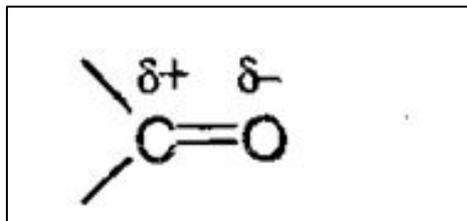


*Карбонильные
соединения
(оксосоединения)*

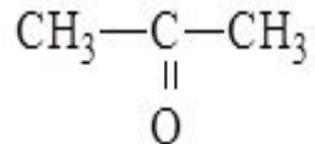
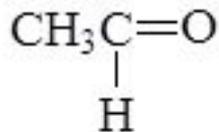
Классификация

Карбонильная группа – группа из атомов С и О, связанных двойной связью:



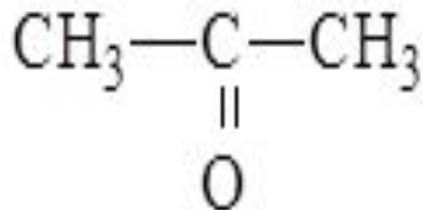
Карбонильные соединения делят на гомологические ряды – альдегиды и кетоны.

Альдегиды — расположение функциональной группы с краю цепи. Кетоны — расположение функциональной группы в середине.

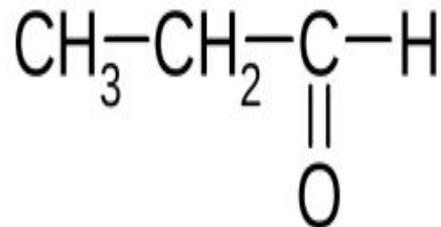


Номенклатура и изомерия

При образовании названий по ИЮПАК наличие альдегидной группы в молекуле обозначается суффиксом *-аль*, а кетонной – *-он*.



Пропанон



Пропаналь

Многие альдегиды и кетоны имеют тривиальные названия.

Например:

HCHO формальдегид (муравьиный альдегид)

CH_3CHO ацетальдегид (уксусный альдегид)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ пропионовый альдегид

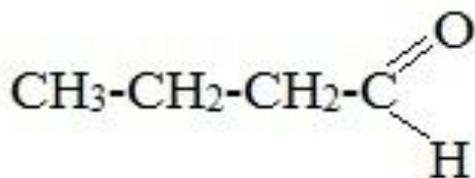
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ масляный альдегид

$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ валериановый альдегид

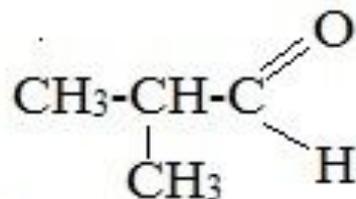
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ акролеин (акриловый альдегид)

Изомерия альдегидов и кетонов

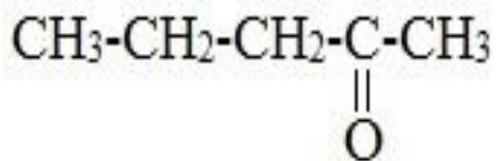
1. Изомерия углеродного скелета, у кетонов начиная с с C_5 , у альдегидов с C_4



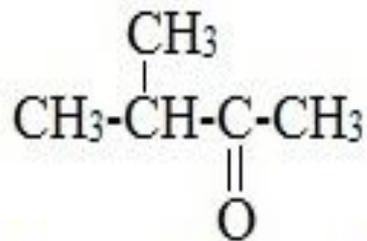
бутаналь



2-метилпропаналь

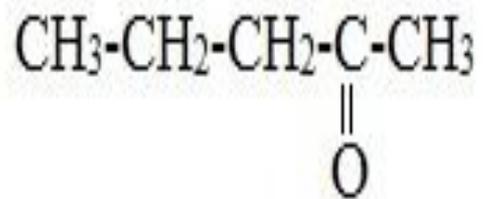


пентанон-2

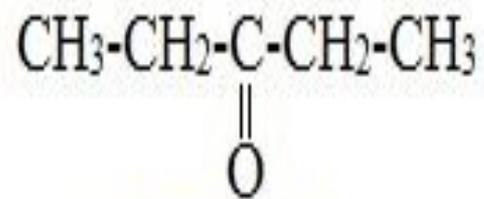


3-метилбутанон-2

2. Изомерия положения карбонильной группы (с C₅):



