

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

АЛЬДЕГИДЫ

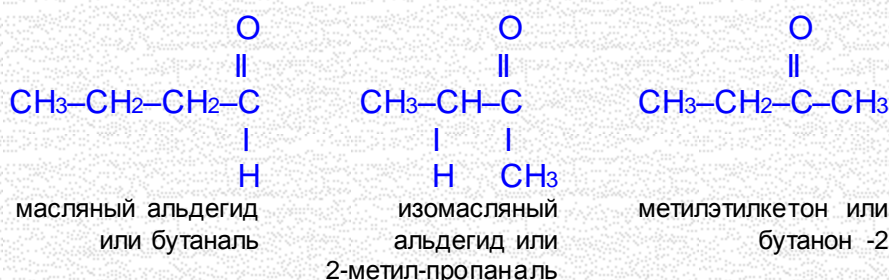
Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу $>C=O$, называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей карбонильные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

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,



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 ₄ ²⁰
Муравьиный альдегид	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C \\ \\ H \end{array}$	-92,0	-21,0	0,815 (при 20°C)
Уксусный альдегид	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C \\ \\ H \end{array}$	-123,5	21,0	0,780

Пропионовый альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-102,0	48,8	0,807
Масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-99,0	75,7	0,817
Изомасляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	-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^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них – связь C-O), которые расположены в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

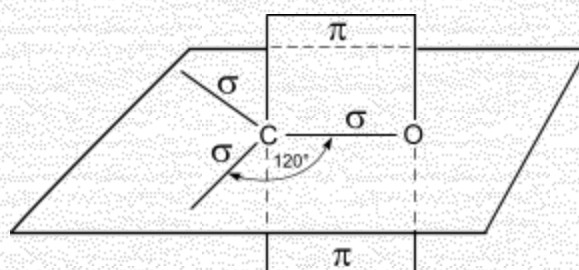
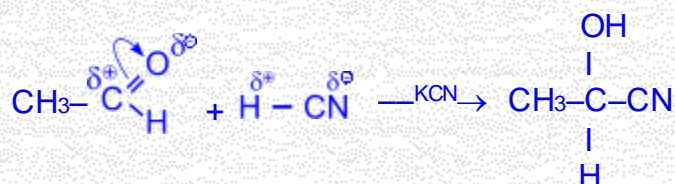


Схема строения карбонильной группы

Двойная связь карбонильной группы по физической природе сходна с двойной связью между углеродными атомами, т. е. это сочетание σ - и π -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 π -связи к атому кислорода, в результате чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+) заряды: $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$.

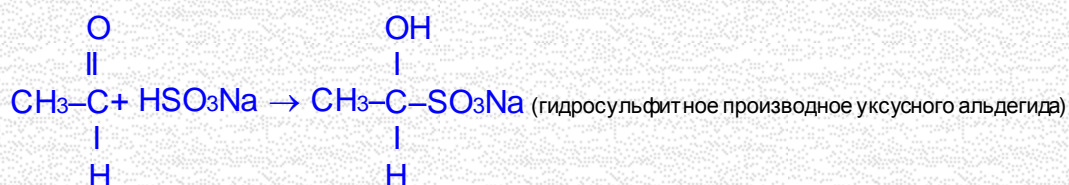
Благодаря поляризации атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами и способен реагировать с нуклеофильными реагентами. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

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

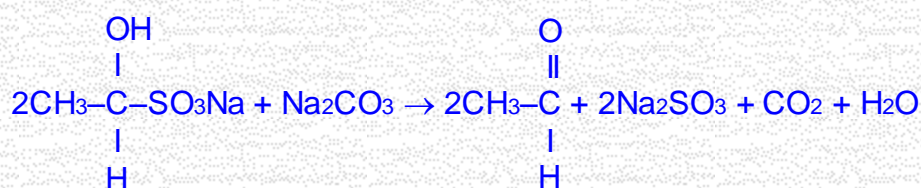


Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи и получения α - оксикислот.

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

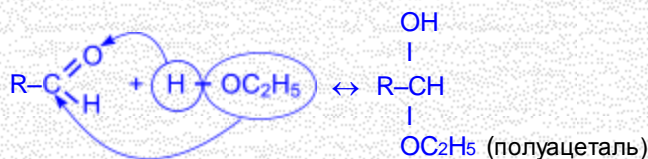


Упомянутые производные легко гидролизуются в любых средах, приводя к исходному карбонильному соединению. Так, при нагревании с раствором соды гидросульфитного производного уксусного альдегида образуется собственно уксусный альдегид.

