

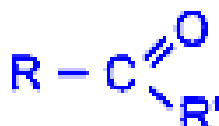
## КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Это соединения, содержащие в молекуле **КАРБОНИЛЬНУЮ** группу  $>\text{C}=\text{O}$ .

**АЛЬДЕГИДАМИ** называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода. Общая формула альдегидов:



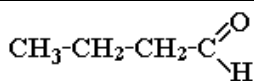
**КЕТОНАМИ** называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов:



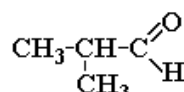
## ВИДЫ ИЗОМЕРИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

### Изомерия альдегидов:

- ❖ изомерия углеродного скелета, начиная с  $\text{C}_4$

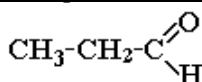


бутаналь

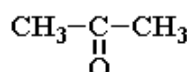


2-метилпропаналь

- ❖ межклассовая изомерия с кетонами, начиная с  $\text{C}_3$

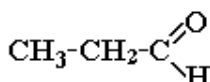


пропаналь

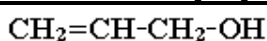


пропанон  
(ацетон)

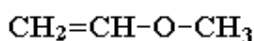
- ❖ непредельными спиртами и простыми эфирами (с  $\text{C}_3$ )



пропаналь



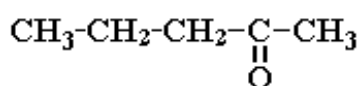
аллиловый спирт



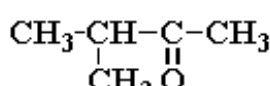
метилвиниловый эфир

### Изомерия кетонов:

- ❖ углеродного скелета (с  $\text{C}_5$ )

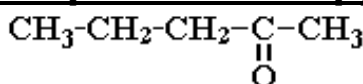


пентанон-2

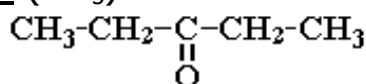


3-метилбутанон-2

- ❖ положения карбонильной группы (с  $\text{C}_5$ )

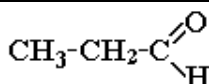


пентанон-2

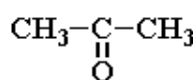


пентанон-3

- ❖ межклассовая изомерия (с альдегидами).



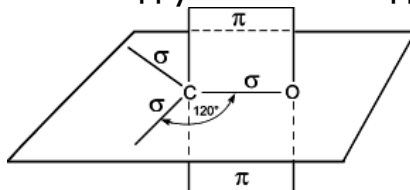
пропаналь



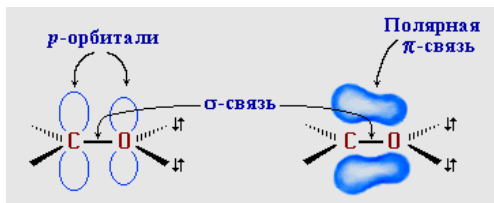
пропанон  
(ацетон)

## Строение карбонильной группы.

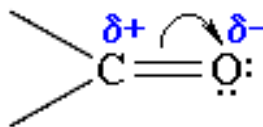
Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии  $sp^2$  - гибридизации и образует три  $\sigma$  - связи (одна из них – связь C=O), которые расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу.



$\pi$ -Связь образована  $p$ -электронами атомов углерода и кислорода.



Ввиду большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с атомом углерода, связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности  $\pi$ -связи к атому кислорода, в результате чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный ( $\delta^-$ ), а на атоме углерода – частичный положительный ( $\delta^+$ ) заряды:

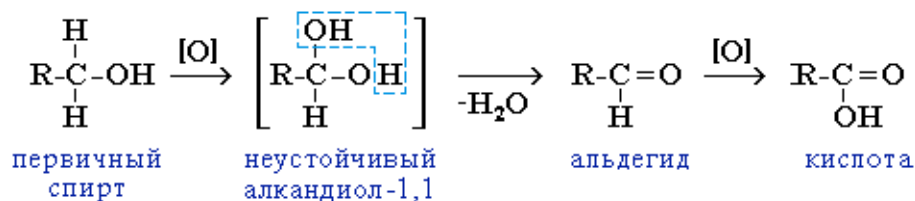


## ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ.

### 1. Окисление спиртов:

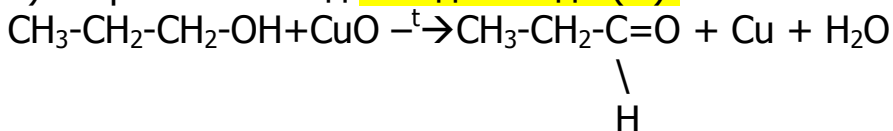
- а) при окислении первичных спиртов – образуются альдегиды
- б) при окислении вторичных спиртов – получаются кетоны.

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.