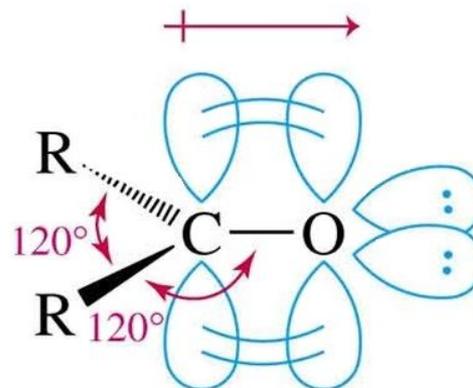
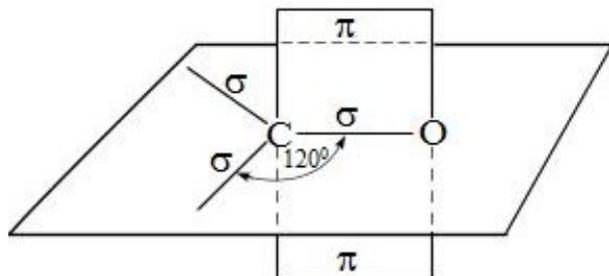
пентанон-2



пентанон-3

Строение молекулы

Атомы углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует три σ -связи (одна из них — связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу.



π -Связь C–O, образованная перекрыванием негибридизированной p -орбитали атома углерода и p -орбитали атома кислорода, располагается перпендикулярно этой плоскости и легко смещается к более электроотрицательному атому кислорода.

Связь C=O сильно поляризована. Электроны кратной связи C=O, особенно более подвижные π -электроны, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда (δ^-). Карбонильный углерод приобретает при этом частичный положительный заряд (δ^+).

$$\delta_{\text{O}}^- > \delta_{\text{C}}^+$$

Карбонильная группа в альдегидах более полярна, чем в кетонах.

Для карбонильной группы характерны -I, -M эффекты.

Физические свойства соединений

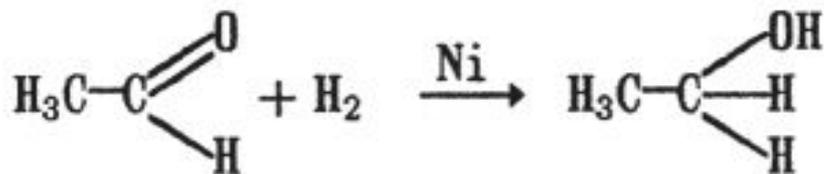
1. Нет водородных связей.
2. Температура плавления и кипения немного ниже, чем у спиртов.
3. Хорошо растворимы в воде, за счет положения карбонильной группы.
4. Низшие альдегиды и кетоны обладают резким запахом, от 4-х до 6 атомов углерода неприятным запахом. Высшие альдегиды и кетоны имеют цветочный запах.

Химические свойства

I. Реакции нуклеофильного присоединения

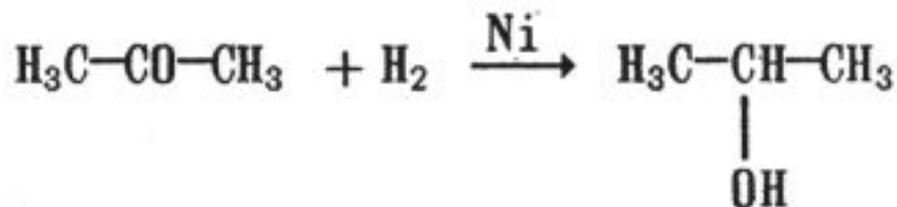
1) водорода — гидрирование

Гидрирование альдегидов приводит к образованию первичных спиртов, гидрирование кетонов – ко вторичным.



этаналь
(уксусный
альдегид)

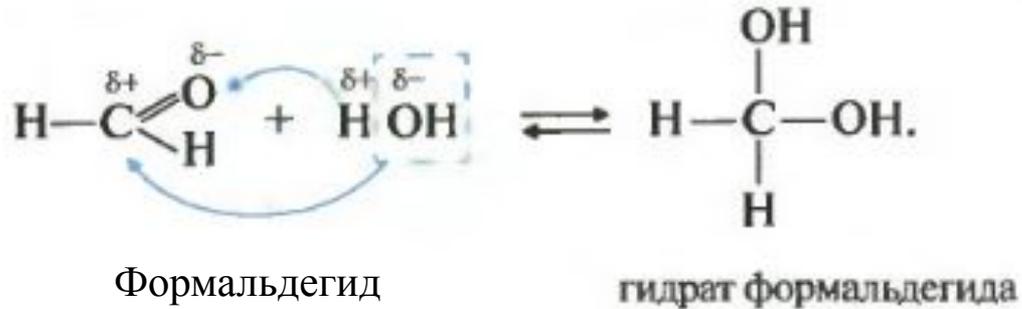
этанол
(этиловый
спирт)



пропанон
(ацетон)

пропанол-2
(изопропиловый
спирт)

2) Воды



Хлоральгидрат — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, ацетоне, этаноле и диэтиловом эфире, мало растворимы в бензоле, пиридине и сероуглероде. Хлоральгидрат — снотворное средство, обладает успокаивающим и анальгезирующим эффектами.

