

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

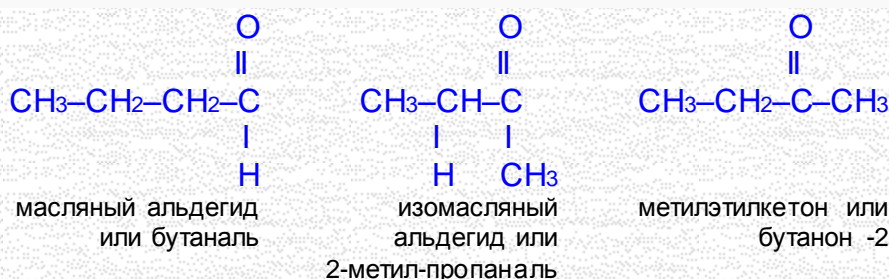
Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу  $>C=O$ , называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

### АЛЬДЕГИДЫ

Альдегидами называются органические соединения, содержащие карбонильную группу, в которой атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода, то есть общая формула альдегидов  $R-C(=O)H$ . Исключение составляет муравьиный альдегид  $H-C(=O)H$ , в котором, как видно,  $R=H$ .

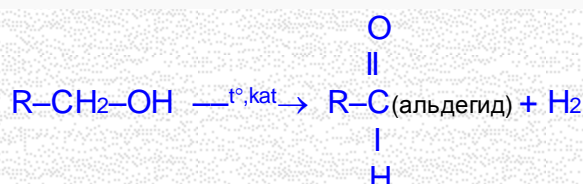
### Изомерия

Для альдегидов характерна изомерия углеводородного радикала, который может иметь как нормальную (неразветвленную) цепь, так и разветвленную, а также межклассовая изомерия с кетонами. Например,

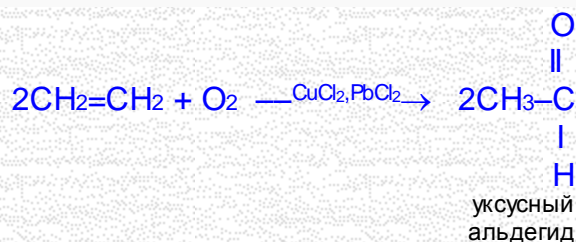


### Получение

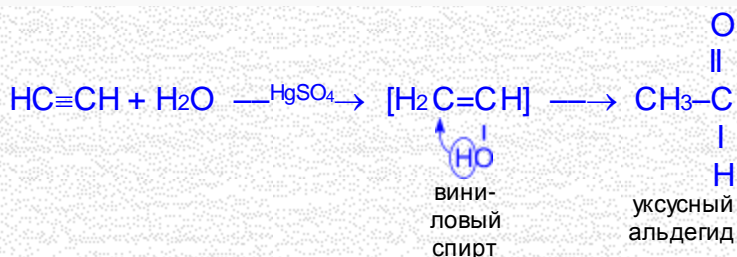
1. Наиболее часто применяющимися способами получения альдегидов являются окисление и каталитическое дегидрирование первичных спиртов.
  - a) Окисление первичных спиртов.  
Как видно, при дальнейшем окислении образуются кислоты. Эти реакции приводились уже при рассмотрении химических свойств спиртов.
  - b) Дегидрирование первичных спиртов. Реакцию проводят, пропуская пары спирта над нагретым до 200-300°C катализатором, в качестве которого используются медь, никель, кобальт и др.



2. Разработан метод получения уксусного альдегида окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия.

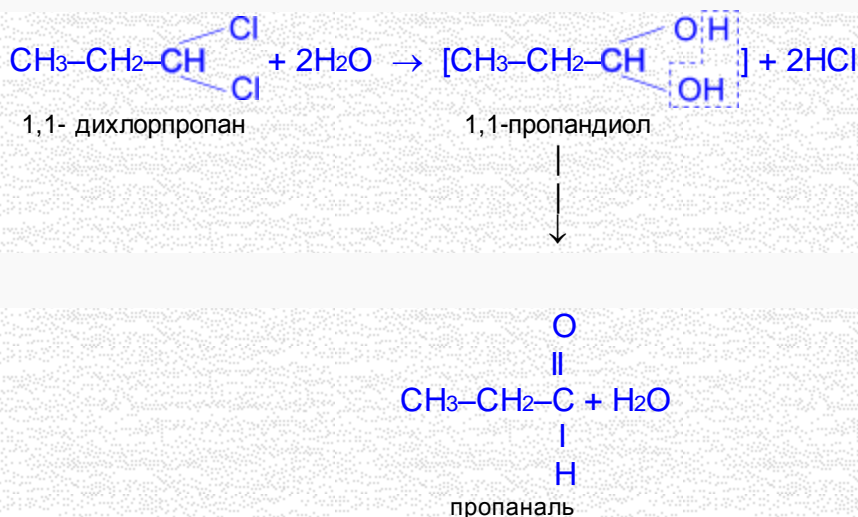


3. Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена по реакции Кучерова.



