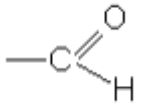
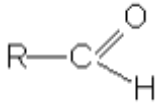
Лекция 7. Карбонильные соединения

План лекции:
1. Карбонильные соединения. Изомерия и номенклатура, способы получения. Строение карбонильной группы. Химические свойства. Кето-енольная таутомерия.
2. Карбоновые кислоты и их производные. Классификация, номенклатура, изомерия. Методы синтеза. Строение карбоксильной группы. Химические свойства.

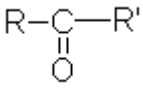
1. Карбонильные соединения – производные углеводородов, в которых два атома водорода при одном и том же атоме углерода замещены на атом кислорода. Результатом такого замещения является наличие в структуре молекулы органического соединения карбонильной группы >C=O. Если одна из валентностей атома углерода этой группы затрачена на образование химической связи с атомом водорода, то такая группа называется **альдегидной**



Сами соединения, содержащие такую группу называются **альдегидами.**



Если обе валентности карбонильной группы затрачены на образование связей с углеводородными радикалами, то такие соединения называются кетонами



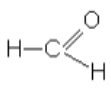
Если углеводородные радикалы в альдегидах и кетонах являются алкильными, то такие альдегиды и кетоны называются предельными или насыщенными.

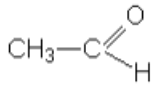
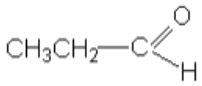
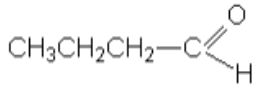
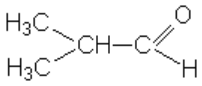
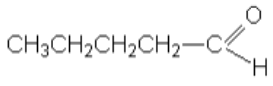
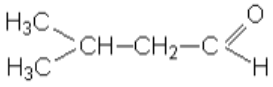
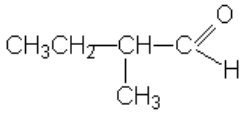
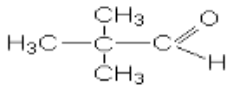
Изомерия и номенклатура альдегидов

Общая формула предельных альдегидов – $C_nH_{2n}O$

Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Наименование альдегидов по тривиальной номенклатуре производят от названия соответствующих им карбоновых кислот с добавлением слова “альдегид”. По системе IUPAC к окончанию названия алкана радикальной структуры добавляют суффикс “аль”. Нумерация цепи начинается с углерода карбонильной группы. Заместители указываются в алфавитном порядке.

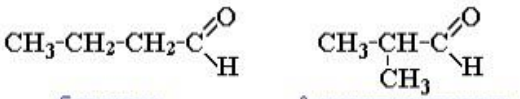
Приведем названия по тривиальной номенклатуре и номенклатуре IUPAC для первых членов гомологического ряда альдегидов.

Формула	**Название**	
	тривиальное	*по номенклатуре IUPAC*
	муравьиный альдегид (формальдегид)	метаналь

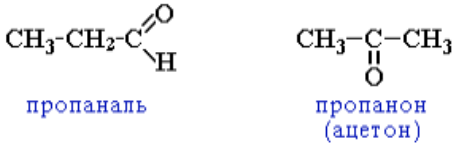
	уксусный альдегид	этаналь
	пропионовый альдегид	пропаналь
	масляный альдегид	бутаналь
	изомасляный альдегид	метилпропаль
	валериановый альдегид	пентаналь
	изовалериановый альдегид	3-метилбутаналь
	метилэтилуксусный альдегид	2-метилбутаналь
	триметилуксусный альдегид	2,2-диметилпропаналь

Для альдегидов характерна **структурная изомерия**.