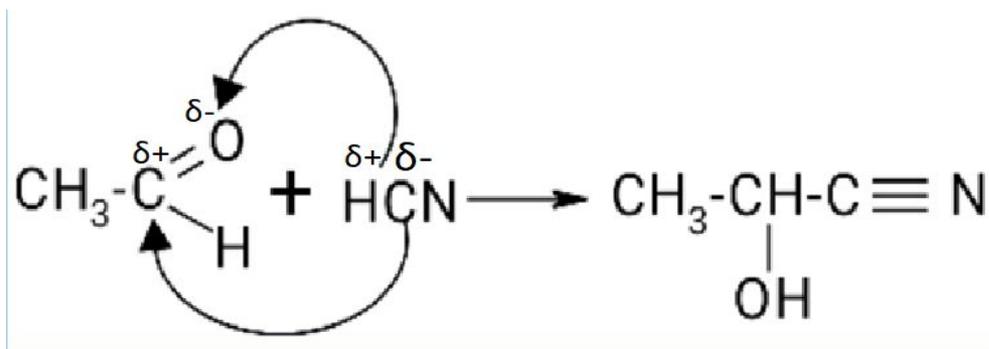
3) гидросульфита

Альдегиды при встряхивании с концентрированным раствором гидросульфита натрия образуют кристаллические соединения:



4) синильной кислоты (реакция идет очень слабо).

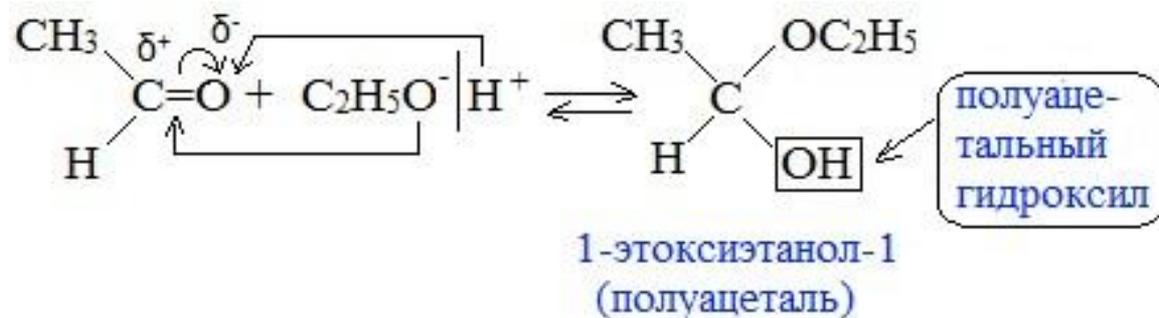
Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с синильной кислотой, образуют циангидрины.



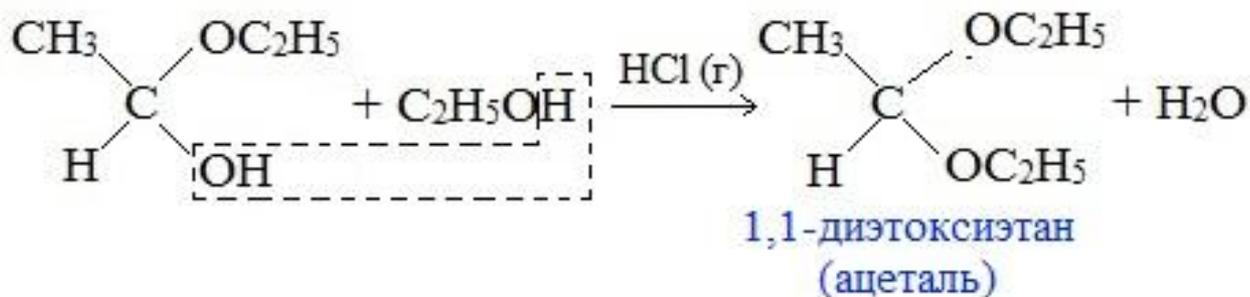
Уксусный альдегид

Оксинитрил

5) спиртов



Полуацеталь – соединение, в котором у одного атома углерода содержится гидроксильная и алкоксильная группы.



