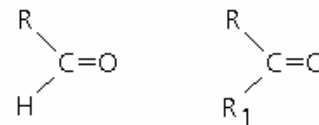


11. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ

К альдегидам и кетонам относят органические соединения, имеющие в своем составе карбонильную группу $>C=O$, соединенную в альдегидах с одним углеводородным радикалом, а в кетонах - с двумя.



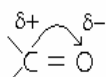
11.1 КЛАССИФИКАЦИЯ. НОМЕНКЛАТУРА.

Названия альдегидов образуются прибавлением суффикса -аль к названию соответствующего углеводорода, а кетонов - прибавлением суффикса -он.

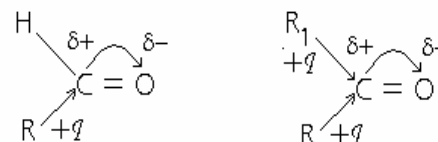
АЛЬДЕГИДЫ:	H-COH	формальдегид, муравьиный альдегид, метаналь
	CH₃-COH	ацетальдегид, уксусный альдегид, этаналь
	C₂H₅-COH	пропионовый альдегид, пропаналь
	C₃H₇-COH	масляный альдегид, бутаналь
	CH₂=CH-COH	акролеин, пропеналь (ненасыщенный альдегид)
	C₆H₅-COH	бензальдегид (ароматический альдегид)
КЕТОНЫ:	CH₃-CO-CH₃	ацетон, пропанон
	CH₃-CO-C₂H₅	метилэтилкетон, бутанон
	C₂H₅-CO-C₂H₅	диэтилкетон, пентанон-3

11.2. СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации, валентные углы - 120° . Атом кислорода соединен с атомом углерода двойной связью (σ -связь и π -связь). σ -Связь образована гибридованными электронами, а π -связь - негибридованным p -электроном атома углерода и неспаренным p -электроном кислорода. Наличие двойной связи в молекулах альдегидов и кетонов придает им свойства непредельных соединений и они легко вступают в реакции присоединения. Кроме того, связь $C=O$ сильно поляризована и электронная плотность атома углерода смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода. Поляризация карбонильной группы облегчает реакции присоединения. Альдегиды химически более активны, чем кетоны, поскольку у них карбонильный атом углерода связан с атомом водорода и с одним углеводородным радикалом, а у кетонов - с двумя радикалами, каждый из которых оказывает положительный индуктивный эффект (+I-эффект), уменьшая поляризацию связи $C=O$ и ослабляя ее реакционную способность.



В ряду альдегидов наиболее реакционноспособен формальдегид, так как у него оба заместителя - атомы водорода, имеющие нулевой индуктивный эффект, а ацетальдегид и другие гомологи - менее активны. Введение электроотрицательных заместителей в радикал альдегидов сильно повышает их химическую активность. Так, среди хлорзамещенных ацетальдегида наивысшей активностью обладает трихлоруксусный альдегид.



11.3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Формальдегид - газ, остальные низшие альдегиды и кетоны жидкости. Реакционная способность альдегидов и кетонов обусловлена наличием карбонильной группы по

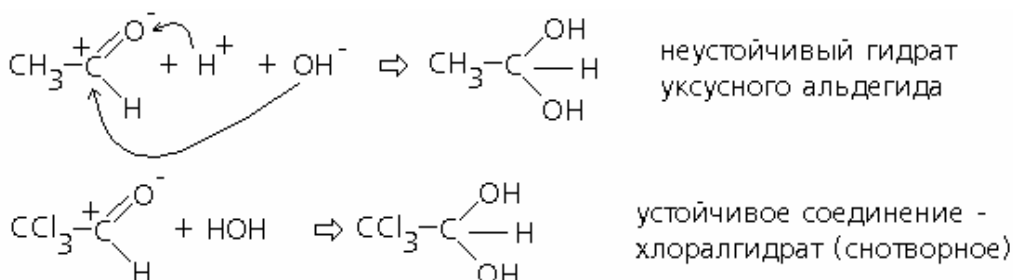
которой могут идти многочисленные реакции нуклеофильного присоединения, включая реакции окисления и полимеризации.

А. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

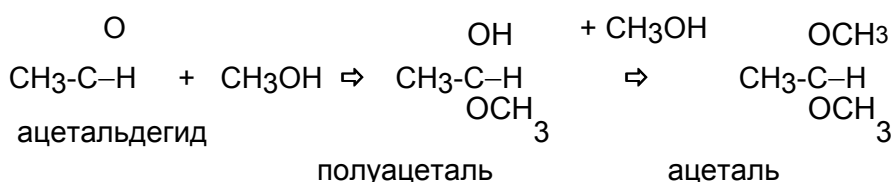
1. Гидрирование карбонильных соединений, как и алкенов, идет в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd). Из альдегидов при восстановлении образуются первичные спирты, из кетонов - вторичные спирты.



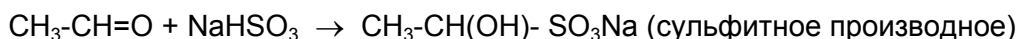
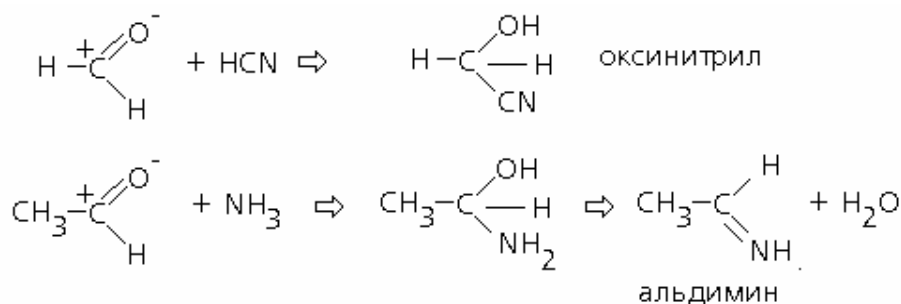
2. Гидратация - присоединение воды. В водных растворах альдегиды образуют неустойчивые гидраты. Кетоны вообще их не дают. Наличие электроотрицательного заместителя в радикале повышает способность альдегидов к образованию гидратов.



3. Присоединение спиртов - типичная реакция карбонильных соединений. Вначале образуются полуацетали (полукетали), затем полные ацетали (кетали).

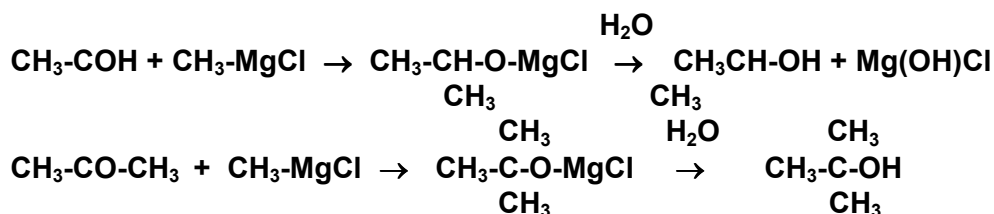


4. Альдегиды и кетоны легко присоединяют **аммиак, амины, синильную кислоту**, соли сернистой кислоты (**сульфиты**) и другие соединения.



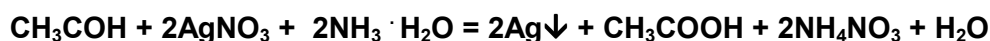
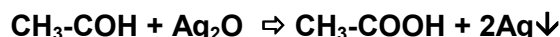
5. Карбонильные соединения взаимодействуют с **магнийорганическими соединениями**. Действуя реактивом Гриньяра на формальдегид можно получать этанол и другие первичные спирты, действуя на другие альдегиды - вторичные спирты, действуя на кетоны - третичные спирты





Б. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ.

1. **Реакция серебряного зеркала** (окисление оксидом серебра) - качественная реакция на альдегиды (кетоны не дают), которую проводят с аммиачным раствором нитрата серебра (серебро в реактиве присутствует в виде аммиаката - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$).



2. Окисление альдегидов **гидроксидом меди** с выпадением осадка оксида меди (I) кирпично-красного цвета. Реакция идет при нагревании. Кетоны не окисляются столь слабыми окислителями. Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3) окисляют альдегиды до кислот без разрыва углеродной цепи, а окисление кетонов идет с разрывом цепи и образованием смеси кислот.



3. В растворах альдегиды подвергаются реакции **самоокисления-самовосстановления** (реакция Канницаро)



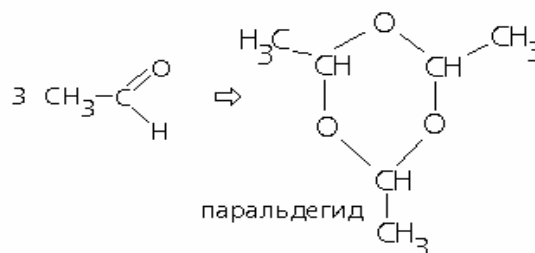
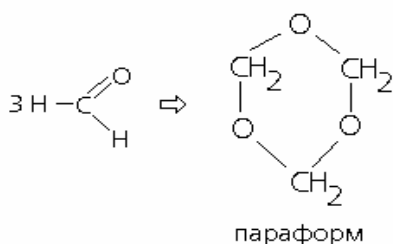
В. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

Это разновидность реакций присоединения по двойной связи. Альдегиды способны к полимеризации, а кетоны нет, что обусловлено стерическими затруднениями, вызываемыми дополнительным углеводородным радикалом.

