

## КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

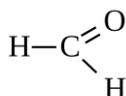
Материал подготовлен преподавателем химии ФДП,

кандидатом хим. наук **Овчинниковой С.А.**

### Краткая историческая справка.

В конце XVIII в. химики интенсивно изучали свойства известных органических соединений. В 1782 г. К. Шееле, окисляя этиловый спирт оксидом марганца (IV) в серной кислоте, заметил, что помимо основного продукта — уксусной кислоты — образовывалось еще какое-то резко пахнущее соединение, выделить которое не удалось. В последующие годы новый «кислородный эфир» упоминался в работах Дабъ, А. Фуркруа, Л. Воклена. В 1821 г. Иоганн Вольфганг Дёберейнер окислял этиловый спирт в присутствии платинового катализатора и выделил некоторое количество смеси исходного спирта с продуктами его окисления. Многие химики, в том числе и Ю. Либих, сомневались, что в этой смеси содержится неизвестное вещество. Дёберейнер отправил полученный им образец Либиху, из которого тот в 1835 г. выделил чистое вещество, содержащее на два атома водорода меньше, чем этанол. Ученый установил его состав ( $C_2H_4O$ ) и объявил, что получил новое вещество, которому дал название *Alkohol dehydrogenatus* — безводородный алкоголь или сокращенно альдегид. В ответ на претензии Дёберейнера на приоритет открытия Либих в характерной ему едкой манере заметил, что тот имеет столько же оснований претендовать на открытие альдегида, сколько ньютоновское яблоко — на открытие закона всемирного тяготения.

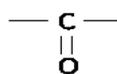
Поскольку первый из известных альдегидов содержал два атома углерода, начались попытки получения первого представителя гомологического ряда. Они были неудачными вплоть до 1868 г., когда немецкий химик-органик Август Вильгельм Гофман, пропуская пары метилового спирта над раскаленной платиновой спиралью, получил газообразное вещество состава  $CH_2O$ . Это был формальдегид — родоначальник ряда



альдегидов.

### Альдегиды и кетоны как карбонильные соединения.

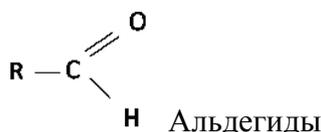
Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу:



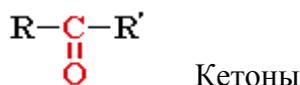
поэтому их относят к классу карбонильных соединений.

Карбонильная группа называется также *оксогруппой*, поэтому альдегиды и кетоны называют *оксосоединениями*.

**Альдегидами** называют соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода.



**Кетоны** содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами.

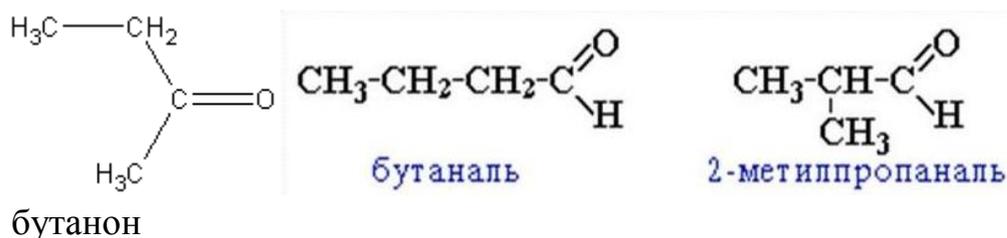




## Изомерия альдегидов и кетонов

Для предельных альдегидов характерна только изомерия углеродного скелета, у кетонов добавляется изомерия положения функциональной группы. Альдегиды и кетоны с одинаковым числом атомов углерода являются межклассовыми изомерами.

Примеры:  $C_4H_8O$



## Электронное и пространственное строение карбонильной группы

В карбонильной группе между атомом углерода и кислорода – двойная связь. Атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и поэтому образует три прочные ковалентные  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами: кислорода, углерода или водорода (в альдегиде, углерода — в кетоне). За счет перекрывания негибридной  $p$ -орбитали атома углерода и  $p$ -орбитали кислорода между этими атомами образуется еще одна связь, относящая к  $\pi$ -типу. Электронная плотность  $\pi$ -связи  $C=O$ , как наиболее подвижной, смещена от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода. В результате на углероде образуется частичный положительный заряд. Поскольку алкильный радикал обладает большим положительным индуктивным эффектом по сравнению с атомом водорода, частичный положительный заряд на углероде в альдегидах превосходит  $\delta^+$  в молекулах кетонов (рис.1):

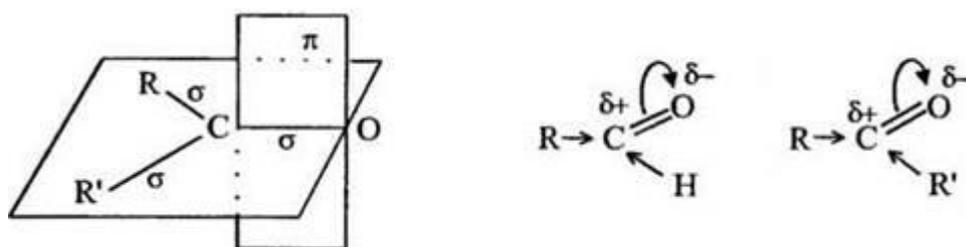
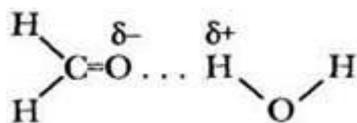


Рис. 1. Электронное строение карбонильной группы

Полярность карбонильной группы в значительной степени отражается на физических и химических свойствах альдегидов и кетонов.

## Физические свойства альдегидов и кетонов

Низшие альдегиды и кетоны легкокипящие жидкости (формальдегид – газ) хорошо растворимы в воде, так как образуют водородные связи с молекулами воды. Прочность этих связей значительно меньше, чем для спиртов. Поэтому карбонильные соединения имеют меньшие температуры кипения и плавления, чем спирты с соответствующей молекулярной массой.

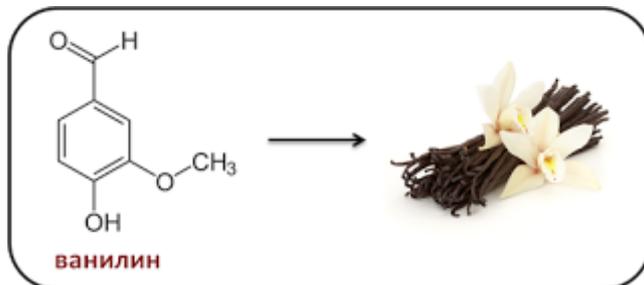


Отличительной чертой многих альдегидов и кетонов является их **запах**. Для низших представителей гомологических рядов он резкий и часто неприятный. Высшие альдегиды и кетоны, особенно непредельные или ароматические, входят в состав эфирных масел и содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях.

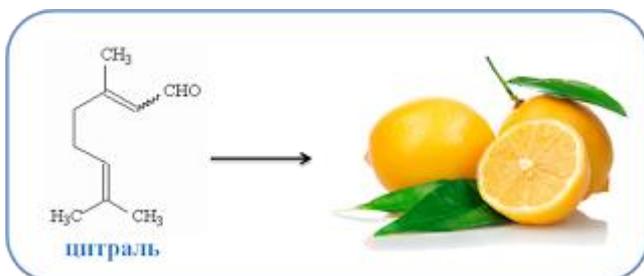
Бензальдегид с запахом горького миндаля содержится в миндальном масле и в эфирном масле эвкалипта.



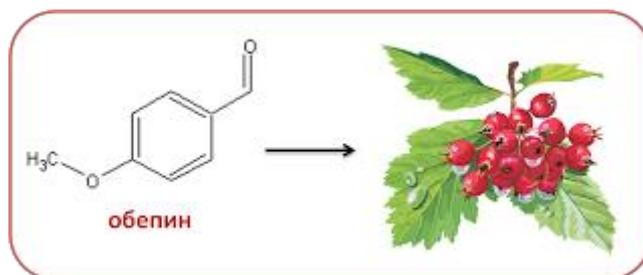
Ванилин - пахучее вещество ванили.



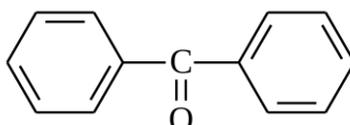
Цитраль – имеет запах лимона.



Обепин имеет запах боярышника;



Бензофенон обладает приятным запахом герани



«Альдегидная нотка»		«Альдегидная нотка»	
<p>запах горького миндаля</p>	<p>запах герани</p>	<p>цитраль – запах лимона</p> $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	<p>запах малины</p>
<p>запах корицы</p>	<p>жасмиальдегид</p>	<p>запах топленого масла</p>	

### Химические свойства альдегидов и кетонов

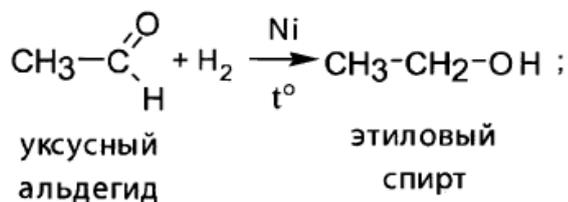
Альдегиды и кетоны – химически активные соединения, которые склонны к реакциям присоединения по связи  $\text{C}=\text{O}$ . В отличие от алкенов, для которых характерны реакции присоединения по механизму  $\text{A}_E$ , реакции присоединения к карбонильным соединениям протекают по механизму нуклеофильного присоединения  $\text{A}_N$ .

Активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения определяется величиной положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы. Электронодонорные группы, связанные с карбонильной группой, уменьшают величину этого заряда. Карбонильная группа кетонов связана с двумя углеводородными радикалами (электронодонорами), поэтому кетоны менее активны, чем альдегиды.

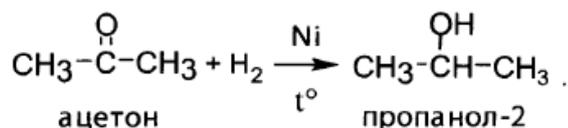
### Важнейшие реакции присоединения $A_N$ :

- Гидрирование:

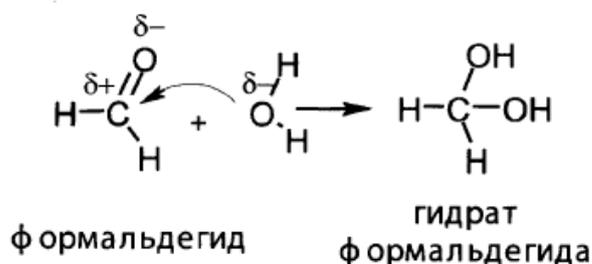
Из альдегидов образуются первичные спирты:



из кетонов – вторичные:



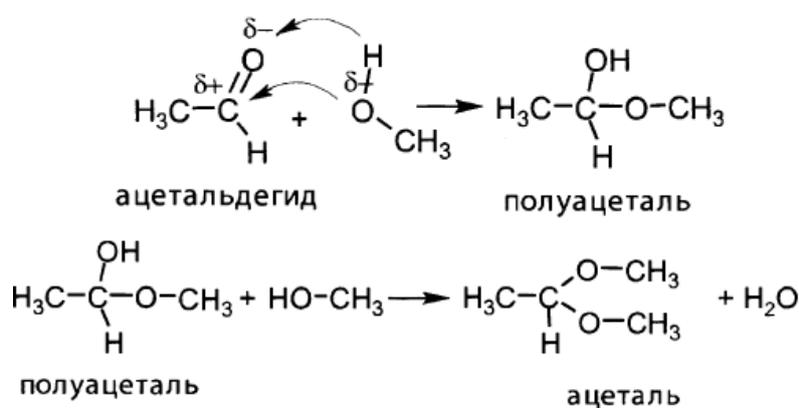
- Присоединение воды:



Гидраты альдегидов неустойчивы, в большинстве случаев их невозможно выделить из растворов в свободном состоянии.

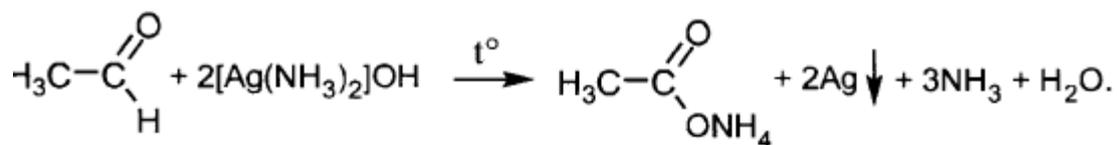
- Присоединение спиртов:

Первоначально образуются *полуацетали*, которые, взаимодействуя еще с одной молекулой спирта, дают *ацетали*:

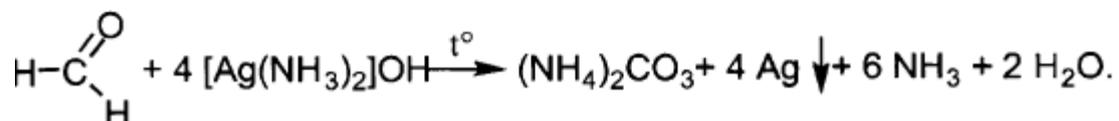


### Реакции окисления

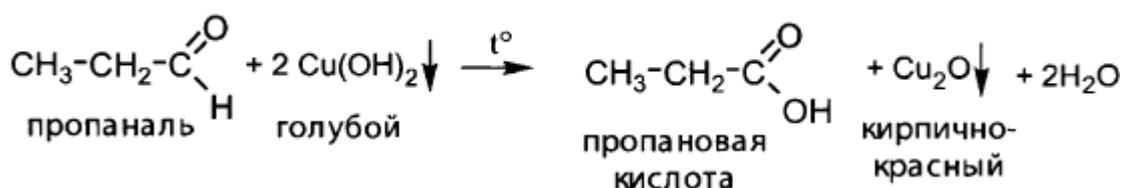
- Реакция «серебряного зеркала»:



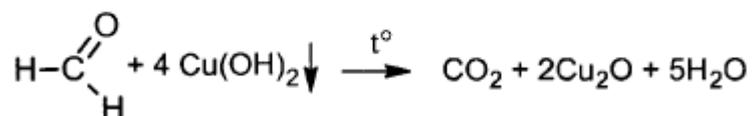
Окисление формальдегида приводит к образованию карбоната аммония:



- Окисление с помощью  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



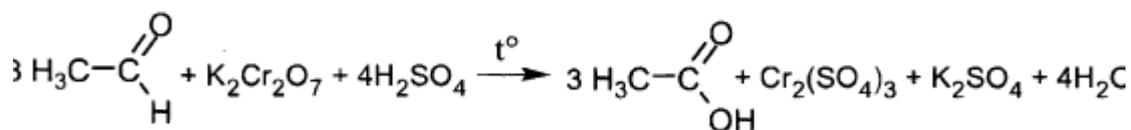
Окисление формальдегида



**Кетоны в реакцию «серебряного зеркала» и реакцию окисления гидроксидом меди(II) не вступают.** Кетоны окисляются только под действием сильных окислителей, например, перманганата калия, причем эти реакции всегда сопровождаются разрывом связи С-С в их молекулах

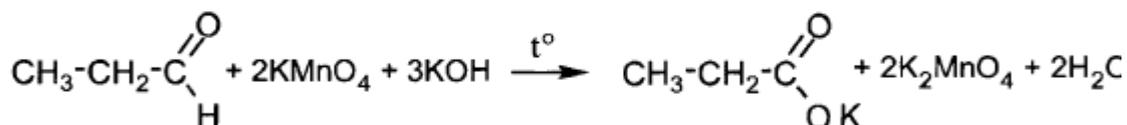
- Окисление с помощью  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{KMnO}_4$

В кислой среде продуктами окисления альдегидов являются **карбоновые кислоты**, например:

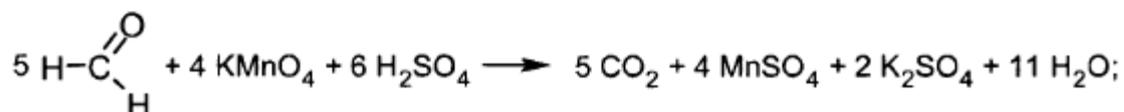


В нейтральной или щелочной средах образуются

не **карбоновые кислоты**, а их соли:



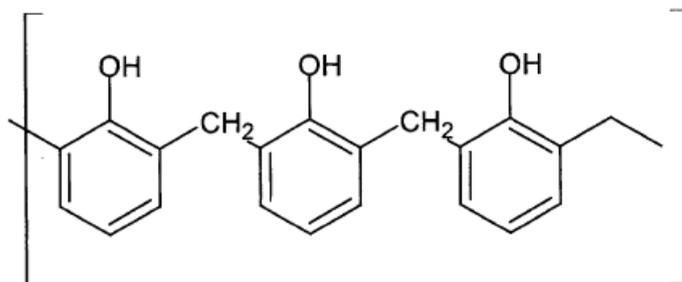
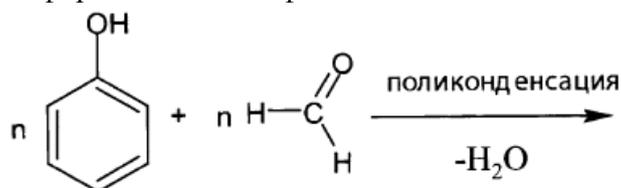
При окислении формальдегида в качестве продукта окисления образуется **углекислый газ**



- Альдегиды и кетоны взаимодействуют с кислородом с образованием углекислого газа и воды

### Реакции поликонденсации

Для альдегидов характерны реакции конденсации, примером которых может служить конденсация формальдегида с фенолом



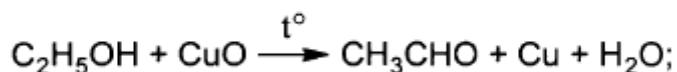
фенолформальдегидная смола

### Получение

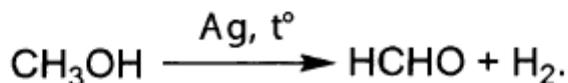
#### 1. Дегидрирование и окисление спиртов

Из первичных спиртов образуются альдегиды, из вторичных – кетоны.

Чтобы предотвратить дальнейшее окисление альдегида, используют мягкий окислитель – CuO:

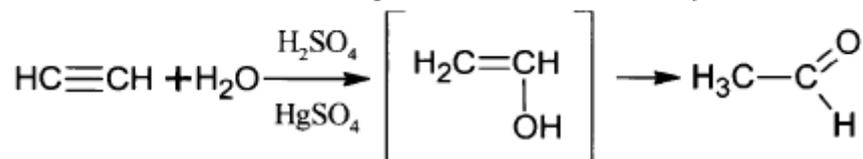


Дегидрирование спиртов протекает при пропускании их паров над нагретым металлическим катализатором:

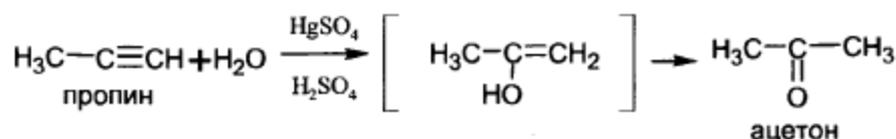


## 2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

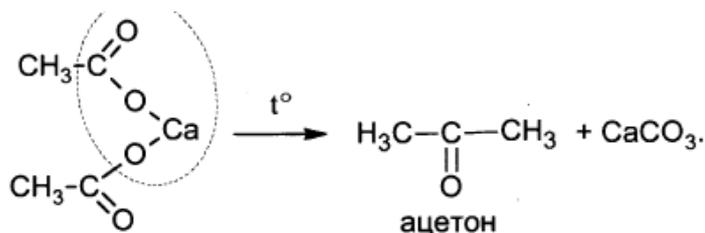
Альдегид можно получить только из ацетилена:



Остальные алкины при гидратации образуют кетоны:

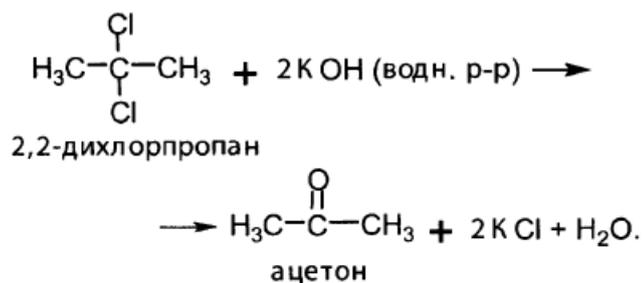
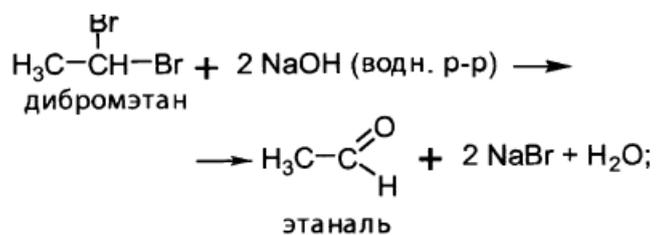


## 3. Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот

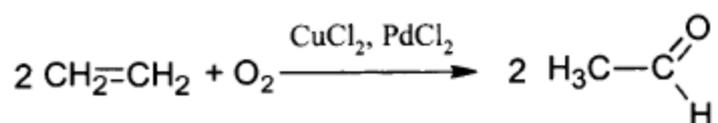


## 4. Гидролиз дигалогеналканов

Реакция протекает при действии водных растворов щелочей на дигалогензамещенные углеводороды



### 5. Каталитическое окисление алкенов



### 6. Кумольный способ получения ацетона

приводит к образованию двух ценных продуктов – ацетона и фенола