Ацетали и кетали - простые эфиры неустойчивых геминальных диолов, эфиры гидратированных альдегидов (ацетали) или кетонов (кетали).

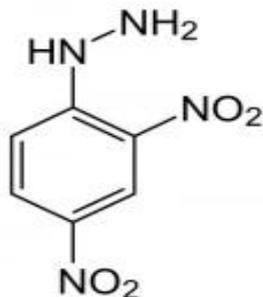
Кетали в н.у. не получают, чтобы осуществить реакцию с кетонами нужны специальные катализаторы – кислоты Льюиса и более жесткие условия.

II. Реакции нуклеофильного замещения

1) карбонильного кислорода на два атома галогена.

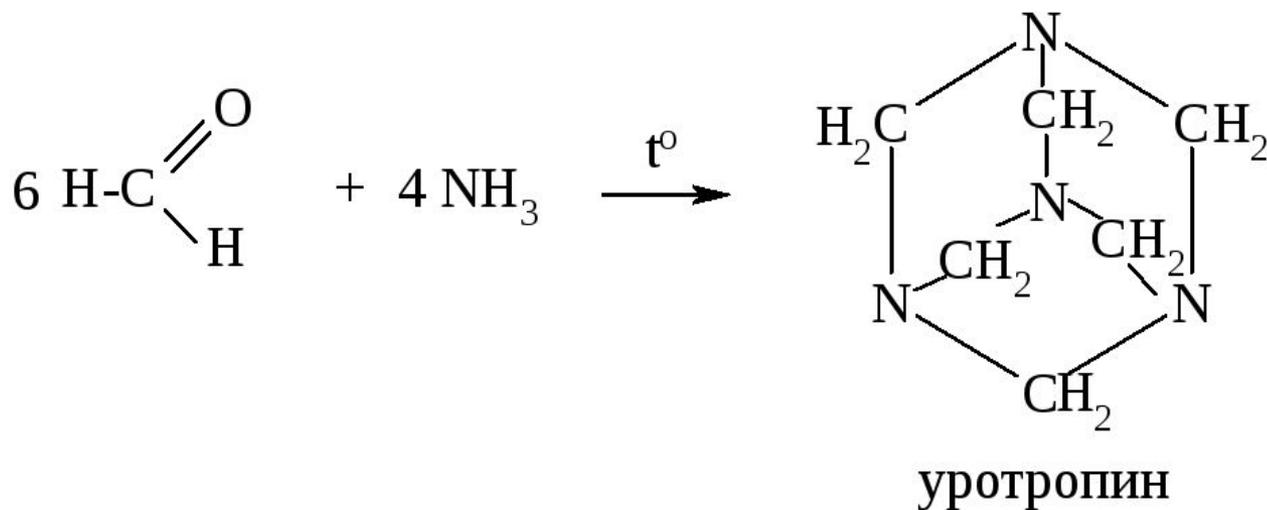
2) карбонильного кислорода на азот.

Реакции с аммиаком и его производными: гидросиламином - $\text{NH}_2\text{-OH}$, гидразином - $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, фенилгидразином - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$ и 2,4-динитрофенилгидразином -

