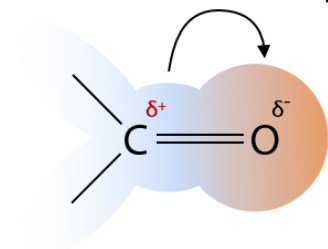




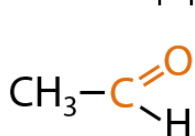
Карбонильные соединения

Строение

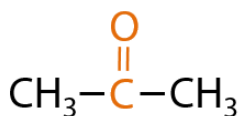
Карбонильная группа - функциональный фрагмент с двойной кратной связью между атомами углерода и кислорода. Особенность: атом кислорода имеет большую электроотрицательность, чем атом углерода, за счет чего электроны стягиваются к кислороду и связь становится полярной.



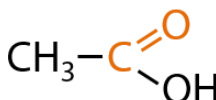
Карбонильная группа встречается в строении: кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров.



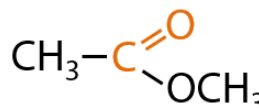
Альдегид
(ацетальдегид)



Кетон
(пропанон, ацетон)



Карбоновая кислота
(уксусная кислота)



Сложный эфир
(метилацетат)

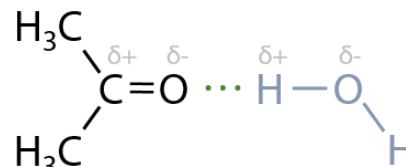
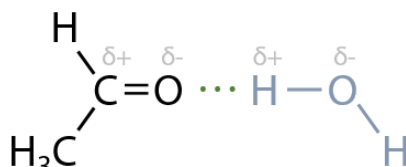
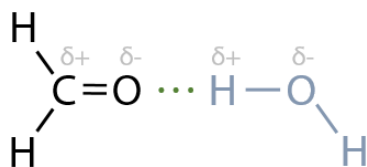
Физические свойства

Только простейший альдегид – метаналь или формальдегид – газообразное вещество, кетоны начинаются с жидких веществ:

Представители классов		Свойства	
		Агрегатное состояние	Растворимость в воде
Формальдегид	HCHO	Газ ($t_{\text{кип}} = -21^{\circ}\text{C}$)	Образуется метандиол
Ацетальдегид	CH ₃ -CHO	Жидкость	Хорошо растворяется
Ацетон	CH ₃ -CO-CH ₃	Жидкость	Неограниченно
C ₃ – C ₇		Жидкости	Плохая
C ₈ и более		Твердые вещества	Не растворяются



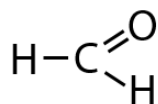
Формальдегид, ацетальдегид и ацетон хорошо растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей с молекулами воды



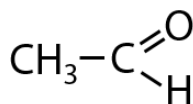
Номенклатура

Альдегиды

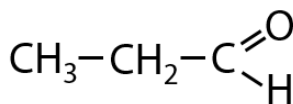
Простейшие линейные (нормальные, насыщенные) альдегиды называют по углеродной цепи, включающей альдегидную группу, исходя из названия соответствующего алкана и добавляя суффикс **-аль**.



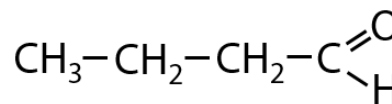
Метаналь



Этаналь

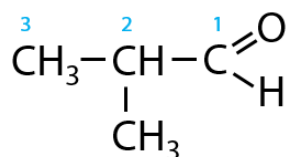


Пропаналь

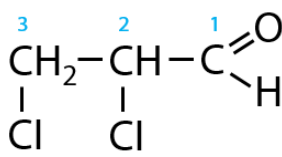


Бутаналь

При появлении заместителей необходимо указывать их название и положение в начале, нумерация атомов начинается от альдегидной группы (включительно).



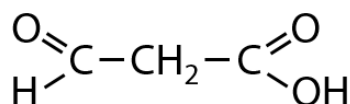
2-метилпропаналь



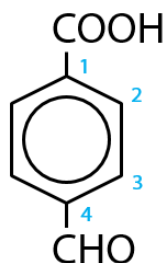
2,3-дихлорпропаналь

Исключение №1:

Если в структуре есть функциональная группа старше альдегидной, например, карбоксильная -COOH, то необходимо добавлять в названии префикс **формил-** для названия альдегидной группы. В данном случае альдегидная группа становится стандартным заместителем и указывается в начале названия.



Формилуксусная
кислота

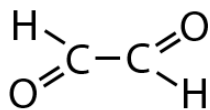


4-формилбензойная
кислота



Исключение №2:

Название вещества, содержащего только две альдегидные группы в составе – **глиоксаль, диаль** – не поддается вышеприведенному алгоритму.



