-ный раствор формалина — консервирование биологических препаратов и дезинфекция, производство лекарственных веществ (метенамин), красителей, взрывчатых веществ (гексоген).

ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Карбоновые кислоты

Понятие и функциональная группа. Карбоновые кислоты — соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH, состоящую из карбонильной и гидроксильной групп. Взаимное влияние этих фрагментов делает связь O–H сильно поляризованной, поэтому карбоновые кислоты диссоциируют в водных растворах с отщеплением протона:

$$\mathrm{RCOOH} \rightleftarrows \mathrm{RCOO^-} + \mathrm{H^+}$$

Гомологический ряд предельных одноосновных кислот: HCOOH (муравьиная), $\mathrm{CH_3COOH}$ (уксусная), $\mathrm{C_2H_5COOH}$ (пропионовая), $\mathrm{C_3H_7COOH}$ (масляная) и далее. Общая формула — $\mathrm{C_nH_{2n+1}COOH}$ при $n \geq 0$.

Получение окислением альдегидов:

$$2\,\mathrm{CH_3CHO} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{\text{кат.}} 2\,\mathrm{CH_3COOH}$$

Химические свойства уксусной кислоты.

1. *Общие свойства с минеральными кислотами.* Уксусная кислота — слабая кислота, но она реагирует с металлами, стоящими левее водорода, основными оксидами, основаниями и солями более слабых (летучих) кислот:

$$2\,\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{Mg} \rightarrow (\mathrm{CH_3COO})_2\mathrm{Mg} + \mathrm{H_2}\uparrow$$

$$2\,\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{Na_2CO_3} \rightarrow 2\,\mathrm{CH_3COONa} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}\uparrow$$

2. *Реакция этерификации.* С этанолом уксусная кислота даёт этилацетат — сложный эфир с запахом фруктов; реакция обратима и катализируется концентрированной серной кислотой.

Применение уксусной кислоты. Производство ацетатного волокна, красителей, лекарственных средств (аспирин), ядохимикатов, растворителей; пищевая промышленность (уксус, консервирование). Высшие жирные кислоты — **пальмитиновая** $\mathrm{C_{15}H_{31}COOH}$ и **стеариновая** $\mathrm{C_{17}H_{35}COOH}$ — являются сырьём для производства мыла (натриевые соли — твёрдое мыло, калиевые — жидкое).

ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Сложные эфиры и жиры

Получение. Сложные эфиры образуются реакцией этерификации карбоновых кислот со спиртами; равновесие смещают избытком одного из реагентов или отгонкой эфира.

В природе и значение. Сложные эфиры широко распространены в природе: они придают запах и вкус цветам и плодам (изоамилацетат — запах груш, этилформиат — запах рома), входят в состав восков и жиров. В промышленности сложные эфиры применяют как растворители (этилацетат в лаках и красках), парфюмерные и ароматические вещества, пластификаторы, в медицине (ментилсалицилат и др.).

Жиры как сложные эфиры. Жиры — сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых (жирных) кислот, главным образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$. Триглицериды насыщенных кислот — твёрдые жиры (животные), ненасыщенных — жидкие (растительные масла).

Химические свойства жиров.

1. *Гидролиз.* При нагревании с водой (в присутствии кислоты или фермента) жиры расщепляются на глицерин и жирные кислоты:

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3\,H_2O \xrightarrow{t,\ кат.} C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{17}H_{35}COOH$$

Щелочной гидролиз (омыление) даёт соли жирных кислот — мыла:

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3\,NaOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{17}H_{35}COONa$$

Мыла — натриевые и калиевые соли высших жирных кислот; моющее действие основано на способности их молекул эмульгировать жировые загрязнения (гидрофобный радикал удерживает каплю жира, гидрофильная карбоксильная группа взаимодействует с водой).

2. *Гидрирование жидких жиров.* Присоединение водорода по двойным связям непредельных кислот переводит жидкие масла в твёрдые жиры — маргарин (реакция гидрирования, промышленный синтетический жир):

$$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3\,H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} (C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$$

Применение жиров. Пищевая промышленность (важнейший источник энергии — при окислении 1 г жира выделяется около 38 кДж), производство мыла, глицерина, олифы и красок (льняное масло), медицина, косметика.

ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Углеводы

Классификация. Углеводы — соединения состава $C_n(H_2O)_m$, содержащие карбонильную и гидроксильные группы. Различают:

- *моносахариды* — глюкоза $C_6H_{12}O_6$, фруктоза (изомер глюкозы, кетоноспирт);
- *дисахариды* — сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (глюкоза + фруктоза);
- *полисахариды* — крахмал и целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$, природные полимеры, мономером которых является глюкоза.

Глюкоза — альдегидоспирт. Молекула глюкозы содержит одновременно альдегидную группу и пять гидроксильных групп, то есть является альдегидоспиртом. Отсюда двойственность химических свойств.

Химические свойства глюкозы:

1. *Окисление в глюконовую кислоту.* Реакция «серебряного зеркала» и окисление гидроксидом меди(II) при нагревании подтверждают альдегидную группу:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + Ag_2O \xrightarrow{t,\ NH_3} CH_2OH(CHOH)_4COOH + 2\,Ag\downarrow$$

2. *Восстановление в сорбит.* Гидрирование переводит альдегидную группу в гидроксильную, образуя шестиатомный спирт сорбит — заменитель сахара для больных диабетом:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} C_6H_{14}O_6$$

3. *Спиртовое брожение* под действием ферментов дрожжей даёт этанол и диоксид углерода; кроме того, известны молочнокислое (в мышцах, при скисании молока) и маслянокислое брожение.

Применение глюкозы. В медицине — питательные растворы, при интоксикациях; в кондитерской промышленности; восстановитель в серебрении зеркал; в микробиологическом синтезе (получение этилового спирта, молочной и лимонной кислот).

Значение углеводов. Углеводы — основной источник энергии в организме (при окислении 1 г глюкозы выделяется около 17 кДж), структурный материал растительных клеток (целлюлоза — основа клеточных стенок, древесины и хлопкового волокна), запасное вещество (крахмал у растений, гликоген у животных). Процесс фотосинтеза обеспечивает ежегодное образование огромных количеств глюкозы в биосфере. Целлюлоза — сырьё для производства бумаги, искусственного волокна (вискоза), этилового спирта методом гидролиза.

Поликонденсация и гидролиз. Реакция поликонденсации — процесс образования полимера с выделением низкомолекулярного побочного продукта (воды). Взаимопревращения «глюкоза — полисахарид»:

$$n\,C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{поликонденсация}} (C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O$$

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ или ферменты}} n\,C_6H_{12}O_6$$

Так, в растениях при фотосинтезе глюкоза полимеризуется в крахмал или целлюлозу; при пищеварении (под действием амилазы) и кислотном гидролизе полисахариды расщепляются обратно до глюкозы. Аналогично сахароза при гидролизе даёт смесь глюкозы и фруктозы (реакция инверсии сахара).

Кислородсодержащие органические соединения образуют взаимосвязанную систему классов: спирты окисляются в альдегиды, альдегиды — в карбоновые кислоты; кислоты и спирты дают сложные эфиры, среди которых — жиры и природные душистые вещества; глицерин и жирные кислоты составляют жиры, а глюкоза соединяет свойства спиртов и альдегидов и служит мономером полисахаридов. Функциональные группы — гидроксильная, альдегидная и карбоксильная — определяют химическое поведение каждого класса и лежат в основе многообразных практических применений: от производства полимеров и мыла до пищевой и фармацевтической промышленности.