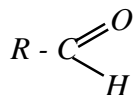


## КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

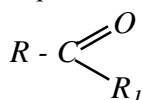
### СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. *Карбонильные соединения* – это соединения, содержащие в своем составе одну или несколько карбонильных групп ( $C=O$ ). К ним относятся альдегиды и кетоны. Общая формула  $C_nH_{2n}O$ .

2. У *альдегидов* карбонильная группа связана с одним радикалом и одним атомом водорода (исключение составляет формальдегид):

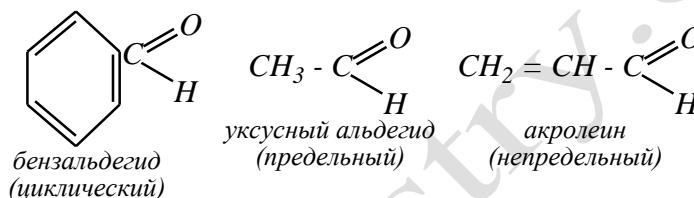


У *кетонов* карбонильная группа связана с двумя радикалами (одинаковыми или разными):



3. В зависимости от характера радикала карбонильные соединения могут быть циклическими, ациклическими, предельными, непредельными.

Например:

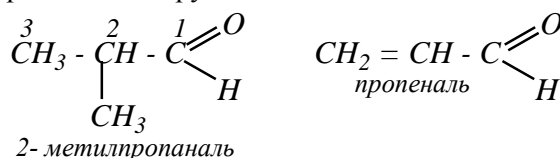


4. Называют карбонильные соединения по рациональной и систематической номенклатуре. Альдегиды часто называют по эмпирической (тривиальной) номенклатуре.

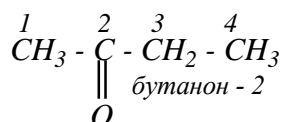
Эмпирическая номенклатура (Э.Н.) – случайные названия органических соединений. Названия первых пяти членов гомологического ряда альдегидов по Э.Н.:

- |   |  |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <math>H - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - H</math> - муравьиный альдегид (формальдегид)</li> <li>2) <math>CH_3 - CHO</math> - уксусный альдегид</li> <li>3) <math>CH_3CH_2CHO</math> - пропионовый альдегид</li> <li>4) <math>CH_3CH_2CH_2CHO</math> - масляный альдегид</li> <li>5) <math>CH_3(CH_2)_3CHO</math> - валериановый альдегид</li> </ol> | <p>Первый кетон по эмпирической номенклатуре называется <i>ацетон</i>.</p> |
|---|--|

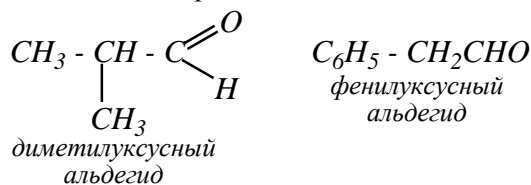
5. По *систематической* (международной) номенклатуре альдегиды называют прибавлением окончания *-аль* к названию соответствующего углеводорода с самой длинной углеродной цепью. Нумерация цепи начинается с карбонильной группы.



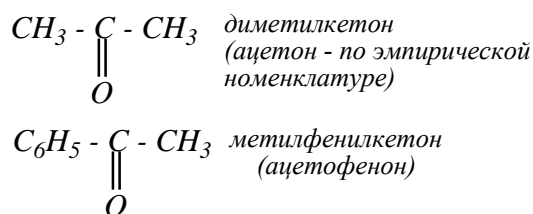
Кетоны называют прибавлением окончания *-он* к соответствующему углеводороду. Цифрой указывают место карбонильной группы.



6. По рациональной номенклатуре – альдегиды рассматривают как уксусный альдегид, у которого 1-3 атома водорода метильной группы замещены на радикалы.

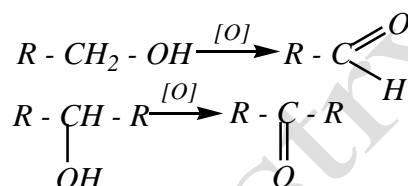


У кетонов называются радикалы, связанные с карбонильной группой, и слово «кетон».



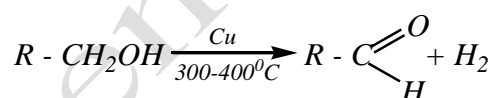
## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7. Окисление (дегидрирование) спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных – кетоны:

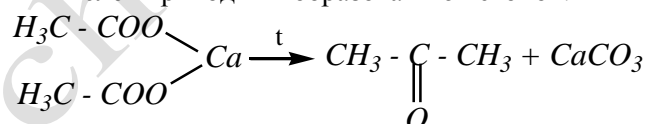


Окисление проводят в жидкой и газовой фазах. В первом случае окислитель перманганат калия или хромовая смесь, во втором случае – кислород воздуха и катализатор при повышенной температуре (300 - 500°C).