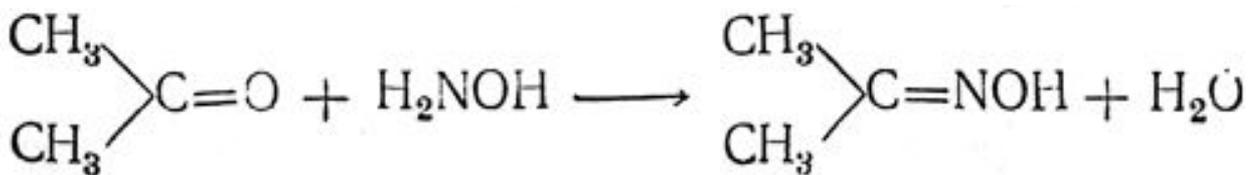
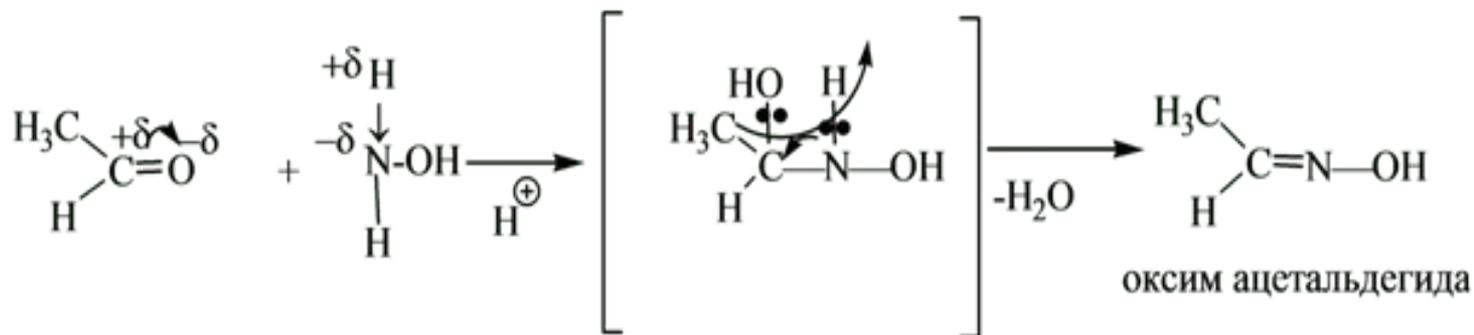


Аммиак и его производные реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии. Сначала образуют продукты нуклеофильного присоединения, которые затем отщепляют воду.

При взаимодействии формальдегида с аммиаком образуется гексаметиленetetрамин, или уротропин:

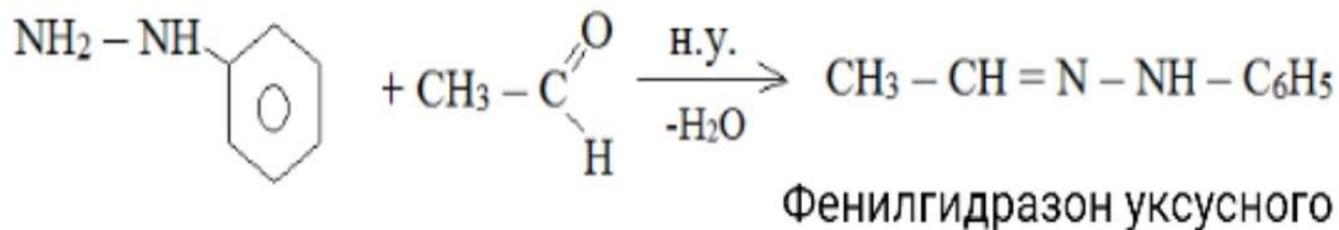


Гидроксиламин при взаимодействии с альдегидами образует альдоксимы, а с кетонами – кетооксимы. Оксимы хорошо кристаллизуются.



КЕТООКСИМ

Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с фенилгидразином или его производными, образует фенилгидразоны:

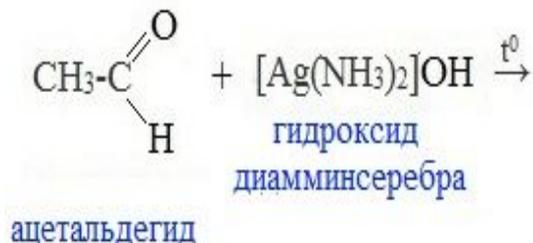


Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны – устойчивые кристаллические вещества с характерными температурами плавления.

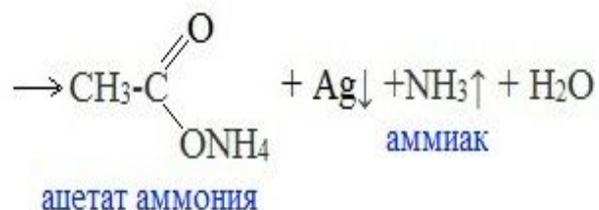
Реакции хорошо идут и с альдегидами, и с кетонами.

III. Реакция окисления

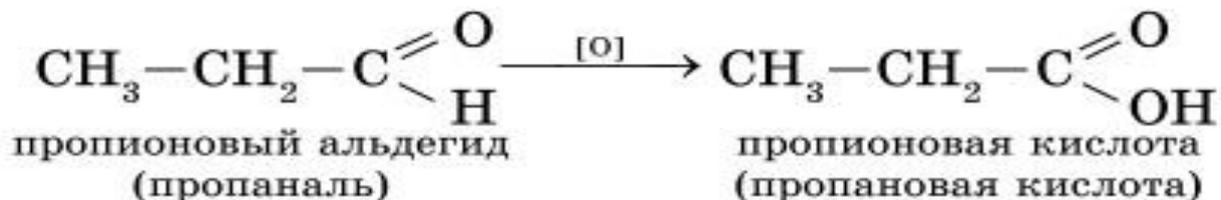
Альдегиды окисляются легко как сильными, так и слабыми окислителями до соответствующих карбоновых кислот. Идет по второй активной связи.