Изомерия **альдегидов**:
- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4



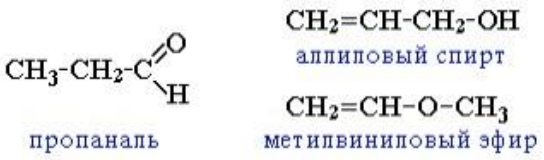
- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3



- с циклическими оксидами (с C_2)



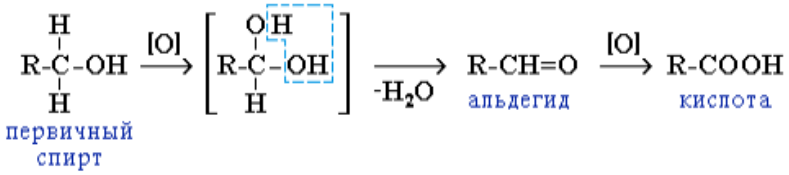
- с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3)



Получение альдегидов

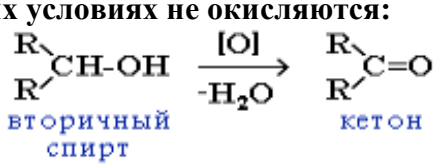
1) Окисление спиртов

Это общий способ получения альдегидов и кетонов. В промышленности в качестве окислителя используют кислород воздуха в присутствии катализаторов, в лабораторных условиях – оксид хрома (VI) или оксид меди (II) при нагревании. **Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.**



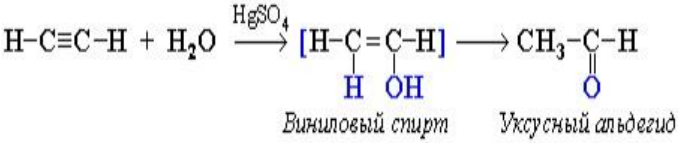
$$CH_3 - CH_2 - OH + CuO \xrightarrow{t} CH_3 - COH + Cu + H_2O$$

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:

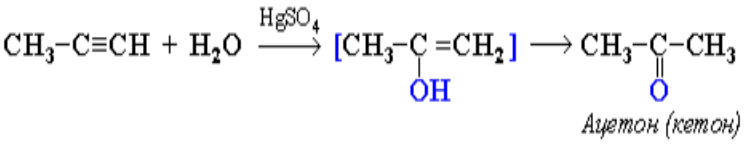


2) Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

Ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в кислотной среде в присутствии солей двухвалентной ртути. Поскольку присоединение протекает по правилу Марковникова, из ацетилена можно получить ацетальдегид (уксусный альдегид):



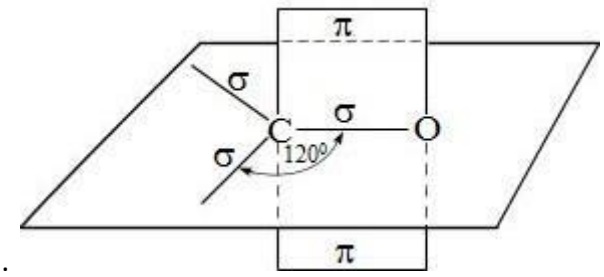
Из гомологов ацетилена получаются только кетоны:



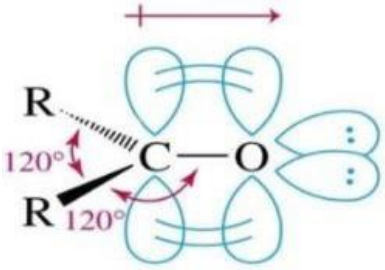
Строение карбонильной группы

Свойства альдегидов и кетонов определяются **строением карбонильной группы >C=O**.

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

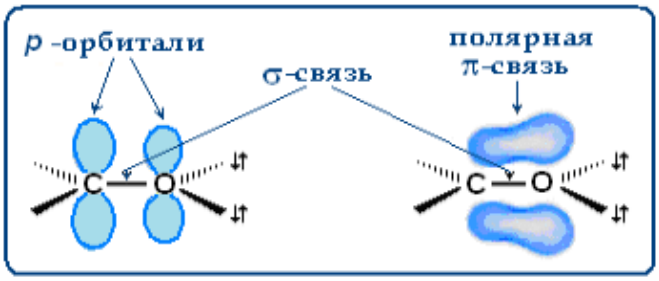


Одна из трех sp^2-орбиталей кислорода участвует в σ-связи С–О, две другие содержат неподеленные электронные пары.



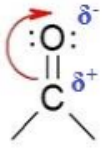
π-Связь С-О, образованная перекрыванием негибридизированной *p*-орбитали атома углерода и *p*-орбитали атома кислорода, располагается перпендикулярно этой плоскости и легко смещается к более электроотрицательному атому кислорода.