Дегидрирование:

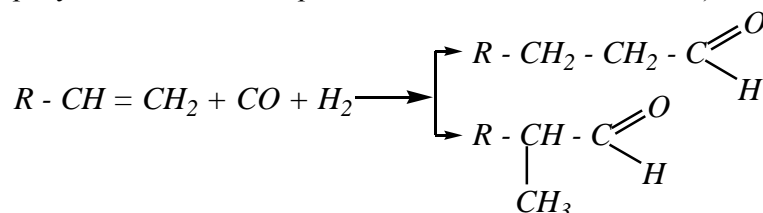


8. Пиролиз солей карбоновых кислот приводит к образованию кетонов:

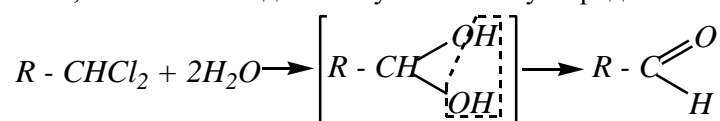


Если одна из взятых солей муравьинокислая, то получается альдегид.

9. Оксосинтез – прямое присоединение CO и H<sub>2</sub> к олефинам (при температуре 100-200°C и под давлением 19,6 МПа) в присутствии катализатора кобальтового или никелевого):



10. Гидролиз дигалогенопроизводных приводит к альдегидам, если оба галогена находятся у конечного углеродного атома, и к кетонам, если они находятся не у конечных углеродных атомов:



11. Гидратация ацетилена и его гомологов в условиях реакции Кучерова. Из ацетилена получается уксусный альдегид, а из его гомологов – кетоны.

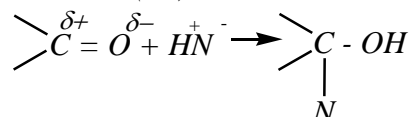
## ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

12. В гомологических рядах альдегидов и кетонов наблюдаются общие закономерности изменения физических свойств с увеличением числа углеродных атомов в цепи. При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при более высоких температурах, чем альдегиды. Муравьиный альдегид – газ, остальные низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде.

13. На химические свойства карбонильных соединений, как и на физические, оказывает влияние наличие полярной группы  $C=O$ .

Карбонильная группа содержит двойную связь, значит характерные реакции альдегидов и кетонов – реакции присоединения.

Электронная плотность двойной связи смещена в сторону кислорода, как к более электроотрицательному атому, а на атоме углерода частичный положительный заряд, поэтому к нему при разрыве связи подходит нуклеофильная частица ( $N^-$ ).



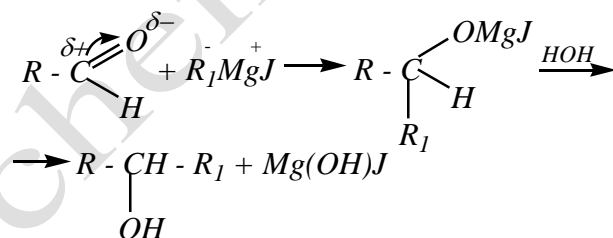
Электроакцепторные заместители увеличивают положительный заряд карбонильного углерода, поэтому реакции нуклеофильного присоединения облегчаются, а электродонорные заместители, наоборот, затрудняют реакции нуклеофильного присоединения. Альдегиды более активны, чем кетоны.

14. Характерные реакции нуклеофильного присоединения по конечному результату подразделяются на три вида:

- реакции присоединения по двойной связи карбонильной группы
- реакции замещения кислорода
- реакции конденсации.

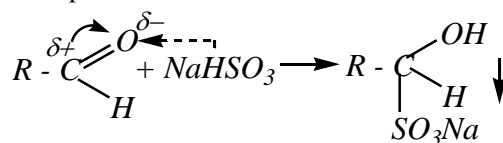
15. Реакции присоединения по двойной связи карбонильной группы: присоединение водорода (гидрирование) с образованием спиртов, присоединение цианистого водорода ( $HCN$ ) с образованием циангидринов, присоединение гидросульфита натрия ( $NaHSO_3$ ) с образованием гидросульфитных соединений, присоединение реактива Гриньяра, спиртов.