Подробно реакция Кучерова уже рассматривалась при изучении химических свойств ацетиленовых углеводородов.

4. Альдегиды получают гидролизом дигалогенопроизводных углеводородов, однако только тех, у которых оба атома галогена расположены у одного из концевых атомов углерода.



При действии воды на дигалогеналкил в щелочной или кислой среде реакция его гидролиза проходит стадию образования двухатомного спирта, содержащего две гидроксильные группы у одного атома углерода.

Такие спирты вследствие своей неустойчивости в момент образования теряют воду и образуют альдегиды.

### Физические свойства

Простейший альдегид – муравьиный – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды – жидкости, хорошо растворимые в воде. Альдегиды обладают удушливым запахом, который при многократном разведении становится приятным, напоминая запах плодов. Альдегиды кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это связано с отсутствием в альдегидах водородных связей. В то же время температура кипения альдегидов выше, чем у соответствующих по молекулярной массе углеводородов, что связано с высокой полярностью альдегидов.

Физические свойства некоторых альдегидов представлены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых альдегидов

Название	Формула	t° кип., °C	t° пл., °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Муравьиный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815 (при 20°C)
Уксусный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-123,5	21,0	0,780
Пропионовый альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-102,0	48,8	0,807
Масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-99,0	75,7	0,817
Изомасляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	-65,9	64,0	0,794

### Химические свойства

Альдегиды характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации и образует три σ-связи (одна из них – связь C–O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

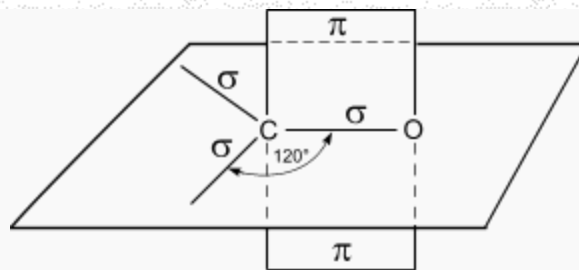


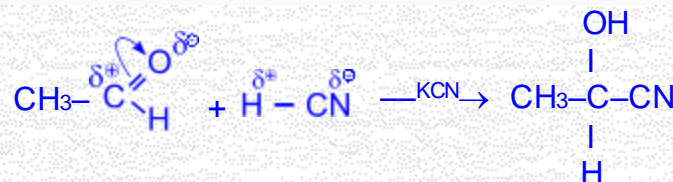
Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. это сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей, последняя из которых образована р- 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:  $>\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O}$ .

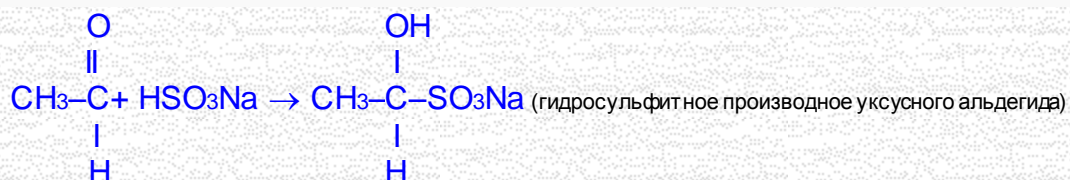
Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

1. Одной из типичных реакций нуклеофильного присоединения альдегидов является **присоединение синильной (циановодородной) кислоты**, приводящее к образованию  $\alpha$ - оксинитрилов.



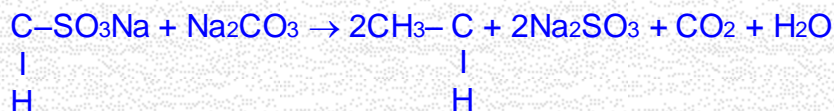
Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения  $\alpha$ - оксикислот.