Атом углерода в карбонильной группе связан с атомом кислорода двойной связью С=О (одна σ-связь и одна π-связь).

Связь С=О сильно поляризована. Электроны кратной связи С=О, 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^+).



Таким образом, группа >C=O сильно поляризована, что обусловливает большую реакционную способность органических соединений, содержащих карбонильную группу.

Углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород электрофильными, в том числе H^+. Важнейшими реакциями альдегидов

являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

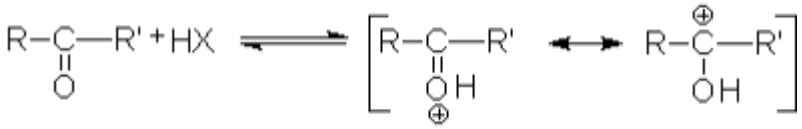
Альдегиды, как правило, более реакционноспособны, чем кетоны.

Физические свойства:

Метаналь - газ, альдегиды C_2–C_5 и кетоны C_3–C_4 - жидкости, высшие - твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

Химические свойства альдегидов:

Химическое поведение альдегидов определяется четырьмя факторами. Во-первых, положительный заряд карбонильного углерода обусловливает его восприимчивость к нуклеофильной атаке. При этом основность карбонильного кислородного атома создает возможность дополнительного увеличения положительного заряда на карбонильном углероде за счет протонирования первого кислотами



Благодаря этому карбонильный углерод может успешно атаковаться даже слабыми нуклеофилами. Подобная активация молекул карбонильных соединений реализуется в кислотном катализе реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.

Во-вторых, слабость связи в карбонильной группе обусловливает стехиометрический результат нуклеофильных реакций этих соединений: уходящей группой при нуклеофильной атаке является карбонильный атом кислорода, который сохраняет свою связь с карбонильным углеродным атомом.

В-третьих, электроноакцепторный характер карбонильной группы за счет –I и –M–эффектов обусловливает кислотность водородных атомов при соседних с ней углеродных атомов, что проявляется в способности последних отщеплять протон под действием сильных оснований



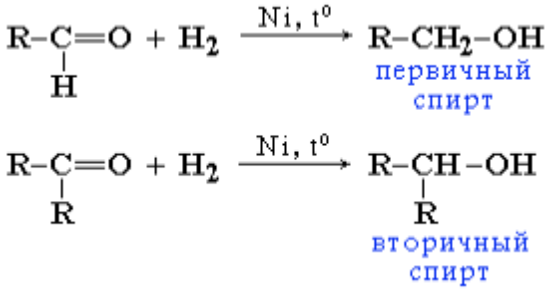
Можно видеть, что обоснованием кислотности водородных атомов при углеродном атоме является стабилизация образующегося карбаниона за счет –I и –M–эффектов карбонильной группы.

Подвижность атомов водорода при углеродном атоме является предпосылкой для замещения этих атомов другими заместителями или группами, что находит свое выражение в реакциях галогенирования и конденсации.

В-четвертых, промежуточная степень окисления карбонильных групп (+1 в альдегидах и +2 в кетонах) обусловливает их способность к реакциям окисления и восстановления.

Реакции присоединения.

Гидрирование. Присоединение водорода по кратной связи C=O происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий). Альдегиды образуют первичные спирты, кетоны – вторичные спирты:



Реакции окисления альдегидов

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:

$R–CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$

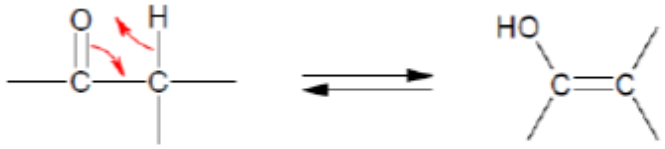
б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно-кирпичного осадка Cu_2O:

$R – CH = O + 2Cu(OH)_2 \rightarrow R - COOH + Cu_2O + 2H_2O$

Данные реакции являются ***качественными на альдегидную группу***.

Кето-енольная таутомерия

Альдегиды и кетоны являются изомерами виниловых спиртов (енолов) в которые они могут превращаться - кето-енольная таутомерия:

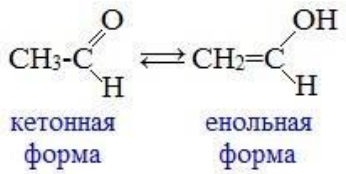


кето-форма *енольная форма*

Таутомерия (от греч. ταὐτόν – то же самое и μέρος – доля, часть), изомерия, при которой происходит быстрое обратимое самопроизвольное взаимопревращение структурных изомеров – **таутомеров**.

Таутомеры – структурные изомеры, которые находятся в быстром динамическим равновесии и не могут быть выделены в чистом виде.

При установившемся равновесии вещество содержит одновременно молекулы таутомеров в определенном соотношении. Процесс такого взаимопревращения таутомеров называется **таутомеризацией**.

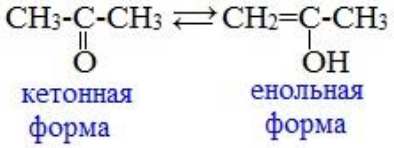


кетонная форма енольная форма

Таутомеры различаются положением атома водорода. Один из них представляет собой кетонную форму и имеет кетонную группу C=O, а другой – енольную («ен» означает наличие связи C=C, а «ол» указывает на присутствие группы –OH).

Для большинства соединений равновесие сильно сдвинуто в сторону кетонной формы, однако даже небольшое количество енола определяет поведение карбонильных соединений в некоторых реакциях.

Таутомерные формы ацетона



кетонная форма енольная форма

В случае ацетона в равновесии присутствуют лишь доли процента енольной формы. Енол, однако, может вступать в различные реакции, характерные для спиртов и алкенов.

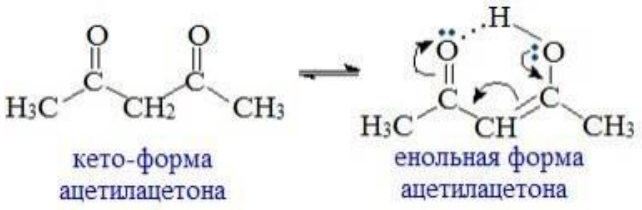
По мере расходования енола в какой-либо из таких реакций равновесие

кетон $\rightleftarrows$ енол

сдвигается вправо до тех пор, пока весь ацетон не прореагирует.

Процесс перехода кето-формы в енольную называют *енолизацией*.

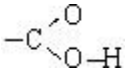
Содержание енольной формы в равновесной смеси зависит от строения альдегида или кетона. Если простые альдегиды и кетоны, например, ацетон или, циклогексанон, при обычных условиях содержат енола менее 0,1%, то содержание енольной формы ацетилацетона (пентандиона-2,4) около 80% — за счет стабилизации молекулы енола внутримолекулярной водородной связью:



Енолизация может катализироваться кислотами и основаниями.

2. Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты - органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп.

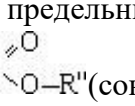
Карбоксильная группа  (сокращенно —COOH) - функциональная группа карбоновых кислот - состоит из карбонильной группы и связанной с ней гидроксильной группы.

По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты делятся на одноосновные, двухосновные и т.д.

Общая формула одноосновных карбоновых кислот R—COOH. Пример двухосновной кислоты - щавелевая кислота HOOC—COOH.

По типу радикала карбоновые кислоты делятся на предельные (например, уксусная кислота CH_3COOH), непредельные [например, акриловая кислота $CH_2{=}CH—COOH$, олеиновая $CH_3—(CH_2)_7—CH{=}CH—(CH_2)_7—COOH$] и ароматические (например, бензойная $C_6H_5—COOH$).

Изомеры и гомологи

Одноосновные предельные карбоновые кислоты R—COOH являются изомерами сложных эфиров  (сокращенно R'—COOR") с тем же числом атомов углерода. Общая формула и тех, и других $C_nH_{2n}O_2$.

Алгоритм составления названий карбоновых кислот

1. Найдите главную углеродную цепь - это самая длинная цепь атомов углерода, включающая атом углерода карбоксильной группы.
2. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи, начиная с атома углерода карбоксильной группы.
3. Назовите соединение по алгоритму для углеводородов.
4. В конце названия допишите суффикс "-ов", окончание "-ая" и слово "кислота".