Например, присоединение магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра) идет по нуклеофильному механизму:



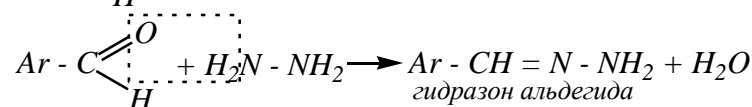
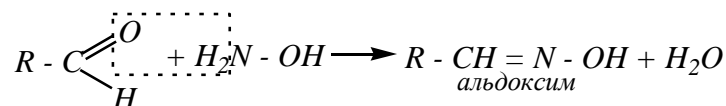
Из формальдегида получается первичный спирт, из остальных альдегидов – вторичный спирт, из кетонов – третичный.

Присоединение гидросульфита натрия:

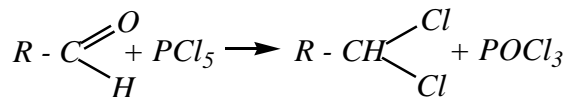


Гидросульфиты легко разлагаются при нагревании с разбавленными кислотами, выделяя в чистом виде альдегиды и кетоны, поэтому этой реакцией пользуются для выделения и очистки карбонильных соединений. В эту реакцию вступают только метилкетоны, содержащие группу  $CH_3CO-$ .

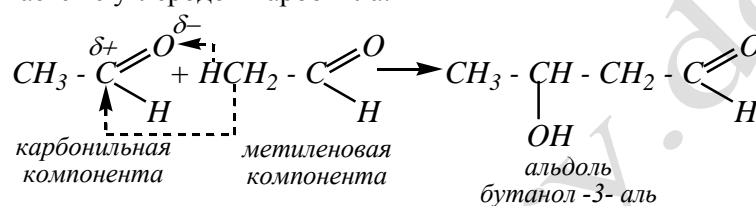
16. Реакции замещения карбонильного кислорода протекают с веществами, содержащими в молекуле группу  $NH_2$ : гидросиламин ( $NH_2-OH$ ), гидразин ( $NH_2-NH_2$ ), фенилгидразин ( $C_6H_5-NH-NH_2$ ), а также хлором.



Эти реакции используются для качественного и количественного определения альдегидов и кетонов.  
Замещение хлором:

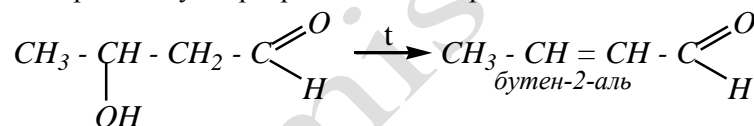


17. *Реакции конденсации.* Конденсация альдегидов с альдегидами, при которой одна молекула альдегида участвует своей карбонильной группой (*карбонильная компонента*), а другая – подвижным α-водородом метиленовой группы (*метиленовая компонента*). Такая реакция проходит в слабоосновной среде. Водород метильной или метиленовой группы, стоящей рядом с карбонильной приобретает подвижность и отрывается в виде протона, направляясь к кислороду другой молекулы альдегида, оставшийся анион связывается с углеродом карбонила:



В результате реакции образуется гидроксиальдегид – *альдоль* и поэтому реакция называется *альдольной конденсацией*.

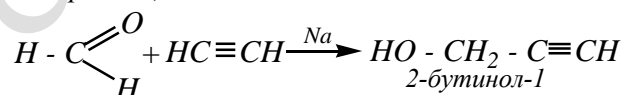
При нагревании альдоль теряет воду и превращается в непредельный альдегид – *кратоновый*.



Последняя реакция называется *кратоновой конденсацией*. Альдегиды могут вступать в альдольную конденсацию и с другими альдегидами, в том числе, и с ароматическими, последний выступает в качестве карбонильной компоненты.

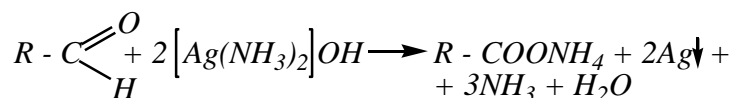
При конденсации альдегида с кетоном, кетон выступает в качестве метиленовой компоненты.

Наиболее активные кетон с кетоном вступают в конденсацию в более жестких условиях. Конденсация с ацетиленом и алкинами-1 протекает в присутствии порошкообразной щелочи или алкоголятов щелочных металлов (*реакции Фаворского*):



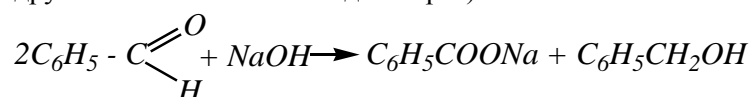
18. *Окисление альдегидов и кетонов* протекает по-разному. Альдегиды окисляются легче, образуя соответствующие карбоновые кислоты. Кетоны при обычных условиях устойчивы к действию окислителей, в жестких условиях они окисляются с разрывом углеродной цепи и образованием смеси кислот.