Реакция «серебряного зеркала».
Качественная реакция на альдегидную группу!



Окисление кислородом воздуха:

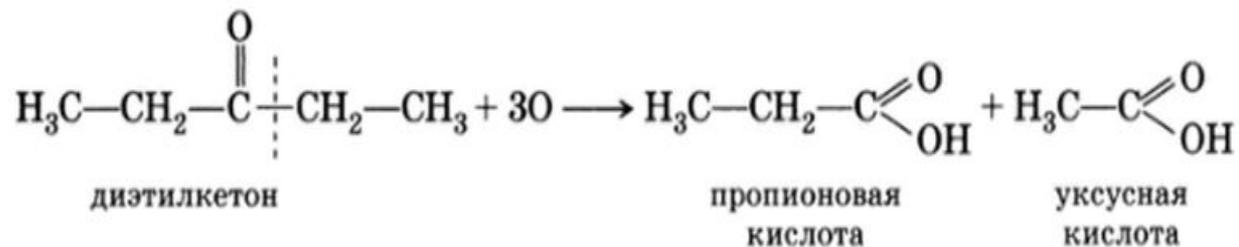


Окисление гидроксидом меди (II) (реакция «медного зеркала»)
 Качественная реакция на альдегидную группу!



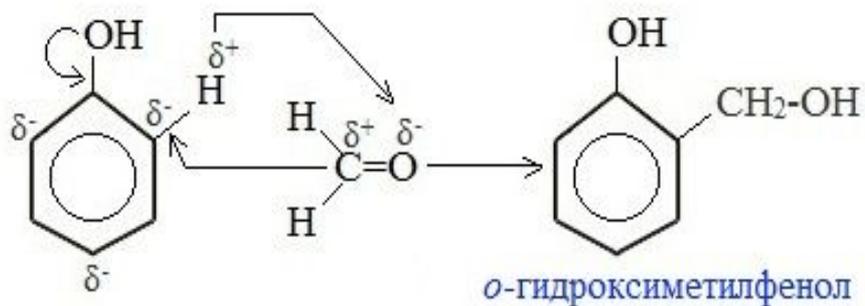
Альдегид окисляется до соответствующей ему карбоновой кислоты.

Кетоны окисляются только сильными окислителями и всегда с разрывом углеродного скелета около карбоксильной группы.



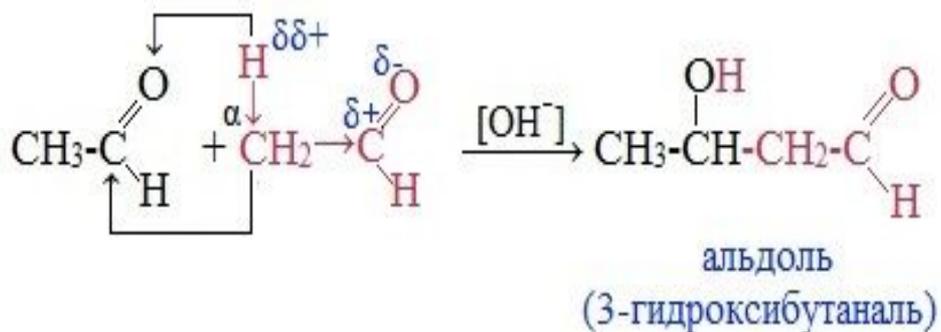
IV. Реакции конденсации

1) с фенолами



2) Альдольно-кетоновая конденсация

При альдольной конденсации происходит присоединение одной молекулы карбонильного соединения к другой молекуле, образуется альдегидоспирт (альдоль) или кетоноспирт (кетол).



Вывод:

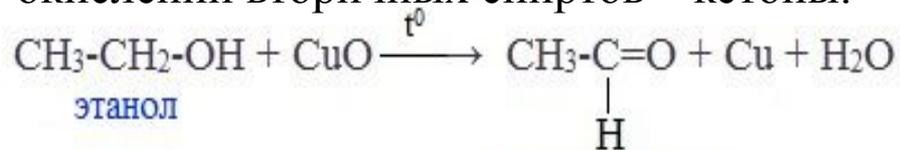
Альдегиды более реакционно-способные, чем кетоны, т.к.