1. **Линейная полимеризация** формальдегида с образованием полиформальдегида.

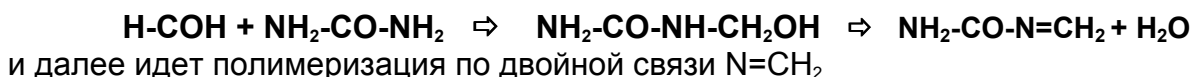


2. **Циклическая полимеризация**



3. **Реакции поликонденсации** с фенолом (см. фенолы)

4. **Конденсация с мочевиной** (карбамидом) приводит к образованию полимеров служащих основой карбамидных пластмасс.



5. Альдольная конденсация: Эта реакция ведет к удлинению углеводородного радикала.



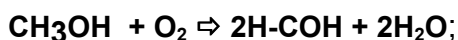
Г. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В РАДИКАЛЕ.

Наличие карбонильной группы облегчает реакции замещения атомов водорода, принадлежащих соседнему с карбонильной группой атому углерода.

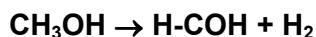


11.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. ФОРМАЛЬДЕГИДА.

1. Парофазное окисление метанола на медном катализаторе при 300°C . Возможно также окисление метанола в растворе обычными окислителями, однако эта реакция чаще всего не останавливается на формальдегиде, а идет до образования муравьиной кислоты.



2. Дегидрирование метанола в газовой фазе на катализаторе (Cu, Ni).



3. Неполное окисление метана - основной техникой способ получения формальдегида.

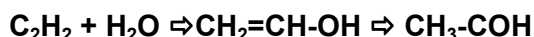


4. Восстановление муравьиной кислоты или ее хлорангирида идет с трудом и требует палладиевого катализатора.



АЦЕТАЛЬДЕГИДА.

1. Гидратация ацетилен в присутствии солей ртути с промежуточным образованием винилового спирта - основной путь получения ацетальдегида.

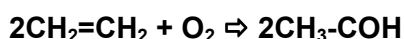


2. Окисление этанола (раскаленным CuO, перманганатом калия).

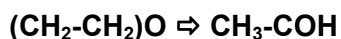


3. Каталитическое дегидрирование этанола: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COH} + \text{H}_2$

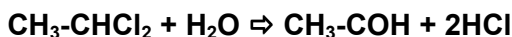
4. Окисление этилена кислородом на катализаторе (хлориды палладия или меди).



5. **Изомеризация окиси этилена** на катализаторе (оксид алюминия)



6. **Гидролиз дигалогеналканов**, имеющих оба галогена у одного атома углерода.



7. **Восстановление хлорангидрида уксусной кислоты.**



ДРУГИХ АЛЬДЕГИДОВ

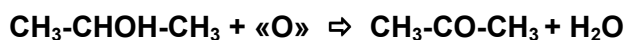
1. **Окисление первичных спиртов:**



2. **Оксосинтез** - идет с удлинением цепи: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CON}$

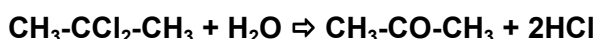
АЦЕТОНА И ДРУГИХ КЕТОНОВ.

1. **Окисление** или каталитическое **дегидрирование** (на медном катализаторе) **изо-пропанола**.



2. **Кумольный способ** получения ацетона (см. фенолы).

3. **Из дигалогенпроизводных углеводородов.**



4. Каталитическая **гидратация** гомологов ацетилен



5. **Сухая перегонка ацетата кальция:**



11.5. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

Формальдегид - газ с удушливым запахом. Формалин - 40% водный его раствор. Формалин применяется для дезинфекции, протравливания семян, дубления кож, консервации биологических препаратов. Служит сырьем для получения уротропина (лекарство), фенолформальдегидных пластмасс, полиформальдегидных, карбамидных смол.

Ацетальдегид - жидкость с неприятным запахом. Применяется для получения уксусной кислоты, этанола, ацеталей и других веществ.

Ацетон - жидкость, растворитель лаков, красок. Сырье для получения органического стекла, кетена и других веществ.