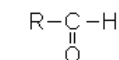


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

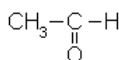
Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа >C=O , называют **карбонильными соединениями** или **оксосоединениями**. Они делятся на две родственные группы – **альдегиды** и **кетоны**. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомами водорода или с *одним углеводородным радикалом*:



Альдегиды



Формальдегид
(муравьиный альдегид)

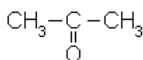


Ацетальдегид
(уксусный альдегид)

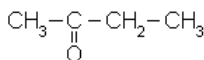
а в молекулах кетонов – с *двумя углеводородными радикалами*:



Кетоны



Ацетон
(диметилкетон)



Метилэтилкетон

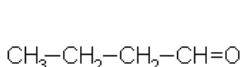
Углеводородные радикалы могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными), алициклическими и ароматическими.

Мы рассмотрим только алифатические карбонильные соединения.

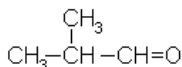
АЛЬДЕГИДЫ

Изомерия. Номенклатура

Общая формула предельных альдегидов $C_nH_{2n}O$ или $C_nH_{2n+1}-CHO$. Изомерия альдегидов связана только со строением углеродного скелета и с положением карбонильной группы, например:

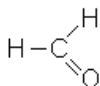


Бутаналь

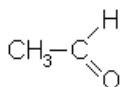


2-Метилпропаналь

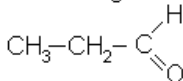
Альдегиды называют или по кислотам, в которые они переходят при окислении (с тем же числом углеродных атомов) или по предельным углеводородам с добавлением окончания **-аль** (систематическая номенклатура). Примеры:



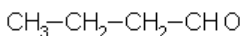
Муравьиный альдегид,
(формальдегид), метаналь



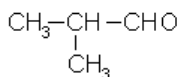
Уксусный альдегид, этаналь



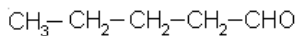
Пропионовый альдегид, пропаналь



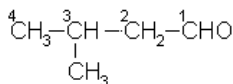
Масляный альдегид, бутаналь



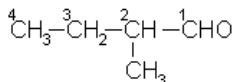
Изомасляный альдегид,
метилпропаналь



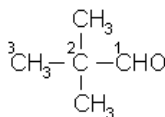
Валериановый альдегид, пентаналь



Изовалериановый альдегид,
3-метилбутаналь



Метилэтилуксусный альдегид,
2-метилбутаналь

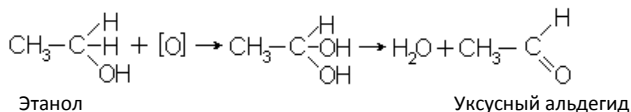


Триметилуксусный альдегид,
2,2-диметилпропаналь

Способы получения

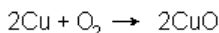
1. **Окисление первичных спиртов** – важнейший способ получения альдегидов:

а) окисление спирта дихроматом калия применяется преимущественно в лабораторных условиях:



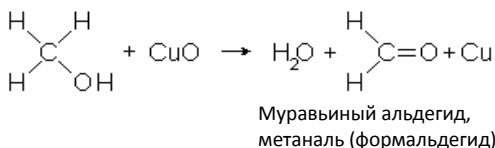
б) окисление спирта кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов.

В качестве катализатора в промышленности используется мелко раздробленная медь. При нагревании медь окисляется кислородом воздуха в окись меди:



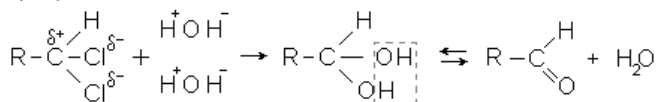
Через систему пропускают пары метилового спирта, смешанные с воздухом.

Метиловый спирт окисляется окисью меди, а образующаяся металлическая медь вновь окисляется кислородом воздуха. Таким образом, эти реакции повторяются неограниченное число раз.