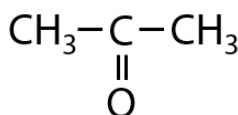
Глиоксаль
(диаль)

Тривиальные названия альдегидов образуются по названию кислот, которые могут быть получены при их окислении:

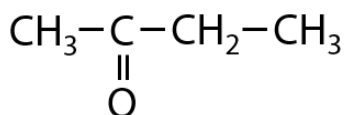
Формула	Название	
	Систематическое (IUPAC)	Тривиальное
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид
CH ₃ -CHO	Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид
C ₂ H ₅ -CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид
C ₃ H ₇ -CHO	Бутаналь	Масляный альдегид
C ₄ H ₉ -CHO	Пентаналь	Валериановый альдегид
C ₅ H ₁₁ -CHO	Гексаналь	Капроновый альдегид

Кетоны

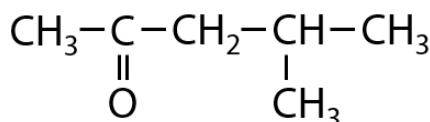
Простейшие линейные (насыщенные) кетоны называют по углеродной цепи, включающей кетогруппу, исходя из названия соответствующего алкана и добавляя суффикс **-он** с указанием положения атома кислорода в выбранной углеродной цепи после суффикса.



Пропанон (ацетон)

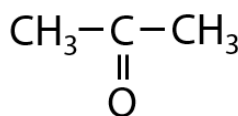


Бутанон-2

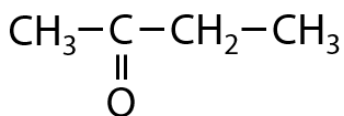


4-метилпентанон-2

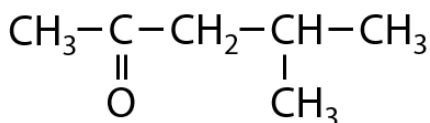
Названия также могут строиться по радикальному признаку. Указываются названия двух углеводородных радикалов при C=O группе в порядке усложнения структуры (увеличения количества атомов углерода или разветвленности) и в конце добавляется **-кетон**.



Диметилкетон



Метилэтилкетон

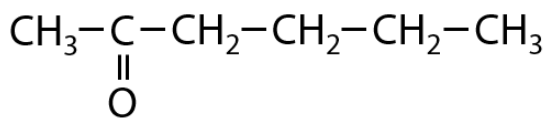


Метилизобутилкетон

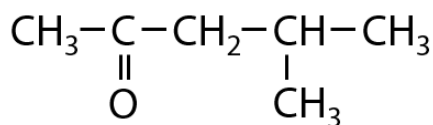


Изомерия

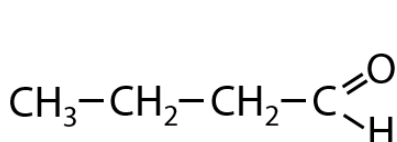
1. Изомерия углеродного скелета. Характерна и для кетонов, и для альдегидов:



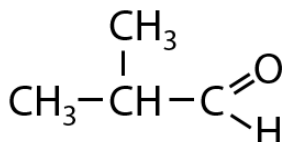
Гексанон-2 (метилбутилкетон)



4-метилпентанон-2 (метилизобутилкетон)

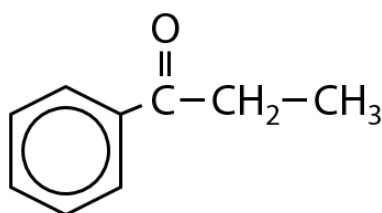


Бутаналь (масляный альдегид)

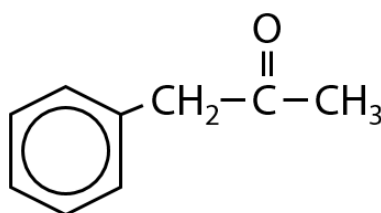


2-метилпропаналь

2. Изомерия положения карбонильной группы:

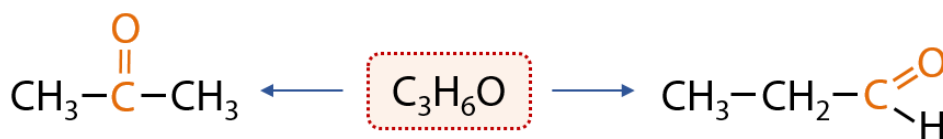


Этилфенилкетон (пропиофенон)



Метилбензилкетон (фенилацетон)

3. Межклассовая изомерия: альдегиды и кетоны изомерны друг другу.