2. **Присоединение гидросульфита натрия** дает кристаллические вещества, обычно называемые гидросульфитными производными альдегидов.



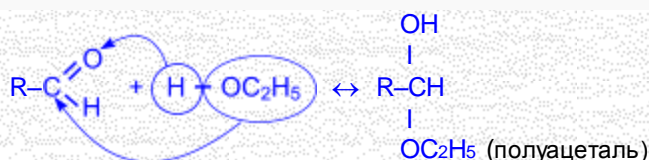
Упомянутые производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид.



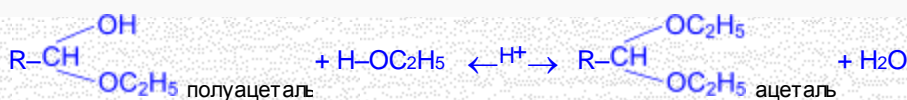


Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

3. **Присоединение спиртов** к альдегидам приводит к образованию полуацеталей – соединений, в которых атом углерода связан и с гидроксильной ( $-\text{OH}$ ), и с алкоксильной ( $-\text{OR}$ ) группами.

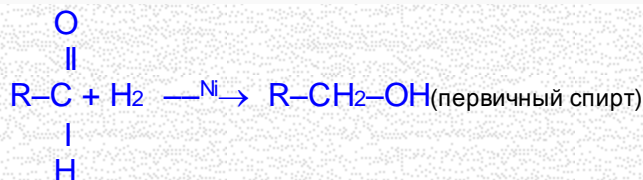


При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами (реакция напоминает синтез простых эфиров из спиртов).



В отличие от простых эфиров ацетали гидролизуются под действием кислот с образованием спирта и альдегида.

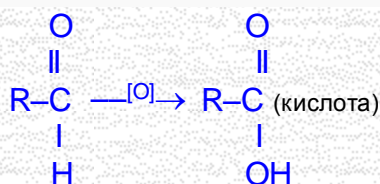
4. **Присоединение водорода** к альдегидам осуществляется в присутствии катализаторов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pd}$  и др.) и приводит к образованию первичных спиртов.



Все чаще в качестве восстанавливающего агента применяют алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$  и борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ .

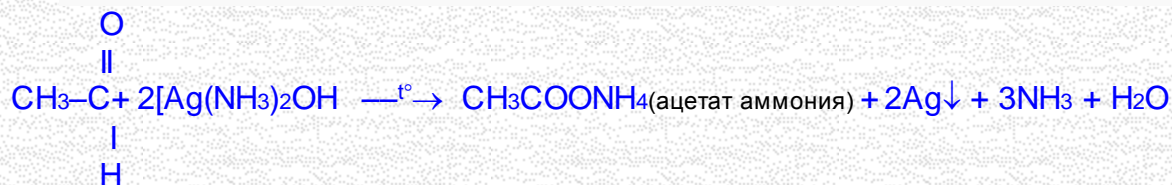
Помимо реакций присоединения по карбонильной группе для альдегидов характерны также реакции окисления.

5. **Окисление.** Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты.

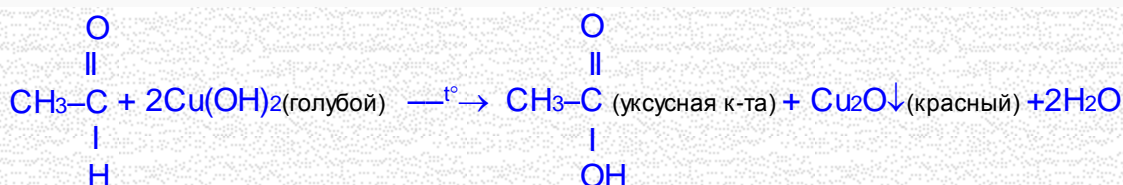




- a) аммиачный раствор оксида серебра  $[Ag(NH_3)_2]OH$  при нагревании с альдегидами окисляет альдегид до кислоты (в виде ее аммониевой соли) с образованием свободного металлического серебра. Восстановленное серебро ложится тонким слоем на стенки химического сосуда, в котором осуществляется реакция, и получается серебряное зеркало. Эта реакция, получившая поэтому название "серебряного зеркала", служит качественной реакцией на альдегиды.