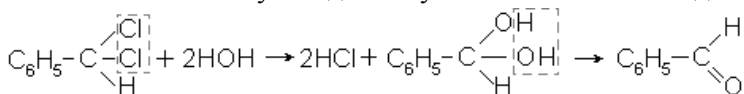


Реакция окисления метилового спирта окисью меди является экзотермической, поэтому нагревание нужно только в начале реакции. Этот способ лежит в основе технического получения некоторых альдегидов.

2. **Из дигалогенопроизводных**, имеющих оба галогена у одного и того же первичного атома углерода, альдегиды получают в результате реакции нуклеофильного замещения галогенов на гидроксилы:



Этот способ используется для получения бензойного альдегида:

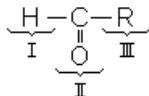


Физические свойства

Карбонильные соединения не образуют водородных связей, поскольку в их молекулах нет атомов водорода с положительным зарядом. По этой причине температура кипения альдегидов значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Низшие альдегиды – легкокипящие жидкости (формальдегид – газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

Химические свойства

Альдегиды вступают в очень большое число реакций, представляя собой одну из наиболее реакционноспособных групп соединений. Для удобства рассмотрения реакций альдегидов их можно разделить на группы в соответствии с теми атомами и группами атомов, которые присутствуют в молекуле альдегида:



I – атом водорода альдегидной группы, находящийся в непосредственном соседстве с карбонилем и потому обуславливающий легкую способность окисляться;

II – карбонильная группа, которая обуславливает большой ряд реакций присоединения к карбонилу и замещения атома кислорода карбонила;

III – радикал, который может участвовать в ряде реакций, свойственных остаткам углеводов.

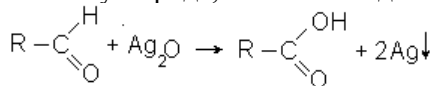
Таким образом, для альдегидов характерны **реакции окисления, присоединения, полимеризации и поликонденсации.**

I. Реакции окисления

Альдегиды очень легко окисляются. Особенно характерно для альдегидов то, что такие слабые окислители, как некоторые окиси и гидроокиси тяжелых металлов, которые не действуют на ряд других органических соединений, легко окисляют альдегиды с выделением свободных металлов или их закисей (“альдегидные реакции”).

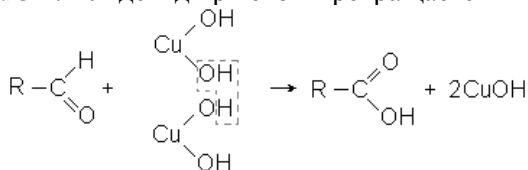
1. Окисление окисью серебра (реакция “серебряного зеркала”).

Если к прозрачному бесцветному аммиачному раствору окиси серебра* прибавить раствор альдегида и нагреть жидкость, то на стенках пробирки при достаточной чистоте их образуется налёт металлического серебра в виде зеркала; если же стенки пробирки недостаточно чисты, то металлическое серебро выделяется в виде светло-серого осадка. Альдегид при этом окисляется в кислоту с тем же числом атомов углерода, что и в исходном альдегиде:

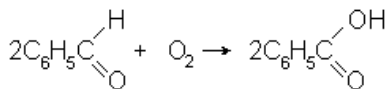


2. Окисление гидроокисью меди

Если к жидкости со светло-голубым осадком гидроокиси меди (II) прибавить раствор, содержащий альдегид, и нагреть смесь, то вместо голубого осадка появляется желтый осадок гидроокиси меди (I) CuOH. Альдегид при этом превращается в кислоту:

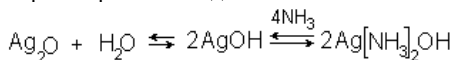


3. **Кислородом воздуха** окисляются некоторые наиболее легко окисляющиеся альдегиды, к которым относятся ароматические альдегиды, как, например, бензальдегид:



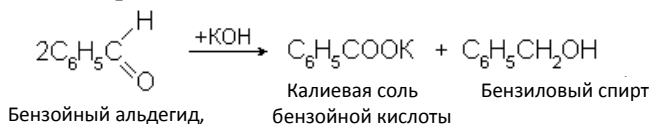
Бензойная кислота

*Аммиак образует с ионом серебра комплексное соединение, что приводит к образованию хорошо растворимого соединения:

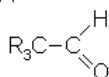


4. **Реакция Канницаро или реакция дисмутации** является реакцией окисления – восстановления, при которой из двух молекул альдегида одна окисляется в кислоту, а другая при этом восстанавливается в спирт. Эта реакция, свойственная преимущественно ароматическим альдегидам, была открыта в 1853 г. итальянским ученым Канницаро, который установил, что в присутствии

концентрированного раствора щелочи (например, 60%-го раствора KOH) бензальдегид превращается в соль бензойной кислоты и бензиловый спирт:

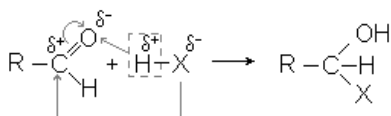


Из алифатических альдегидов в реакцию Канницаро вступают формальдегид и альдегиды, содержащие альдегидную группу у четвертичного атома углерода:



II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

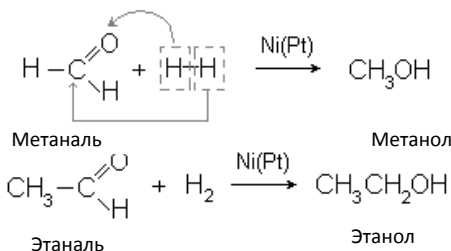
Реакции присоединения к карбонилу альдегидов



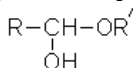
ному атому углерода карбонила

частицы (например, аниона OH^-). Поэтому многие реакции этой группы относятся к реакциям нуклеофильного присоединения.

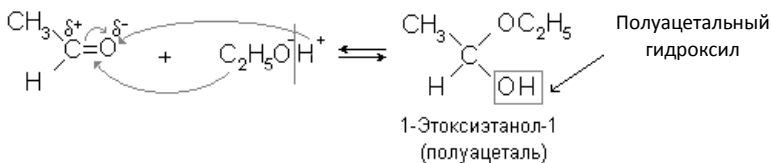
1. **Гидрирование (восстановление)** с образованием первичных спиртов RCH_2OH :



2. **Присоединение спиртов с образованием полуацеталей:**

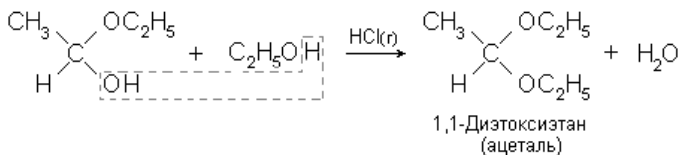


При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются полуацетали:

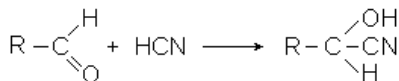


Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционно-способна.

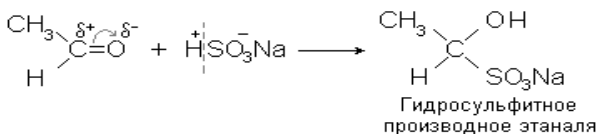
В присутствии катализатора – хлороводорода HCl при избытке спирта образуются ацетали RCH(OR')_2 :



3. **Присоединение синильной кислоты** к альдегидам дает оксинитрилы или циангидрины, происходит нуклеофильное присоединение:



4. **Присоединение гидросульфита натрия NaHSO_3** с образованием гидросульфитных производных альдегидов:



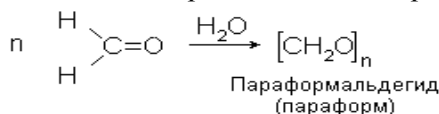
Этой реакцией часто пользуются для выделения альдегидов из смесей или с целью их очистки.

III. Реакции полимеризации (характерны для низших альдегидов)

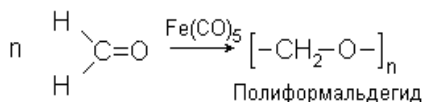
Полимеризацией называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счёт разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера).

1. Линейная полимеризация

При испарении или длительном стоянии раствора формальдегида происходит образование полимера с $n = 8-100$ – параформальдегида:

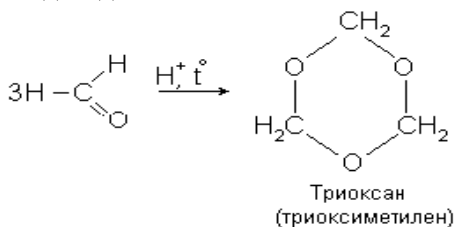


Полимеризация безводного формальдегида в присутствии катализатора – пентакарбоната железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – приводит к образованию высокомолекулярного соединения с $n = 8 \div 100$ – полиформальдегида (полиоксиметилен, полиметиленоксид):

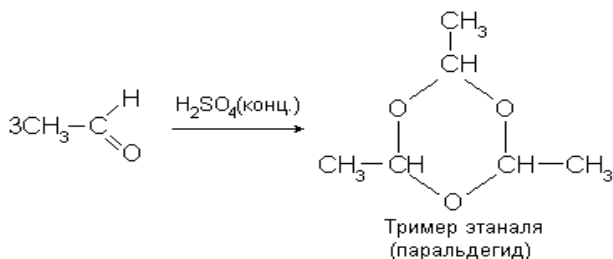


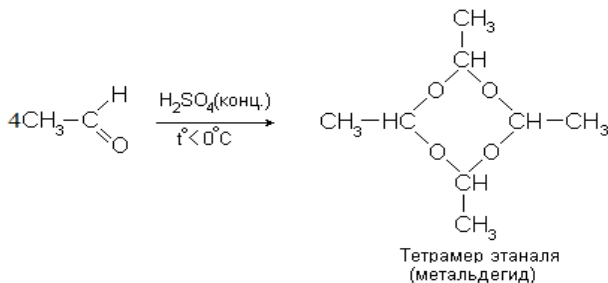
2. Циклическая полимеризация (тримеризация, тетрамеризация)

Тример метаналь получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:



Уксусный альдегид образует циклические тример и тетрамер:

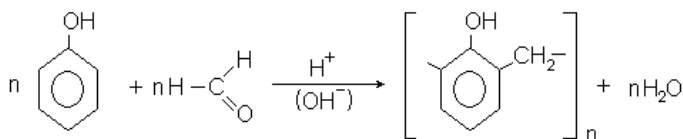




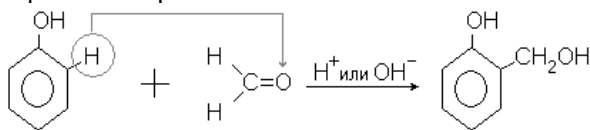
IV. Реакции поликонденсации

Реакции поликонденсации – это процессы образования высокомолекулярных веществ, в ходе которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных продуктов, как H_2O , HCl , NH_3 и т. д.

В кислой или щелочной среде при нагревании формальдегид образует с фенолом высокомолекулярные продукты – фенолоформальдегидные смолы различного строения:

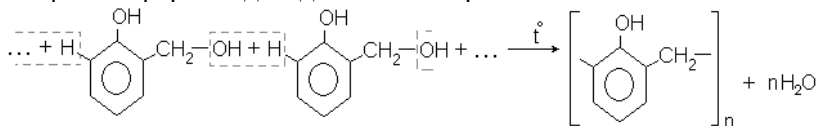


Вначале в присутствии катализатора происходит взаимодействие между молекулой формальдегида и молекулой фенола с образованием фенолоспирта:



o-Гидроксиметилфенол

При нагревании фенолоспирты конденсируются с образованием фенолоформальдегидных полимеров:



Фенолоформальдегидные смолы используются для получения пластических масс (фенопластов).