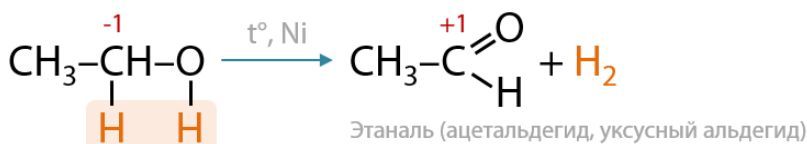


Пропанон

Пропаналь

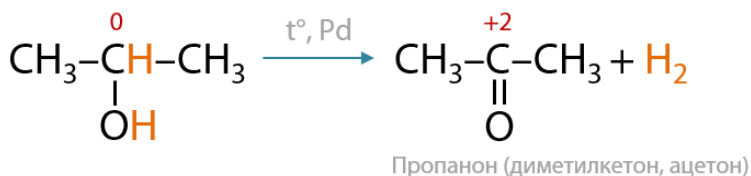
Получение

1. **Дегидрирование спиртов.** Катализаторы Cu, Pt, Pd, Ni. Нагреванием первичных спиртов в присутствии катализатора, например, можно получить ацетальдегид из этанола:



Этаналь (ацетальдегид, уксусный альдегид)

Нагреванием вторичных спиртов в присутствии катализатора можно получать кетоны:

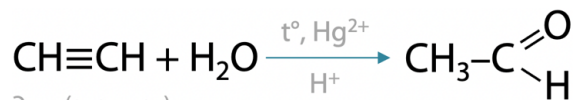


Пропанон (диметилкетон, ацетон)



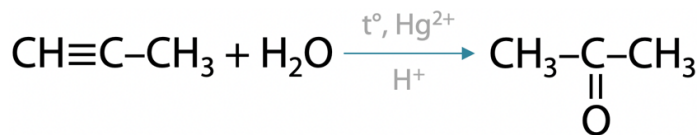
2. **Реакция Кучерова** – присоединение воды к алкинам. В давние времена был основным промышленным методом получения ацетальдегида (очень токсичный, ртуть же!).

Только из ацетилена можно получить альдегид:

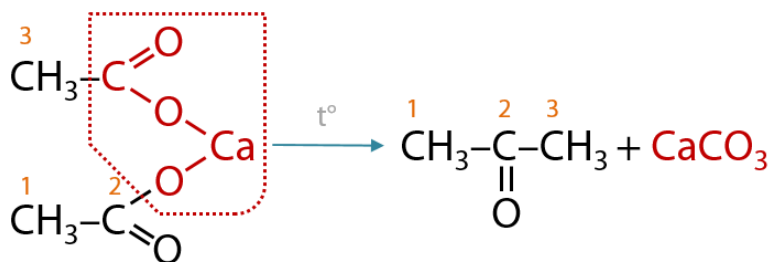


Этин (ацетилен)

Из остальных алкинов – кетоны, например, из пропина получают пропанон (ацетон).

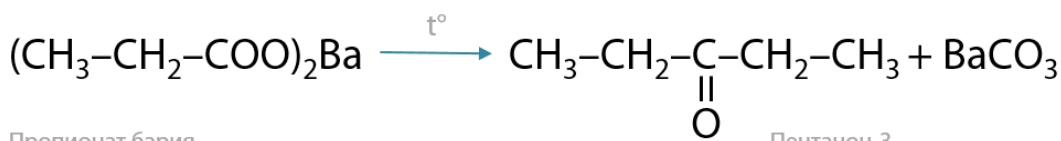


3. **Разложение солей карбоновых кислот.** Это могут быть соли не только кальция, но, например, бария (т. е. щелочно-земельных металлов).



Ацетат кальция

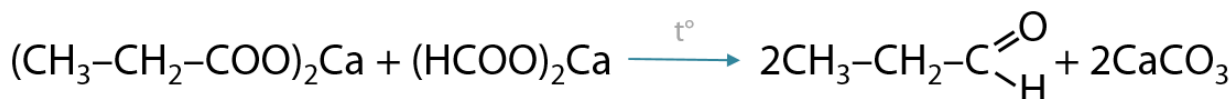
Пропанон (ацетон)



Пропионат бария

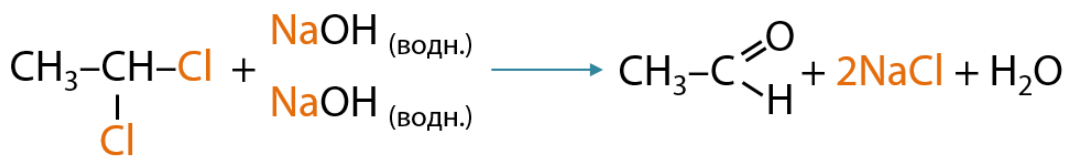
Пентанон-3

При нагревании смеси формиата (соль муравьиной кислоты) кальция и соли любой другой одноосновной кислоты основным продуктом реакции является альдегид:

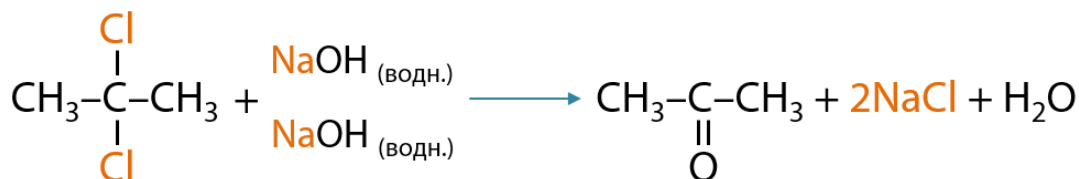


Припионат бария

4. **Щелочной гидролиз дигалогеналканов в водной среде** (в среде спиртов образуется тройная связь). Если галогены стоят при крайнем атоме углерода – образуется альдегид, если при вторичном атоме углерода – образуется кетон.