Гомологический ряд

Формула	Тривиальное название	ИЮПАК
HCOOH	муравьиная	метановая
CH_3-COOH	уксусная	этановая
CH_3-CH_2-COOH	пропионовая	пропановая
CH_3-CH_2-CH_2-COOH	масляная	бутановая
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH	валерьяновая	пентановая

Получение карбоновых кислот

1. **Окисление альдегидов:**

   а) В промышленности: $2RCHO + O_2 \xrightarrow{t,\ к.} 2RCOOH$

   б) Лабораторные окислители: Ag_2O, $Cu(OH)_2$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.

2. **Окисление спиртов:** $RCH_2OH + O_2 \xrightarrow{t,Cu} RCOOH + H_2O$
3. **Окисление углеводородов:** $2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{P,\ t,\ к.} 4CH_3COOH + 2H_2O$
4. **Из солей (лабораторный способ):**

$$CH_3COONa_{кр.} + H_2SO_{4\ конц.} \xrightarrow{t} CH_3COOH\uparrow + NaHSO_4$$

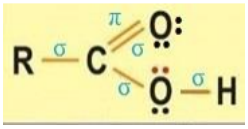
Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа (карбоксил, карбоксигруппа) –COOH состоит из двух функциональных групп – **карбоксильной группы (карбонила)** >C=O и **гидроксильной группы (гидроксила)** -OH, взаимно влияющих друг на друга.



В карбоксильной группе все связи полярны. Атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации. Он образует три σ-связи: две с атомами кислорода и одну с атомом водорода в муравьиной кислоте или углерода в молекулах других карбоновых кислот. σ-Связи располагаются в одной плоскости, угол между ними близок к 120^0C.

С атомом кислорода карбонильной группы атом углерода образует еще одну связь. Негибридизованные *p*-орбитали атома углерода и карбонильного атома кислорода перекрываются с образованием π-связи.

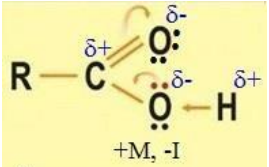


В карбонильной группе электронная плотность смещена к атому кислорода в силу его высокой электроотрицательности. Вследствие этого на карбонильном атоме углерода возникает частичный положительный заряд.

Атом углерода стремится компенсировать положительный заряд и притягивает к себе неподеленную пару электронов атома кислорода гидроксильной группы.

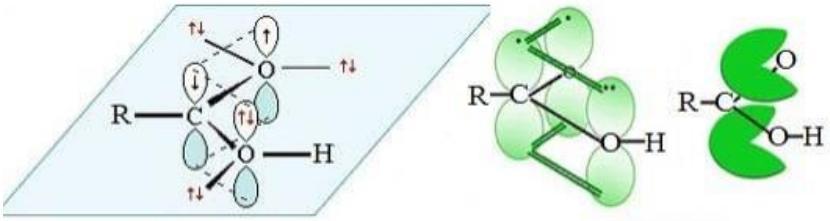
В свою очередь, атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность по связи O-H от атома водорода гидроксогруппы.

Вследствие этого связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе становится более полярной и атом водорода приобретает повышенную подвижность, что существенно упрощает его отрыв в виде **протона (H^+)**.



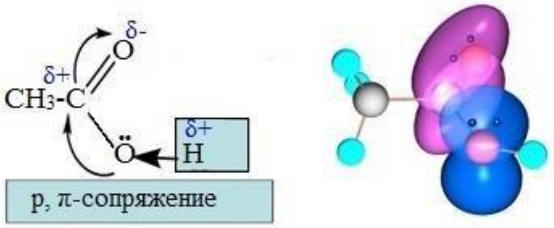
Распределение электронной плотности

Неподеленная электронная пара атома кислорода гидроксильной группы вовлекается в сопряжение с π-связью карбонильной группы. В результате возникает *p,π*-сопряженная система. Взаимное влияние карбоксильной и гидроксильной групп передается по системе сопряжения sp^2-атомов O-C-O.