Это свойство используется для качественного определения альдегидов при окислении их аммиачным раствором оксида серебра:

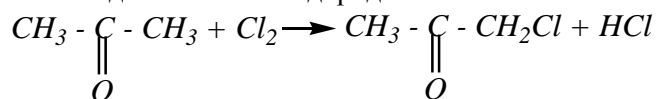


Эта реакция известна под названием «реакция серебряного зеркала». Кетоны этой реакции не дают.

Для ароматических альдегидов, не имеющих в молекуле α-водорода, характерна *реакция Канниццаро* – окисление одной молекулы за счет другой, под действием концентрированных щелочей (одна молекула окисляется до кислоты, а другая восстанавливается до спирта):



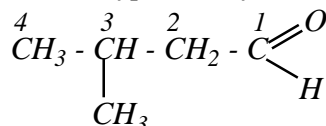
19. Замещение  $\alpha$ -водорода метильной или метиленовой группы на галоид протекает легко, т.к. карбонильная группа увеличивает подвижность  $\alpha$ -водородов:



Галоид в  $\alpha$ -положении отличается большой активностью и может быть замещен на другие группы атомов.

#### Пример 1

Охарактеризуйте и назовите по всем номенклатурам следующее соединение:



*Решение:*

Данное соединение - алифатический альдегид, предельный, разветвленный.

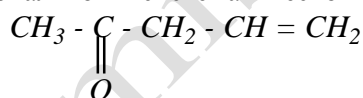
По *эмпирической номенклатуре* он называется изовалериановый альдегид. Приставка *изо-* т.к. он разветвленный.

По *рациональной номенклатуре* его рассматривают как уксусный альдегид, у которого один атом водорода (группы  $\text{CH}_3$ -) замещен на радикал. Этот радикал - изопропил. Соответственно, название соединения - изопропилуксусный альдегид.

По *систематической номенклатуре* соединение называют как соответствующий углеводород, т.е. 3-метилбутан и добавляется окончание - *аль*: 3-метилбутаналь.

#### Пример 2

Охарактеризуйте и назовите по рациональной и систематической номенклатуре соединение:



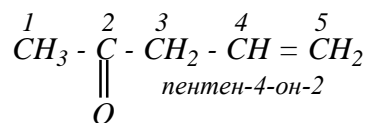
*Решение:*

Данное соединение - алифатический кетон, непредельный, нормального строения.

По *рациональной номенклатуре* называют два радикала:

Слева (метил) и справа (аллил) от карбонильной группы, затем слово кетон. Название соединения: метилаллилкетон.

По *систематической номенклатуре* называют соответствующий углеводород с добавлением окончания -*он*, т.к. углеводород непредельный указывают место двойной связи, а в конце указывают место карбонильной группы.



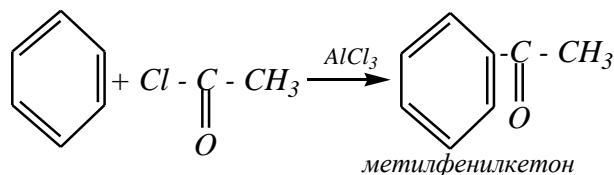
#### Пример 3

Напишите схему получения метилфенилкетона (ацетофенона) по реакции Фриделя - Крафтса.

*Решение:*

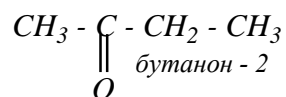
По формуле указанного соединения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$  очевидно, что в бензол необходимо ввести ацильную группу  $\text{-CO-CH}_3$ , а это можно сделать с помощью хлористого ацетила  $\text{Cl-CO-CH}_3$ , в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$ .

Схема реакции:

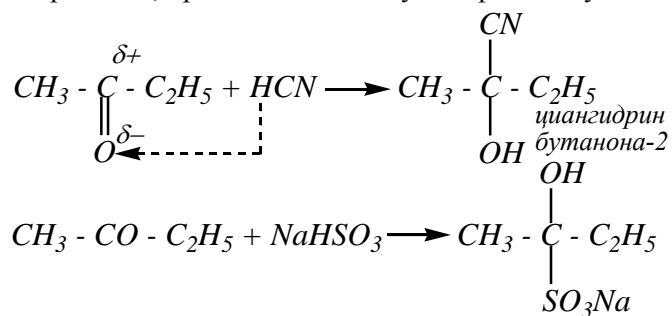




Структурная формула указанного соединения:



Схемы указанных в условии реакций, протекающих по нуклеофильному механизму:



Гидросульфитное соединение бутанона выпадает в виде белого кристаллического осадка.