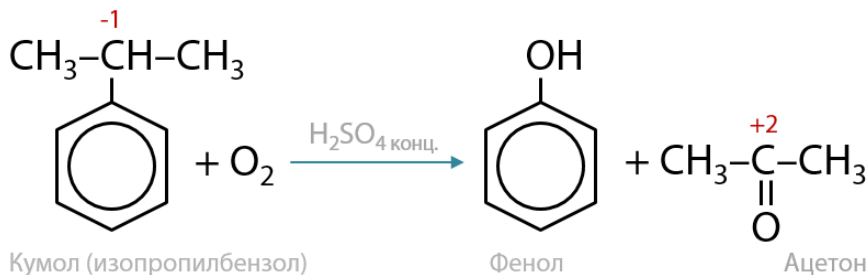
1,1-Дихлорэтан



2,2-Дихлорпропан



- 5. Кумольный синтез (промышленный способ).** На предприятиях в больших количествах получают фенол и ацетон окислением изопропилбензола - кумола.

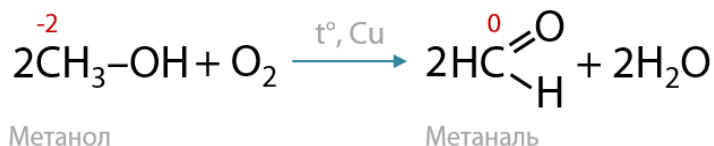


- 6. Вакер-процесс (промышленное получение ацетальдегида).** Пришел на замену промышленного получения ацетальдегида по реакции Кучерова



7. Окисление первичных и вторичных спиртов

- а) На катализаторе (Cu или Ag). Встречается редко.

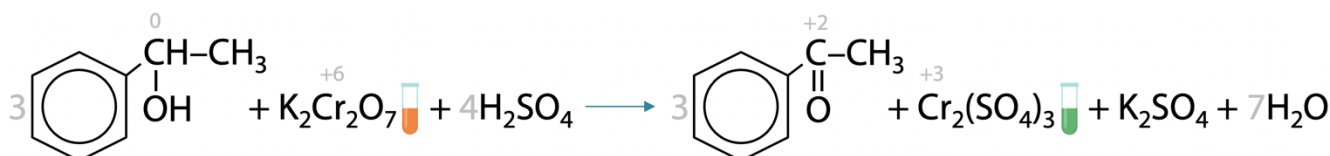


- б) **Дихроматом натрия в кислой среде.** Альдегид образуется только при окислении первичных спиртов.

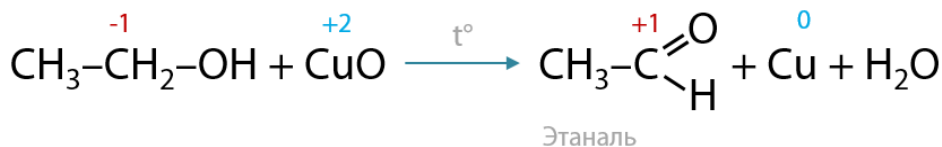


Недостаток: альдегид окисляется до карбоновой кислоты в избытке окислителя, поэтому его необходимо удалять из реакционной среды (отгонять – испарять при высоких температурах).

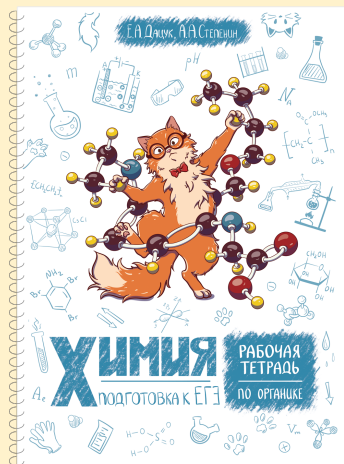
Вторичные спирты дихроматами щелочных металлов в кислой среде окисляются до кетонов.



- в) **Оксидом меди (II)**. В лаборатории эту реакцию проводят нагреванием медной проволоки (в пламени она окисляется до оксида), а затем разогретую проволоку опускают в жидкий спирт.



Признак реакции: запах прелых яблок (для ацетальдегида).



Еще больше информации и письменных заданий в нашей бумажной рабочей тетради.

Это полный курс органической химии для 10 класса и подготовки к ЕГЭ на 176 цветных страницах с картонной обложкой на пружине.

Подробнее о ней на сайте:

stepenin.ru/tasks/organic-book/book



Химические свойства

Химическая активность кетонов и альдегидов

Альдегиды активнее кетонов. Алкильные группы проявляют положительный индуктивный эффект, передавая электронную плотность на атом углерода карбонильной группы и ослабляя полярность связи C=O. Из-за этого положительный заряд на атоме углерода уменьшается.