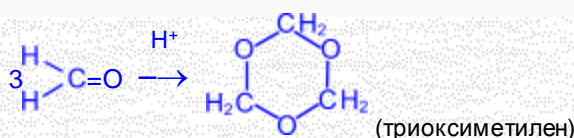


- b) еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II).

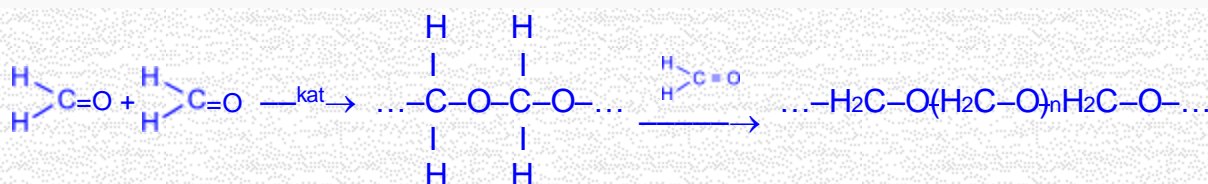


При нагревании голубого гидроксида меди (II) с раствором уксусного альдегида выпадает красный осадок оксида меди (I). При этом уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а медь со степенью окисления +2 восстанавливается до меди со степенью окисления +1. Муравьиный альдегид (формальдегид) занимает особое место в ряду альдегидов. В связи с отсутствием у муравьиного альдегида радикала, ему присущи некоторые специфические свойства. Окисление формальдегида, например, осуществляется до двуокиси углерода  $CO_2$ .

Формальдегид легко полимеризуется с образованием циклических и линейных полимеров. Так, в кислой среде он образует циклический тример – триоксиметилен.



Сухой газообразный формальдегид в присутствии катализаторов образует высокомолекулярный полиформальдегид. Полимеризация формальдегида напоминает полимеризацию алкенов.



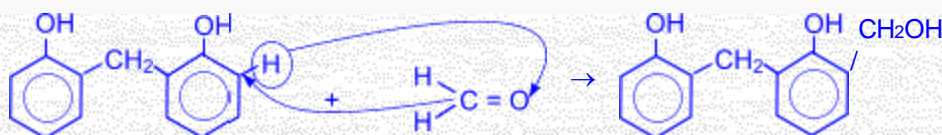
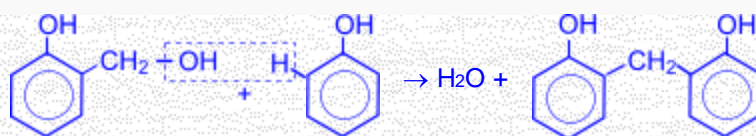
В водных растворах формальдегид образует полимер, называемый параформом.



Особое практическое значение имеет реакция поликонденсации формальдегида с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол. При действии щелочных или кислых катализаторов на смесь фенола и формальдегида конденсация идет в орто- и пара- положениях.

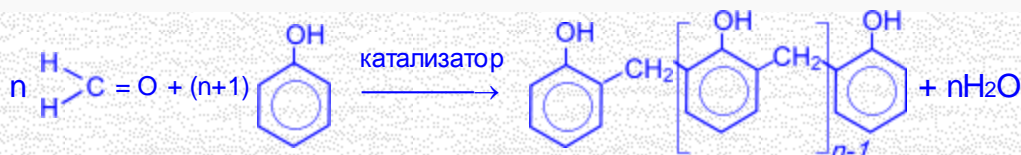


Рост молекулы за счет конденсации фенола с формальдегидом осуществляется при нормальной температуре в линейном направлении.



и т. д.

Суммарно реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом можно изобразить следующим образом:



Фенолформальдегидные смолы – первенцы промышленных синтетических смол, их производство под названием "бакелит" впервые начато в 1909 году. Фенолформальдегидные смолы используются в производстве различных пластмасс. В сочетании с различными наполнителями такие пластмассы называются фенопластами. Кроме того, фенолформальдегидные смолы применяются при изготовлении различных клеев и лаков, термоизоляционных материалов, древесных пластиков, литейных форм и др.

## Применение

Уже много упомянуто о применении формальдегида. Кроме того, он используется для получения карбамидных смол при взаимодействии с мочевиной, на основе которых производятся пластмассы, необходимые для нужд электротехники. Растворы формальдегида (формалин) используются в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов, а также в производстве некоторых лекарственных препаратов.