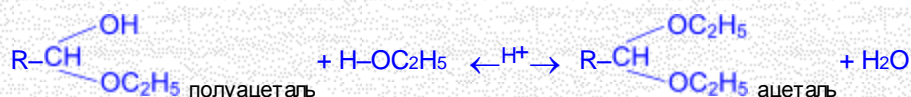


Данное свойство используется для очистки альдегидов и выделения их из смесей.

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.

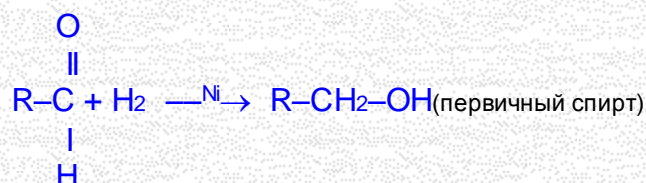


При обработке полуацеталей избытком спирта в кислой среде образуются ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами (реакция напоминает синтез простых эфиров из спиртов).



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

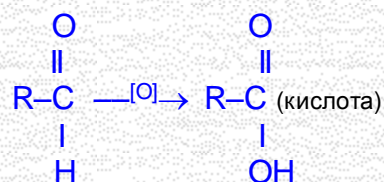
4. **Присоединение водорода** к альдегидам осуществляется в присутствии катализаторов (Ni , Co , Pd и др.) и приводит к образованию первичных спиртов.



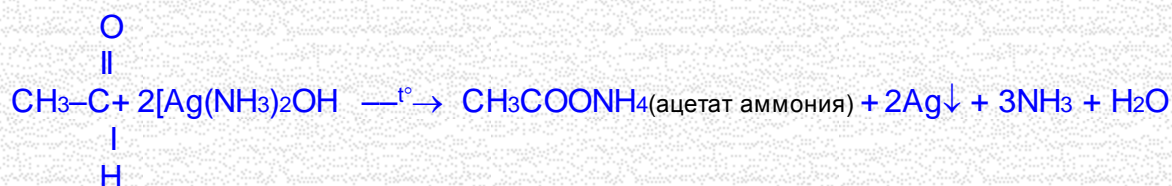
Все чаще в качестве восстанавливающего агента применяют алюмогидрид лития LiAlH_4 и борогидрид натрия NaBH_4 .

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

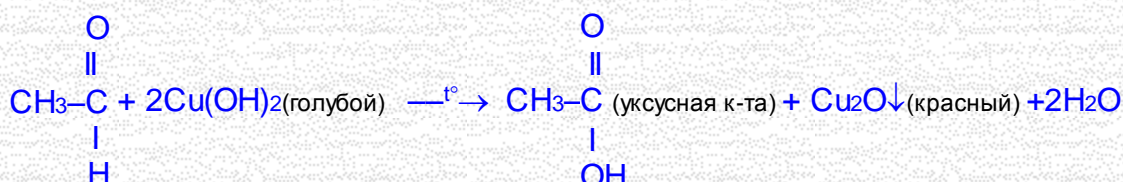
5. **Окисление.** Альдегиды легко окисляются, образуя соответствующие карбоновые кислоты.



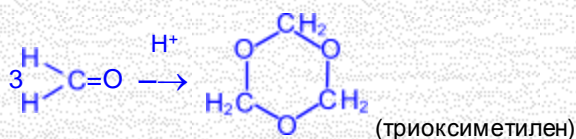
а) аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ при нагревании с альдегидами окисляет альдегид до кислоты (в виде ее аммониевой соли) с образованием свободного металлического серебра. Восстановленное серебро ложится тонким слоем на стенки химического сосуда, в котором осуществляется реакция, и получается серебряное зеркало. Эта реакция, получившая поэтому название "серебряного зеркала", служит качественной реакцией на альдегиды.



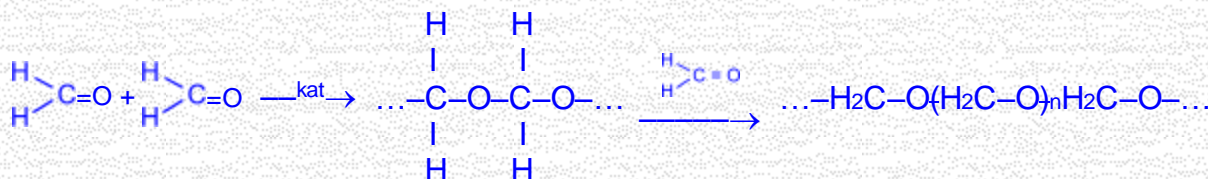
б) еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди (II).



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.