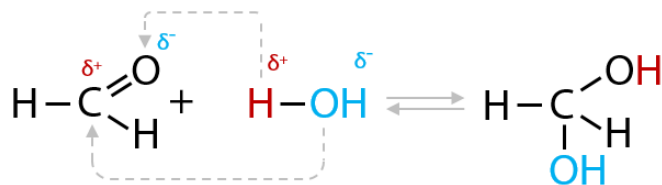
На активность также влияет и размер заместителей. Атом водорода – мельчайший атом, а значит он меньше любых других фрагментов: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др. Если при карбонильной группе C=O стоит водород, то реагенту подойти намного проще, придется «меньше толкаться» с заместителями.



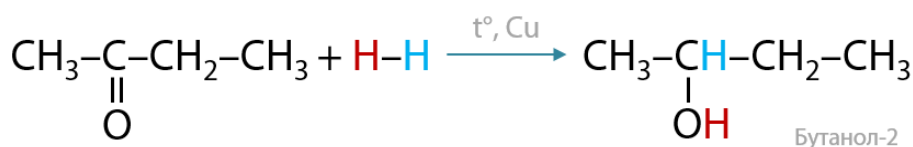
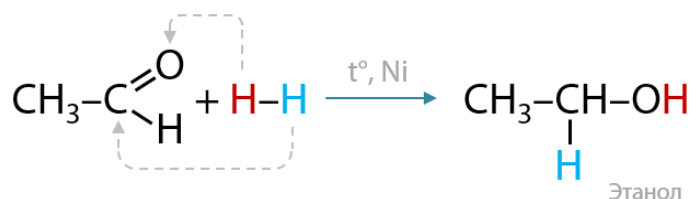


Реакции присоединения

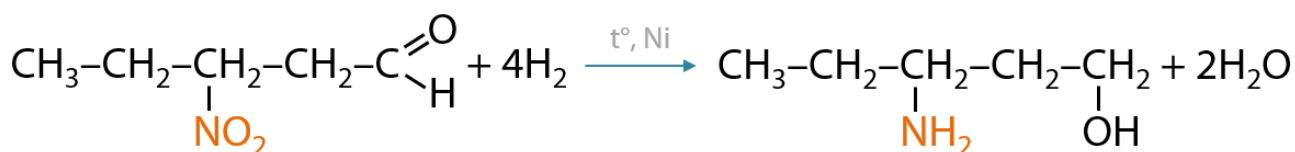
Основа: электростатические взаимодействия карбонильной группы C=O и фрагментов молекул реагентов - плюс взаимодействует с минусом и наоборот.



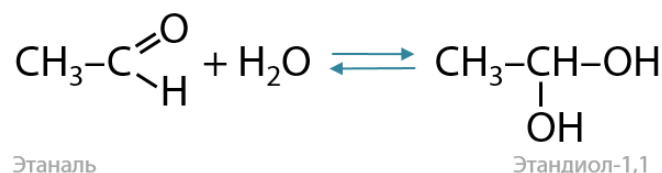
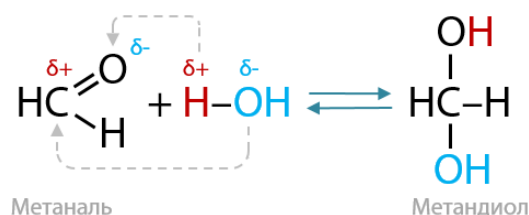
1. **Присоединение водорода** – гидрирование (восстановление). Из альдегидов получают первичные спирты, из кетонов – вторичные.



Недостаток: реакция неселективная, т.е. параллельно могут восстанавливаться другие функциональные группы.



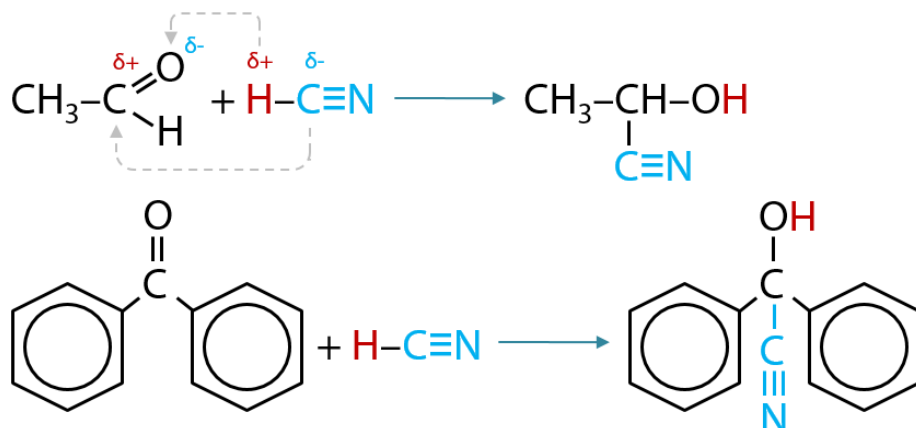
2. **Присоединение воды.** Характерно только для формальдегида и ацетальдегида. В результате образуются двухатомные спирты с гидроксильными группами -OH при одном атоме углерода. Равновесие для реакции с формальдегидом сильно смещено вправо.