Уксусный альдегид является исходным сырьем для получения в промышленном масштабе уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, этилацетата и других ценных продуктов, а при конденсации с аминами и фенолами – различных синтетических смол.

## КЕТОНЫ

Кетонами называются соединения, в молекуле которых карбонильная группа

связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов  $R-C(=O)-R'$ , где R может совпадать с R'.

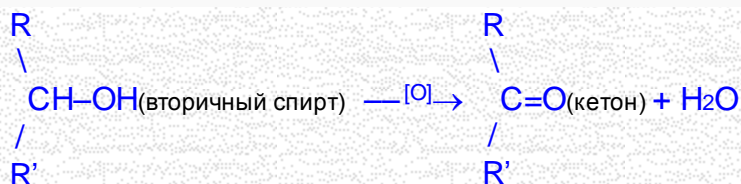
## Изомерия

Для кетонов характерна изомерия углеводородных радикалов, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами.

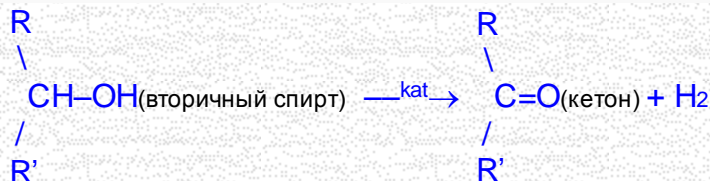
## Получение

Почти все способы получения, приведенные ранее для альдегидов (см. "[Альдегиды. Получение](#)"), применимы и для кетонов.

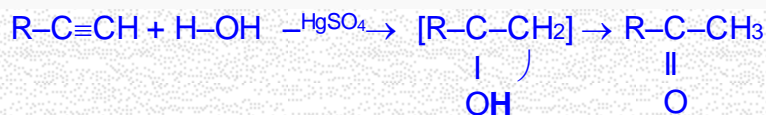
### 1. Окисление вторичных спиртов.



### 2. Дегидрирование вторичных спиртов.

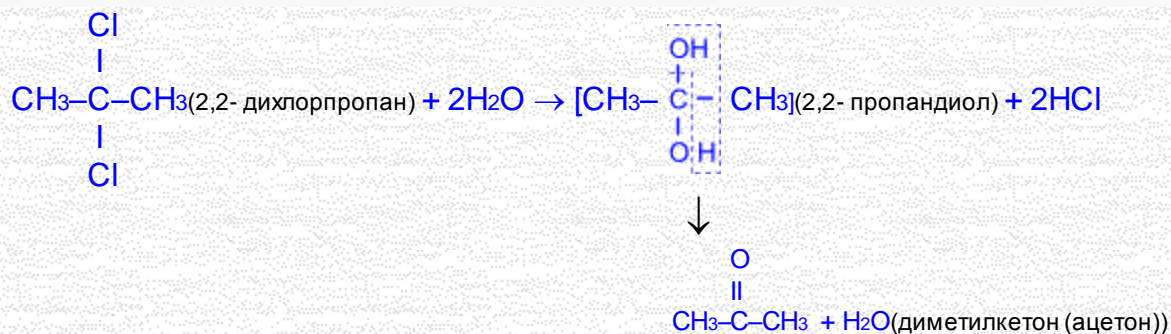


### 3. Гидратация гомологов ацетилена (реакция Кучерова).

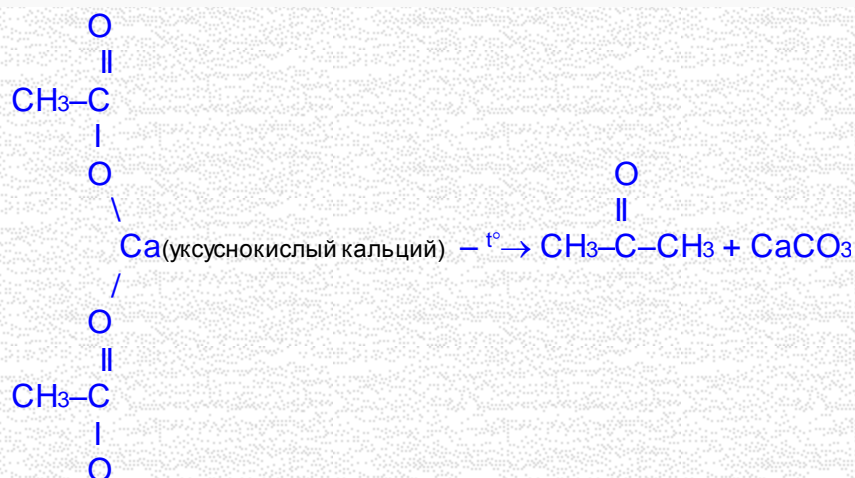




4. **Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов**, содержащих оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов.