1. Для альдегидов легче идут реакции присоединения.
2. Альдегиды легче окисляются.
3. Реакции конденсации также легче происходят для альдегидов.

Способы получения

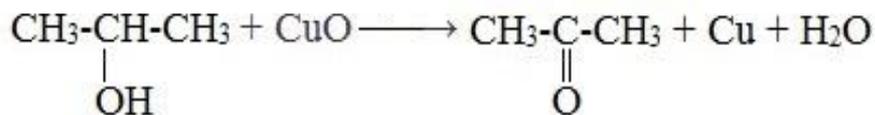
1. Окисление спиртов

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, при окислении вторичных спиртов – кетоны.



этанол

ацетальдегид
(запах листвы)

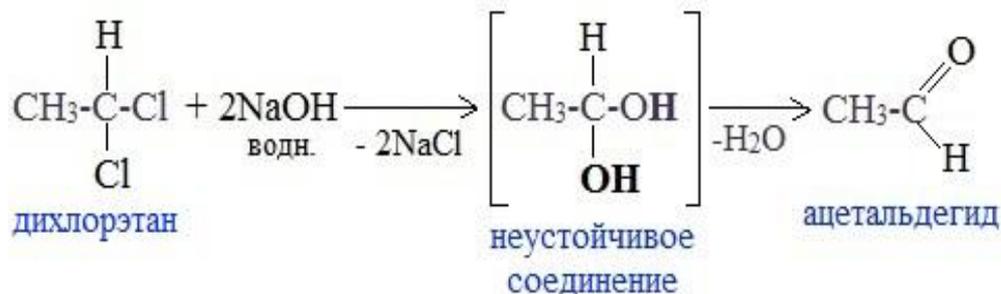


пропанол-2

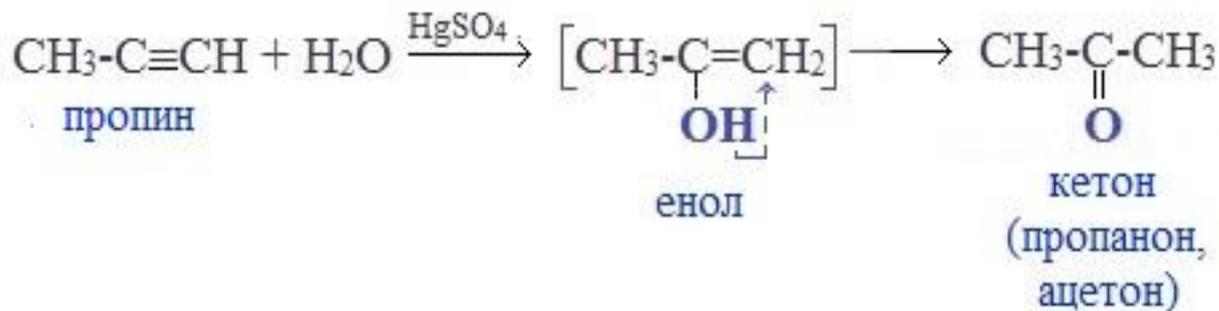
ацетон
(пропанон,
диметилкетон)

2. Щелочной гидролиз дигалогеналканов

При щелочном гидролизе дигалогеналканов образуются двухатомные спирты, в которых две группы OH соединены с одним атомом углерода. Эти вещества неустойчивы и при отщеплении воды, превращаются в карбонильные соединения.



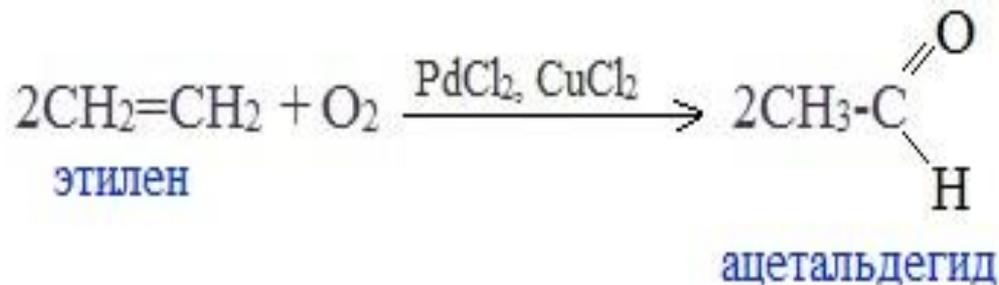
3. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Так как это реакция присоединения воды к непредельным углеводородам, то выполняется правило Марковникова, а значит и OH группа никогда не окажется с краю цепи.



4. Каталитическое окисление алкенов кислородом воздуха

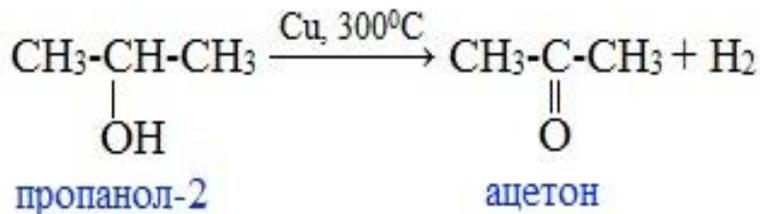
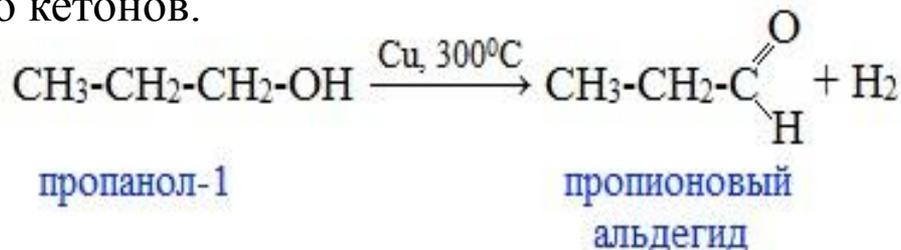
Этим экономичным способом получают низшие альдегиды и кетоны.

Этот промышленный способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.



5. Каталитическое дегидрирование спиртов

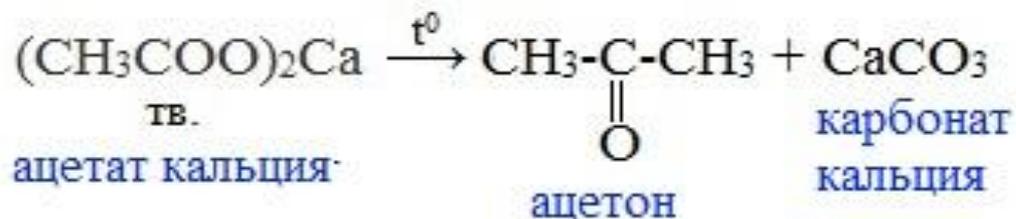
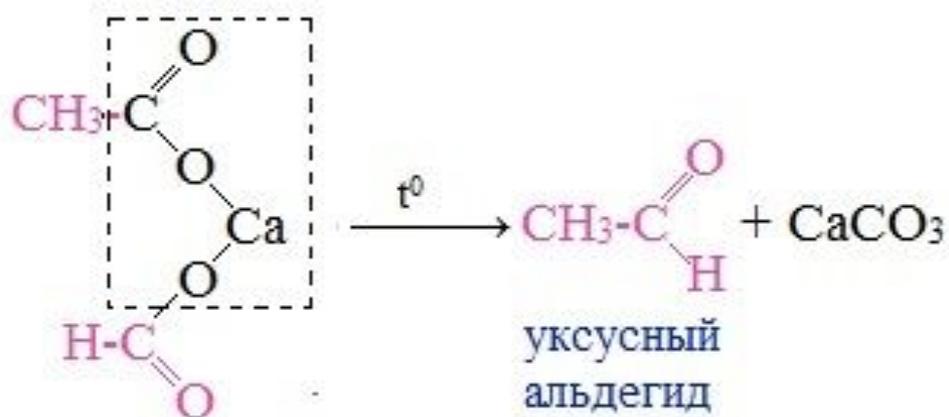
В промышленности альдегиды и кетоны получают дегидрированием спиртов, пропуская пары спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn). Первичные спирты окисляются до альдегидов, а вторичные – до кетонов.



Этот способ позволяет получать карбонильные соединения, в особенности альдегиды, без побочных продуктов окисления.

6. Пиролиз солей карбоновых кислот

При пиролизе (термическое разложение) кальциевых, бариевых солей карбоновых кислот образуются соответствующие карбонильные соединения. Из смешанной соли муравьиной и другой карбоновой кислоты получают альдегиды, а в остальных случаях образуются кетоны.



7. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом)



Это промышленный способ получения ацетона.

Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.