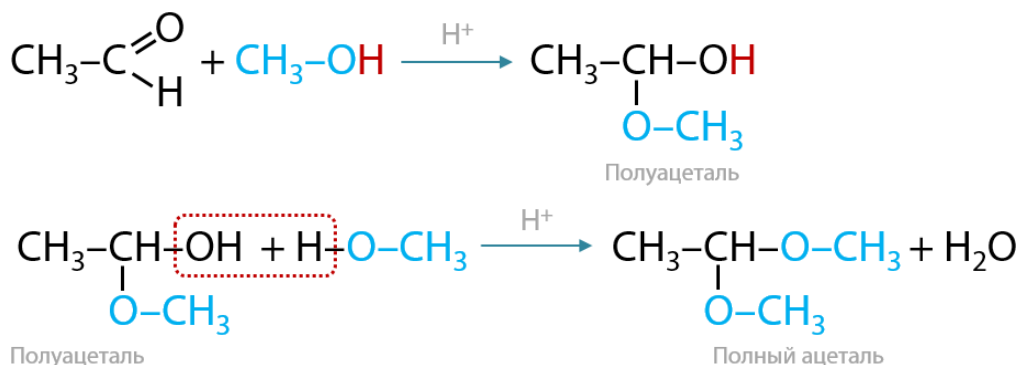
3. Присоединение синильной кислоты (реакции для ознакомления).

В результате присоединения синильной кислоты HCN в структуре образуются две функциональные группы –OH и –CN.

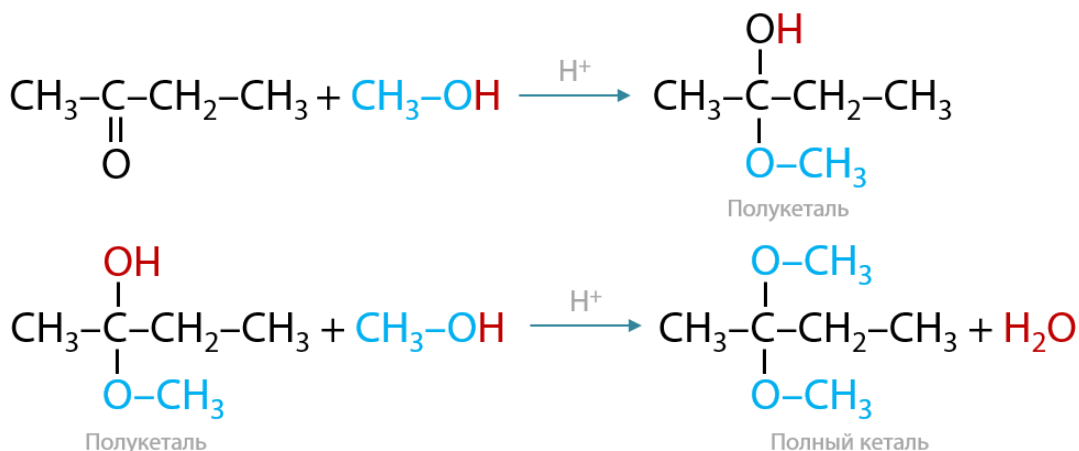


4. Присоединение спиртов (реакции для ознакомления).

В начале реакции спирт присоединяется к карбонильной группе. Но из-за появления гидроксильной –OH группы в структуре может пройти межмолекулярная дегидратация как у спиртов. При присоединении спирта к альдегидам последовательно образуются полуацетали и ацетали (полный ацеталь):

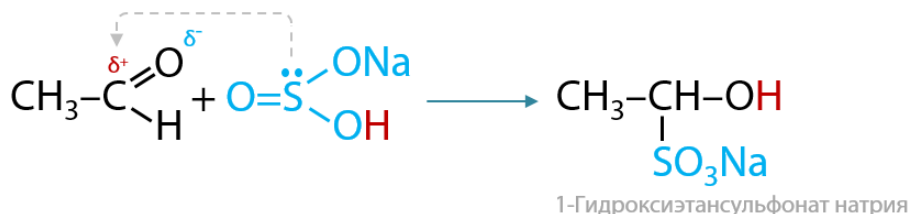


При присоединении спирта к кетонам последовательно образуются полукетали и кетали (полные кетали):



5. Присоединение гидросульфита натрия (реакция для ознакомления).

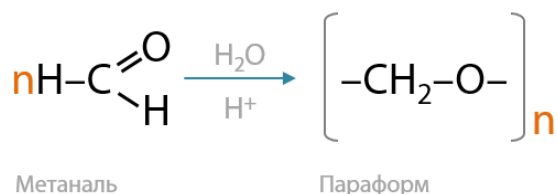
Качественная реакция на альдегиды и кетоны. Реакцию проводят с насыщенным раствором гидросульфита натрия и наблюдают выпадение белого кристаллического осадка.



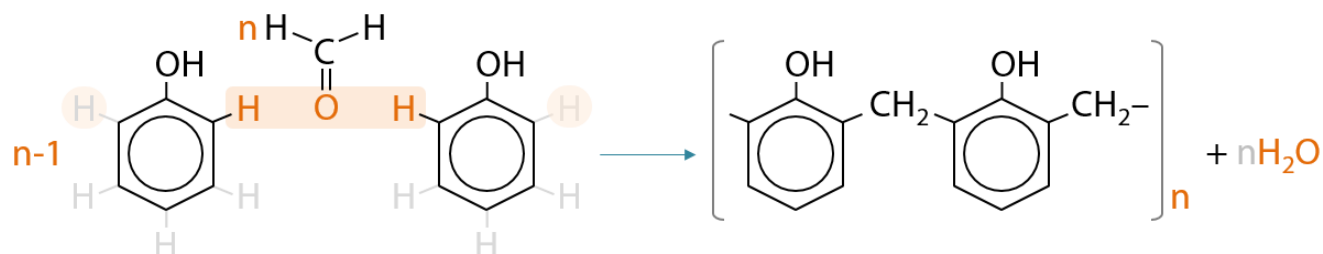
Полимеризация и поликонденсация

В данном разделе реакции представлены только для ознакомления.

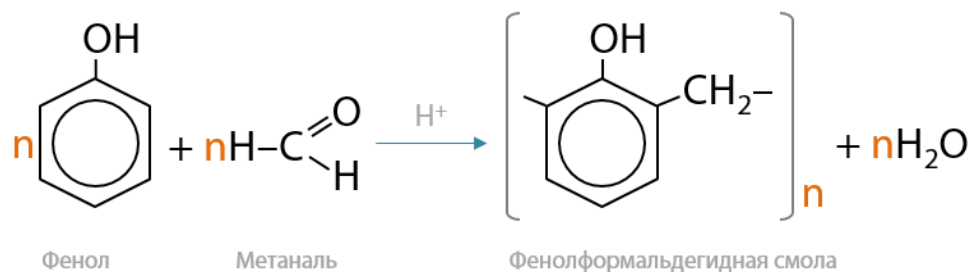
- Параформ (параформальдегид).** Полимер формальдегида, образующийся при стоянии водного раствора формальдегида или при подкислении. Чтобы растворы не портились, их стабилизируют добавлением метанола в количестве 0,5-10%.



- Фенолформальдегидная смола.** Поликонденсация отличается от полимеризации тем, что в продуктах помимо полимера есть еще низкомолекулярное соединение, в данном случае – вода. Механизм взаимодействия можно изобразить следующей схемой:



Общий вид уравнения реакции:





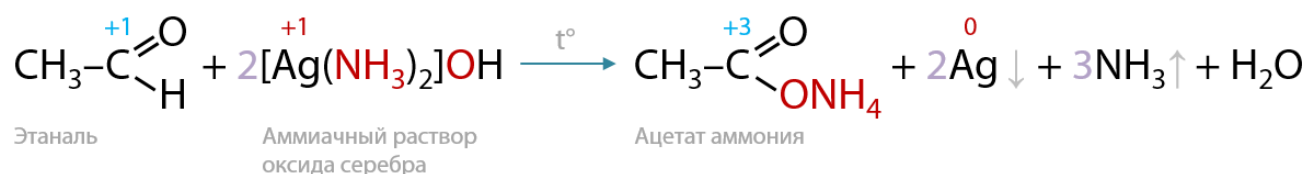
Окисление

Альдегиды легко окисляются по C-H связи, кетоны подвергаются только жесткому окислению с разрывом C-C связей.

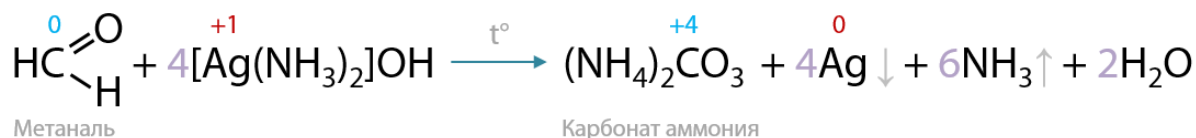
- Горение.** Типичное образование углекислого газа и воды в продуктах. Реакция проводится при повышенной температуре.



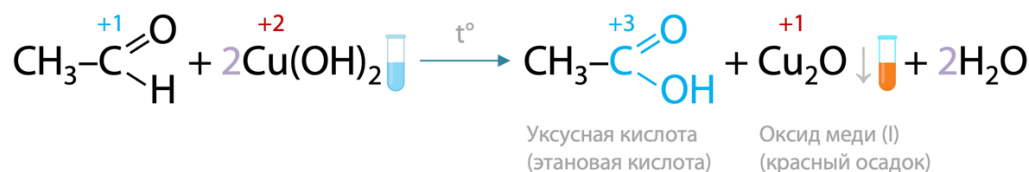
- Реакция «серебряного зеркала».** Альдегиды вступают в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса) при этом альдегидная группа окисляется и образуется аммониевая соль соответствующей карбоновой кислоты:



Исключение: формальдегид окисляется до углекислого газа или карбоната аммония:



- Гидроксидом меди (II) при нагревании.** Реакция идет только со свежесоздавшимся гидроксидом меди (II).



На практике эту реакцию проводят при нагревании и наблюдают следующее изменение окраски осадка: голубой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – желтый CuOH – красный Cu_2O .



- Перманганатом или дихроматом калия.** В реакцию вступают только альдегиды. Окисление кетонов не имеет практического смысла, потому что образуется смесь продуктов из-за разрыва связей C-C.



Ароматические альдегиды окисляются аналогично предельным:

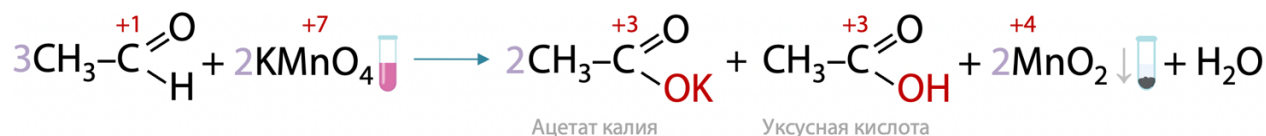




Разницы в окислении альдегидов перманганатом калия или перманганатом натрия нет:

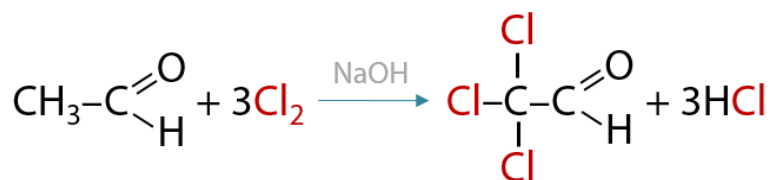
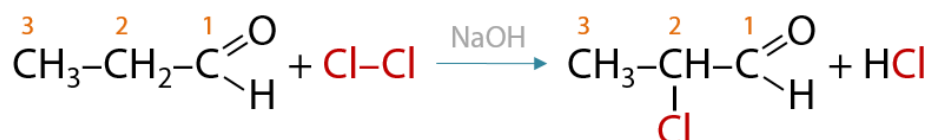
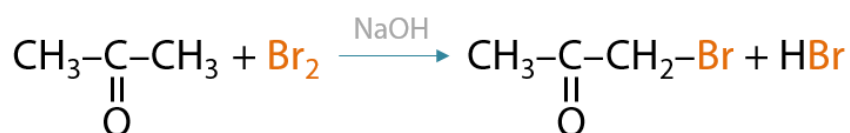


Полюбуйтесь на это – окисление водным раствором перманганата калия — получается и соль, и кислота, вода при этом справа:



5. Замещение атомов водорода при атоме углерода рядом с карбонильной группой.

Реакцию проводят в щелочной среде. Если рядом с карбонильной группой находится первичный, вторичный или третичный атом углерода, соответственно, с тремя и менее атомами водорода, то действием галогенов, обычно $\text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2$, все атомы водорода в нем ступенчато заместятся:

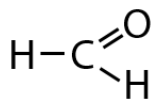




Применение

Сферы применения кетонов и альдегидов: промышленность, бытовая химия, пищевые добавки, медицина. Применение некоторых представителей:

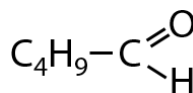
Формальдегид



Смолы, пластики,
консервация чучел,
получение лекарств

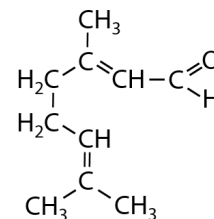
Пентаналь

(валериановый альдегид)



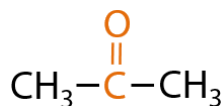
Хлебно-ореховый запах
Душистые эфирные
масла, смолы и пластики

Цитраль



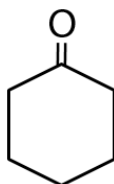
Лимонный запах
Ароматизатор, глазные
и назальные капли

Ацетон



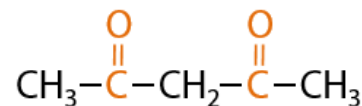
Органический
растворитель, синтез
лекарств и смол

Циклогексанон



Ацетоново-чайный запах
Производство капрона,
нейлона, пластиков

Ацетилацетон



Острый запах ацетона
Разделение переходных
и редких металлов.



Свыше 600 бесплатных заданий и
органических цепочек есть на нашем сайте.

Быстрее туда, решать!

stepenin.ru/tasks/organic