5. Кетоны получают, кроме того, пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот при их нагревании.



### Физические свойства

Низшие кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. В основном, кетоны обладают приятным запахом, напоминающим запах цветов. Как и альдегиды, кетоны кипят при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, однако выше, чем углеводороды. Физические свойства некоторых кетонов представлены в таблице.

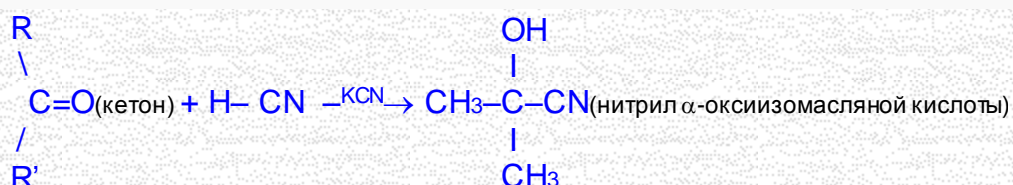
Таблица. Физические свойства некоторых кетонов

Название	Формула	t°пл., °C	t°кип., °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Ацетон (диметилкетон)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	-95,35	56,2	0,790
Метилэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-86,4	79,6	0,805
Метилпропилкетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-77,8	101,7	0,809
Диэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-42,0	102,7	0,816

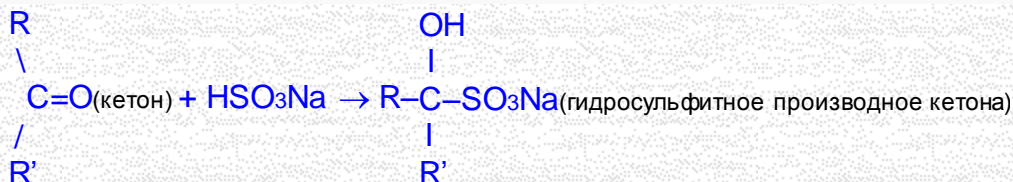
## Химические свойства

Как и альдегиды, кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Химическая активность альдегидов и кетонов тем выше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Радикалы, увеличивающие этот положительный заряд, резко повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а радикалы, уменьшающие положительный заряд, оказывают противоположное действие. В кетонах две алкильные группы являются электронодонорными, откуда становится понятным, почему кетоны менее активны в реакциях нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами. Примеры реакций этого типа для альдегидов подробно рассмотрены ранее (см. "[Альдегиды. Химические свойства](#)"), поэтому, приводя некоторые примеры реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе кетонов, уделим внимание лишь отличиям их химических свойств от альдегидов.

### 1. Присоединение синильной кислоты.



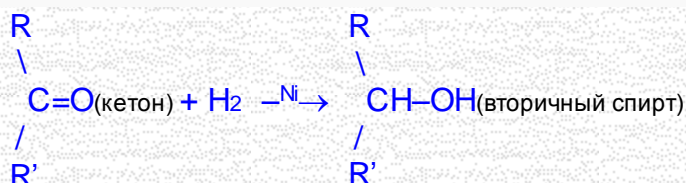
### 2. Присоединение гидросульфита натрия.



Следует отметить, что в реакцию с гидросульфитом натрия вступают только метилкетоны, т. е. кетоны, имеющие группировку  $\text{CH}_3$ .

### 3. По сравнению с альдегидами для кетонов не характерны реакции со спиртами.

### 4. Присоединение водорода. Присоединение водорода к кетонам приводит к образованию вторичных спиртов.



### 5. Кетоны окисляются значительно труднее, чем альдегиды. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди (II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.



## Применение

Наиболее широкое промышленное применение имеет простейший представитель кетонов – ацетон. Ацетон является ценным растворителем, используемым в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственного шелка, киноплёнки, бездымного пороха. Он служит также исходным сырьём при производстве метакриловой кислоты, метилметакрилата (производство небьющегося органического стекла), метилизобутилкетона и др.

(параформ)