Применение важнейших альдегидов

Схема применения важнейших альдегидов представлена на рис. 3.

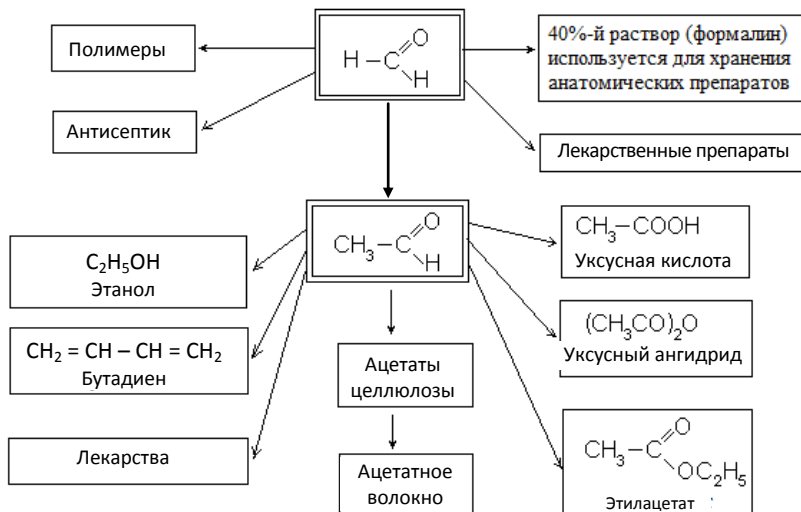
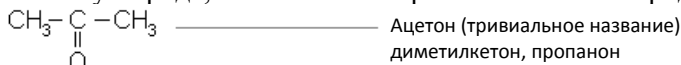


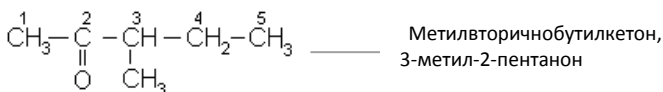
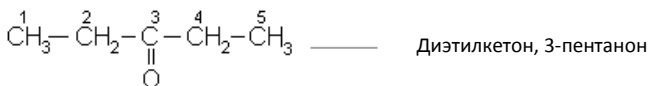
Рис. 3. Применение важнейших альдегидов

КЕТОНЫ

Общая формула предельных кетонов $C_nH_{2n}O$ или $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$.

Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре: к названию предельного углеводорода добавляется окончание **-ОН** и указывается номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом:





Физические свойства

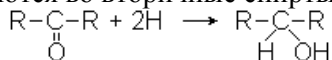
Простейший кетон – ацетон – жидкость. Последующие представители также являются жидкостями. Высшие алифатические, а также ароматические кетоны – твердые вещества. Простейшие кетоны смешиваются с водой. Все кетоны хорошо растворимы в спирте и эфире. Простейшие кетоны обладают характерным запахом; средние гомологи имеют приятный запах, напоминающий запах мяты. Температура кипения возрастает по мере увеличения молекулярного веса.

Химические свойства

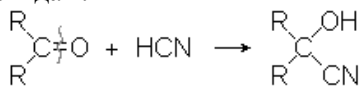
Кетоны, как и альдегиды отличаются большой реакционной способностью. Большинство их реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы. В то же время кетоны не имеют характерного для альдегидов водородного атома, связанного с карбонилом, и поэтому не дают целого ряда окислительных реакций, очень характерных для альдегидов. В общем кетоны представляют собой вещества менее реакционноспособные, чем альдегиды.