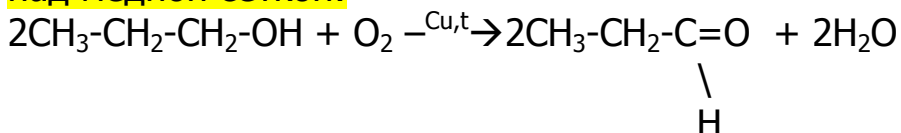


Окислить первичный спирт до альдегида можно:

а) нагреванием над **оксидом меди (II)**:

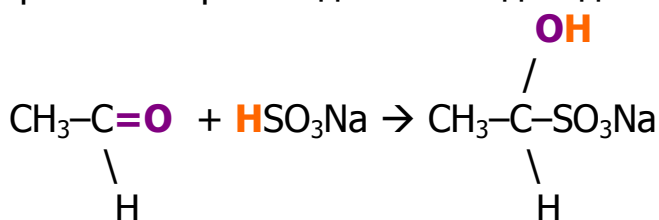


б) пропусканием смеси паров спирта **с кислородом над медной сеткой**:



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

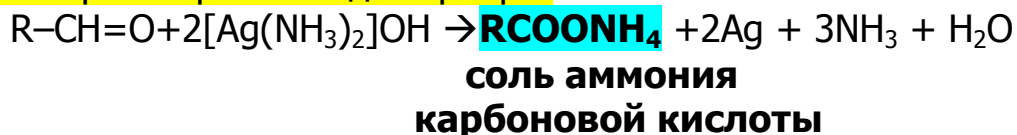
|                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                              | $\begin{array}{ccc} \text{R} \diagup \text{CH-OH} & \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{[\text{O}]} & \text{R} \diagup \text{C=O} \\ \text{R} \diagdown & & \text{R} \diagdown \\ \text{вторичный спирт} & & \text{кетон} \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>2. Дегидрирование спиртов:</b> нагревание над медной сеткой.                                                                                                                                              | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{\text{Cu, t}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-H} + \text{H}_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>3. Реакция Кучерова – гидратация алкинов.</b><br>а) при гидратации ацетилена получается ацетальдегид,<br>б) при гидратации других алкинов – кетоны.                                                       | <p>Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:</p> $\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \left[ \underset{\text{H}}{\text{H-C}} = \underset{\text{OH}}{\text{C-H}} \right] \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C(=O)-H}$ <p style="text-align: center;">Виниловый спирт                      Уксусный альдегид</p> <p>Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:</p> $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \left[ \text{CH}_3\text{-C(=CH}_2\text{)-OH} \right] \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ <p style="text-align: center;">Ацетон (кетон)</p> |
| <b>4. Гидролиз дигалогенпроизводных алканов.</b> Под действием водного раствора щелочи образуется неустойчивый диол с двумя OH-группами при одном атоме С, он теряет воду, превращаясь в альдегид или кетон. | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)}_2] + 2\text{KCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>5. Пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот – получают кетоны.</b>                                                                                                                                      | $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ca} \xrightarrow{\text{t}} \text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ <p style="text-align: center;">ацетат кальция                      Ацетон</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>6. Окисление алкенов</b> (катализаторы - хлориды Pd и Cu)                                                                                                                                                 | $2 \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat}} 2 [\text{CH}_2=\text{CH-OH}] \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-C(=O)-H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>7. Кумольный способ получения ацетона</b> (наряду с фенолом).                                                                                                                                             | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-H} \xrightarrow{2[\text{O}]} \text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-O-OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + \text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$ <p style="text-align: center;">Кумол (изопропил-бензол)                      Гидропероксид изопропил-бензола                      Фенол                      Ацетон</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |



### 3. Окисление альдегидов.

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием мягких окислителей: **оксид серебра (аммиачный раствор) и гидроксид меди (II)**. Данные реакции являются **качественными на альдегидную группу**.

**Реакция "серебряного зеркала"** – окисление аммиачным раствором оксида серебра:



В случае муравьиного альдегида – продуктом является **карбонат аммония**.

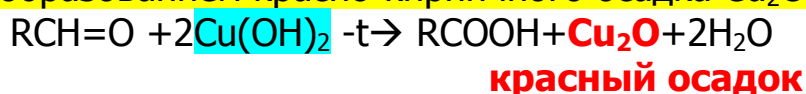


При подкислении реакционной смеси выделяется карбоновая кислота, а в случае муравьиного альдегида – углекислый газ.

Иногда пишут упрощенный вариант реакции:



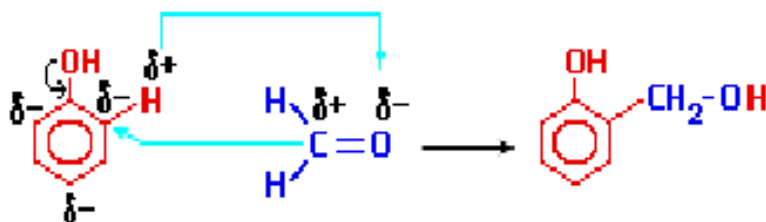
**Окисление гидроксидом меди (II)** при нагревании с образованием красно-кирпичного осадка  $Cu_2O$ :



**КЕТОНЫ окисляются** с трудом при действии сильных окислителей и нагревании **с разрывом C–C-связей** (соседних с карбонилем) и образование **смеси карбоновых кислот** меньшей молекулярной массы.

### 4. Конденсация с фенолами.

Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы - кислоты или основания):



Дальнейшее взаимодействие с другими молекулами формальдегида и фенола приводит к образованию феноло-формальдегидных смол.