Атомно-орбитальная модель p, π-сопряжение

Карбоксильная группа представляет собой **плоскую p,π-сопряженную систему** за счет взаимодействия p-электронов атома кислорода гидроксильной группы с электронами π-связи карбонильной группы.



p-Орбиталь атома кислорода гидроксильной группы, содержащая неподеленную пару электронов, сопряжена с π-орбиталью карбонильной C=O- группы.

В результате взаимного влияния атомов в карбоксильной группе связь C=O более прочная, чем в карбонильной группе альдегидов, а связь O-H менее прочная, чем в спиртах.

Физические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот в значительной степени обусловлены наличием между молекулами прочных водородных связей (более прочных, чем между молекулами спиртов). Поэтому температуры кипения и растворимость в воде у кислот больше, чем у соответствующих спиртов.

Химические свойства кислот

Упрочнение π-связи в карбонильной группе приводит к тому, что реакции присоединения для карбоновых кислот нехарактерны.

1. Горение:

$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

2. Кислотные свойства.

Из-за высокой полярности связи O-H карбоновые кислоты в водном растворе заметно диссоциируют (точнее, обратимо с ней реагируют):

$HCOOH \rightleftarrows HCOO^- + H^+$ (точнее $HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+$)

Все карбоновые кислоты - слабые электролиты. С увеличением числа атомов углерода сила кислот убывает (из-за снижения полярности связи O-H); напротив, введение атомов галогена в углеводородный радикал приводит к возрастанию силы кислоты. Так, в ряду

$HCOOH \rightarrow CH_3COOH \rightarrow C_2H_5COOH$

сила кислот снижается, а в ряду возрастает:

CH_3COOH уксусная кислота	→	$CH_2ClCOOH$ монохлоруксусная кислота	→	$CHCl_2COOH$ дихлоруксусная кислота	→	CCl_3COOH трихлоруксусная кислота

Карбоновые кислоты проявляют все свойства, присущие слабым кислотам:

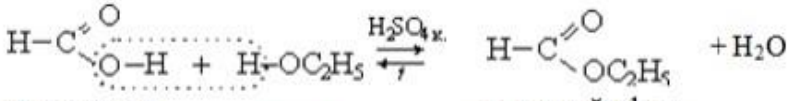
$Mg + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$

$CaO + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$

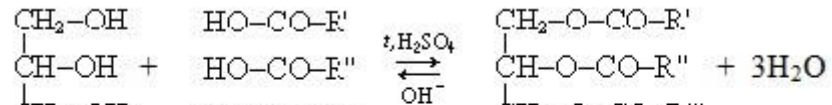
$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$K_2CO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COOK + H_2O + CO_2\uparrow$

3. Этерификация (реакция карбоновых кислот со спиртами, приводящая к образованию сложного эфира):



В реакцию этерификации могут вступать и многоатомные спирты, например, глицерин. Сложные эфиры, образованные глицерином и высшими карбоновыми кислотами (жирными кислотами) - это жиры.



Жиры представляют собой смеси триглицеридов. Предельные жирные кислоты (пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$) образуют твердые жиры животного происхождения, а непредельные (олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ и др.) - жидкие жиры (масла) растительного происхождения.

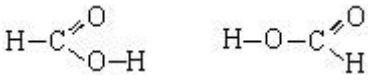
4. Замещение в углеводородном радикале:

$CH_3—CH_2—COOH + Cl_2 \xrightarrow{P\ (красн.)} CH_3—CHCl—COOH + HCl$

пропионовая кислота — α-хлорпропионовая кислота

5. Замещение протекает в α-положение.

Особенность муравьиной кислоты HCOOH состоит в том, что это вещество - двуфункциональное соединение, оно одновременно является и карбоновой кислотой, и альдегидом:



6. Поэтому муравьиная кислота кроме всего прочего реагирует и с аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала; качественная реакция):

$HCOOH + Ag_2O$ (аммиачный раствор) $\xrightarrow{t}$ $CO_2 + H_2O + 2Ag$

Контрольные вопросы:

1. Какие соединения относятся к карбонильным?
2. В чем заключается сущность кето-енольной таутомерии?
3. Область применения карбоновых кислот.

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.