I. Реакции присоединения к карбонилу

1. *Присоединение водорода к кетонам (гидрирование)* происходит в тех же условиях, что и восстановление альдегидов. Кетоны восстанавливаются во вторичные спирты:

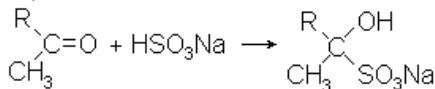


2. *Присоединение сильной кислоты* аналогично присоединению к альдегидам:



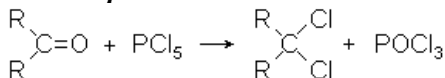
Оксинитрил или циангидрин

3. **Присоединение гидросульфита натрия** к кетонам происходит по реакции:

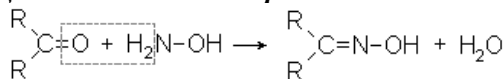


II. Реакции замещения кислорода карбонильной группы кетона

1. **Замещение кислорода галогенами:**



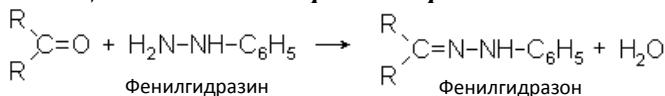
2. **Замещение остатком гидросиламина:**



Оксим

Оксимы, производные кетонов, называются **кетоксимами** в отличие от альдоксимов – производных альдегидов. Оксимы широко применяются в аналитической химии для открытия Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} .

3. **Замещение остатком фенилгидразина:**



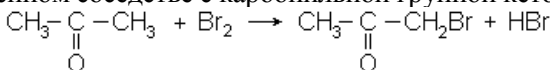
Фенилгидразин

Фенилгидразон

Кетоксимы и фенилгидразоны кетонов имеют большое значение для открытия, выделения и очистки кетонов.

III. Реакции, обусловленные превращениями в радикалах кетонов

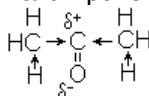
Атомы водорода в радикалах кетонов способны замещаться, например, атомами галогенов. Прежде всего, в реакцию замещения вступают атомы, связанные с атомами углерода, который находится в непосредственном соседстве с карбонильной группой кетонов:



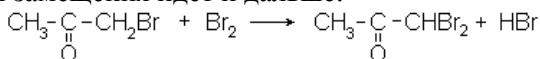
Ацетон

Бромацетон

Это объясняется сдвигом электронов в сторону атома кислорода:



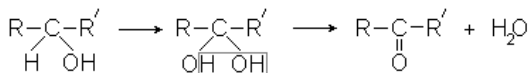
Реакция замещения идет и дальше:



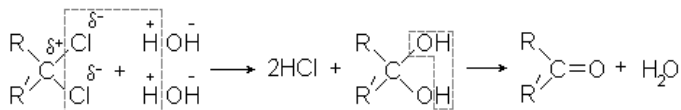
Способы получения

Кетоны можно получить способами, аналогичными тем, которыми получают альдегиды.

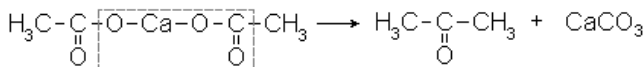
1. Окисление вторичных спиртов:



2. **Получение из дигалогенпроизводных**, у которых оба атома галогена находятся у одного и того же вторичного атома углерода:



3. **Получение из кальциевых солей карбоновых кислот** путем сухой перегонки. Из ацетата кальция получается ацетон:



Для получения смешанных кетонов (с разными радикалами) берут соли соответствующих кислот, содержащих нужные радикалы.

4. **При сухой перегонке дерева** получают некоторые кетоны, например ацетон и метилэтилкетон.

5. **Ароматические кетоны удобно получать реакцией Фриделя-Крафтса**, действуя на хлорангидрид жирной (а) или ароматической (б) кислоты, ароматическим углеводородом в присутствии хлорида алюминия:

