

АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** соединениям (**оксосоединениям**), содержащим карбонильную группу $>C=O$. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода, а в составе кетонов карбонил связан с двумя углеводородными радикалами.

Классификация карбонильных соединений

Оксосоединения можно классифицировать по разным признакам.

1. По строению углеводородного радикала:

- *предельные*, содержащие предельные углеводородные радикалы;
- *непредельные*, содержащие непредельные углеводородные радикалы;
- *ароматические*, содержащие ароматические углеводородные радикалы в главной цепи.

2. По числу карбонильных групп:

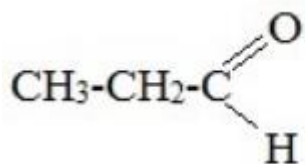
- *одноатомные*, содержащие одну функциональную группу;
- *многоатомные*, содержащие две и более функциональные группы.

Номенклатура, изомерия и гомологические ряды альдегидов и кетонов

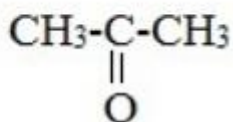
Систематические названия альдегидов образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса *-аль*. Карбонильная группа всегда находится у первого углеродного атома в цепи. В молекулах кетонов карбонильная группа находится в качестве заместителя у любого из атомов углерода, кроме крайнего. Согласно систематической номенклатуре присутствие карбонильной группы в кетонах обозначают суффиксом *-он*. В таблице 1 приведены названия первых представителей гомологических рядов одноатомных альдегидов и кетонов.

Для оксосоединений характерны виды изомерии: структурная изомерия углеродной цепи, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия. Например:

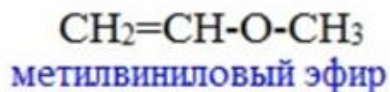
Раздел 4. АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ



пропаналь



пропанон
(ацетон)



Если в углеводородном радикале появляются двойные связи, то возникает изомерия положения кратной связи и возможность существования пространственных *цис*- и *транс*- изомеров.

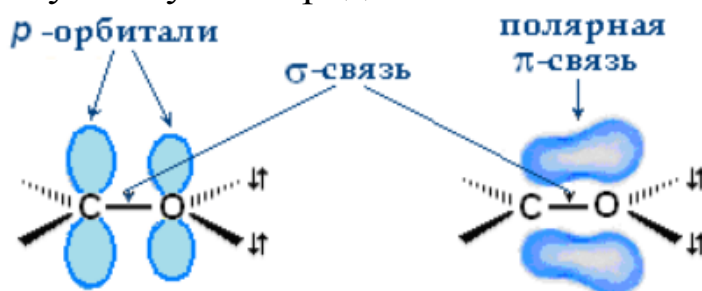
Таблица 1. Систематические и тривиальные названия некоторых карбонильных соединений

Систематическое название	Тривиальное название	Формула
Альдегиды		
метаналь	формальдегид или муравьиный альдегид	$\text{H-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
этаналь	ацетальдегид или уксусный альдегид	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
пропаналь	пропионовый альдегид	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
бутаналь	масляный альдегид	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
пентаналь	валериановый альдегид	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
гексаналь	капроновый альдегид	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
пропен-2-аль	акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
бутен-2-аль	-	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
бутен-3-аль	-	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$
фенилметаналь	бензальдегид	

Систематическое название	Тривиальное название	Формула
Кетоны		
пропанон-2	ацетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
бутанон-2	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
этенон	кетен	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$
бензофенон	-	

Реакционная способность карбонильной группы

Свойства оксосоединений определяются: строением карбонильной группы, строением углеводородных радикалов, а также их взаимным влиянием. Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них — связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Перекрытие негибридизированной p -орбитали атома углерода и p -орбитали атома кислорода приводит к образованию π -связи. Общая электронная плотность располагается перпендикулярно плоскости σ -связей и легко смещается к более электроотрицательному атому кислорода.

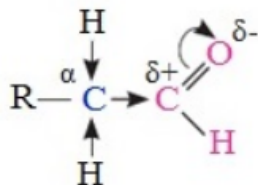


В результате происходит существенная поляризация связи C=O. В связи с этим для карбонильных соединений характерны реакции:

- **присоединения по месту разрыва связи C=O;**
- **с разрывом связи $\text{C}^{+\delta}=\text{O}^{-\delta}$** и замещением карбонильного атома кислорода на более электроотрицательный элемент;
- **окисления**, которые приводят к образованию карбоновых кислот.

Раздел 4. АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ

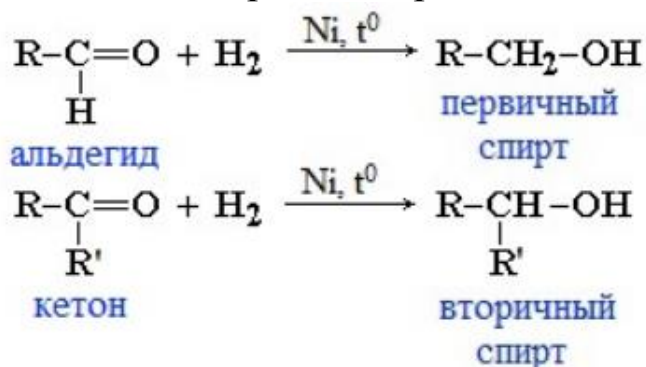
Углеводородные радикалы в составе оксосоединений сохраняют свои свойства. Влияние карбонильной группы проявляется в том, что реакции замещения в углеводородном радикале наиболее активно протекают на ближайшем к функциональной группе атоме углерода, это положение в углеродной цепи называют α -положением.



Некоторые химические свойства карбонильных соединений

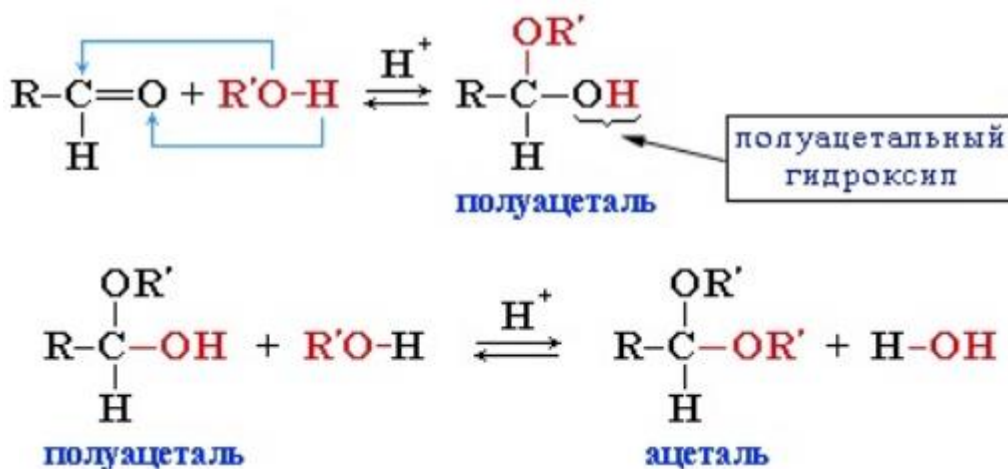
1. Реакции присоединения к карбонильной группе.

- Присоединение водорода с образованием спиртов:



Восстановление альдегидов и кетонов широко используют для получения спиртов.

- Взаимодействие альдегидов со спиртами с образованием ацеталей и полуацеталей:

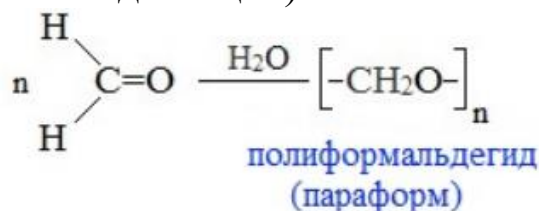


Раздел 4. АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ

Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционноспособна. Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к замещению полуацетального гидроксила на алкоксильную группу OR' и образованию ацетала.

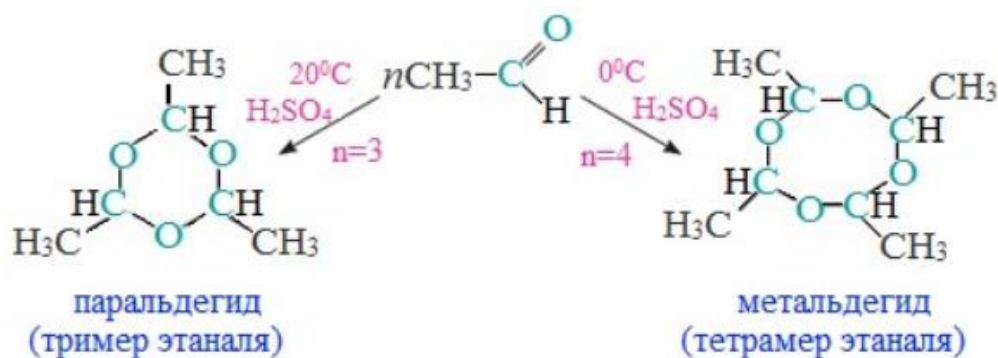
Ацетали обладают приятным цветочным ароматом. Именно образованием ацеталей обусловлен букет выдержанных вин. Ацеталь, полученный из масляного альдегида и поливинилового спирта, используется в качестве клея при изготовлении безосколочных стекол.

- Образование высокомолекулярных соединений (полимеризация и поликонденсация):



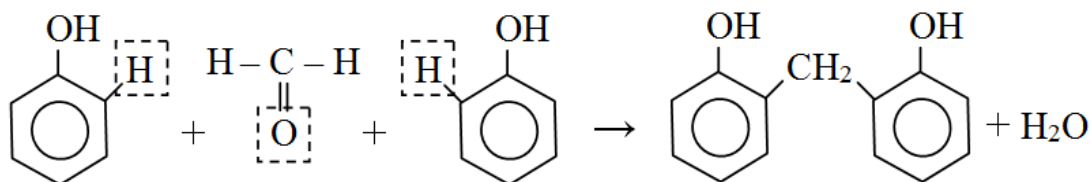
При испарении или длительном стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*) образуется полимер формальдегида в виде белого осадка с невысокой молекулярной массой – *параформ*.

Полимеризация ацетальдегида в присутствии следов серной кислоты приводит к образованию в зависимости от условий двух циклических продуктов – *паральдегида* и *метальдегида*. Паральдегид образуется, если реакцию проводить при 20°C, а метальдегид – при 0°C:



Паральдегид — жидкость (т. кип. 128°C), метальдегид — твердое вещество, используется в быту как сухое горючее под названием «сухой спирт».

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются *фенолформальдегидные смолы*, из которых получают пластмассы – *фенопласты*:

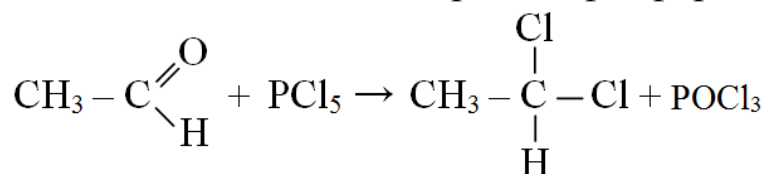


Образовавшийся димер далее взаимодействует со следующей молекулой формальдегида, а затем опять с фенолом и т.д.

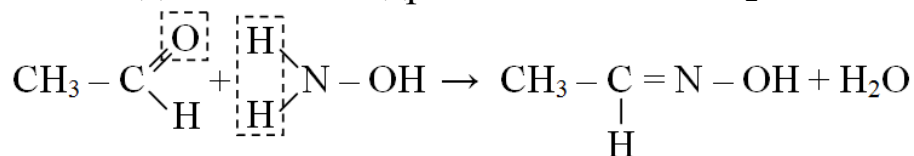
Фенопласты – важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготавливают большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.

2. Реакции с разрывом связи C=O и замещением атома кислорода на более электроотрицательный элемент.

- Взаимодействие с пентахлоридом фосфора:



- Взаимодействие с гидроксиламином NH_2OH :



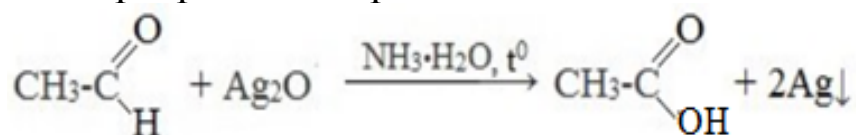
3. Реакции окисления карбонильной группы.

В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы, имеющий избыточный положительный заряд, притягивает к себе электроны связи C–H. Вследствие этого атом водорода приобретает большую реакционную активность, что проявляется в способности альдегидов к окислению. Окисление происходит по связи C–H в альдегидной группе $-\text{CH}=\text{O}$, которая превращается при этом в карбоксильную группу $-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$.

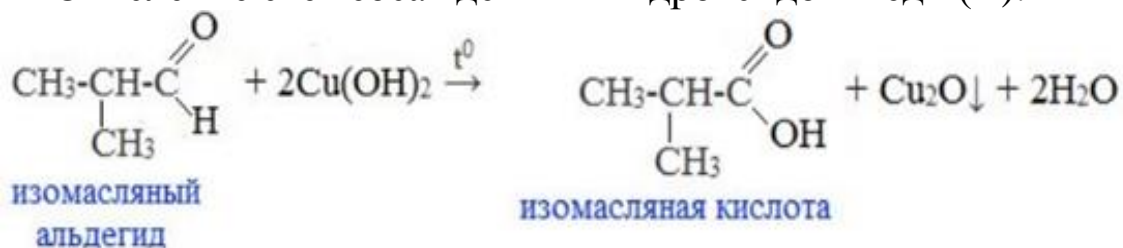
Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Эти реакции считаются качественными на альдегидную группу.

Раздел 4. АЛЬДЕГИДЫ и КЕТОНЫ

– Реакция серебряного зеркала:



– Окисление свежеосажденным гидроксидом меди (II):



Кетоны окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв С–С-связей (соседних с карбонилем) и образование смеси карбоновых кислот с более короткой углеродной цепью:

