

10. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ – ОКСОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько карбонильных (оксо-) групп >C=O .

Для альдегидов функциональной является группа $\text{–C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, связанная с углеводородным радикалом (**карбонильный кислород соединен с первичным углеродом – а л ь д о г р у п п а**).

Для кетонов функциональной является группа >C=O , связанная с двумя углеводородными радикалами (**карбонильный кислород соединен со вторичным углеродом – к е т о г р у п п а**).

Классифицировать оксосоединения можно: а) **по видам радикалов**, которые связаны с карбонильной группой, – предельные, непредельные, ароматические, карбоциклические, гетероциклические; б) **по числу оксогрупп в молекуле**, – моно-, дикарбонильные и т.д.

10.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

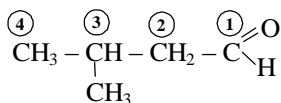
Общая формула гомологических рядов предельных алифатических оксосоединений $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$. Изомерия их обусловлена различием строения углеродного скелета. Кроме того, для кетонов возможно различие положения карбонильного кислорода в С-цепи.

Низшие оксосоединения имеют широко используемые тривиальные названия (табл.14). Названия альдегидов – производные от названий кислот, до которых альдегиды окисляются (уксусный, кротоновый, бензойный и т.д.).

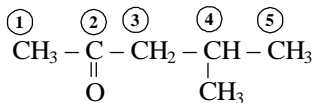
Для р.н. альдегидов они представляются как производные уксусного, в молекуле которого атомы водорода в метильной группе замещены на радикалы. Кетоны по р.н. называют перечислением радикалов, связанных с кетогруппой с добавлением термина "кетон".

Для м.н. название альдегидной группы – "аль"; кетогруппы – "он" с указанием ее "адреса". Названия обеих групп добавляются к

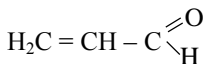
полному названию углеродной цепи, которая нумеруется со стороны оксогруппы, поэтому "адрес" альдогруппы не указывается



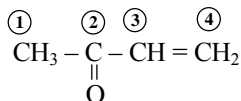
изовалериановый альдегид
(изопропилуксусный)
[3-метилбутаналь]



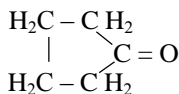
(метилизобутилкетон)
[4-метилпентанон-2]



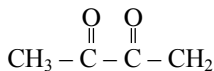
акролеин
[пропеналь]



метилвинилкетон
[бутен-3-он-2]



[циклопентанон]



диацетил [бутандион-2,3]

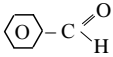

Формулы и названия некоторых альдегидов и кетонов см. в табл.14.

10.1.1. Физические свойства

Муравьиный альдегид – газ, остальные альдегиды и кетоны – жидкости или твердые вещества. Низшие – хорошо растворимы в воде, с увеличением молекулярной массы их растворимость в воде ухудшается. В органических растворителях все оксосоединения растворяются хорошо. Кипят альдегиды и кетоны при гораздо более низких температурах, чем спирты и кислоты с соответствующим числом углеродов, при этом кетоны – при более высоких температурах, чем альдегиды.

Низшие имеют резкий специфический запах (особенно альдегиды).

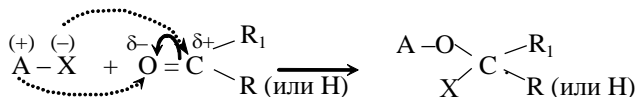
Физические свойства альдегидов и кетонов

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность, г/см ³
Альдегиды: Муравьиный (формальдегид)	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-92	-19,2	0,815
Уксусный (ацетальдегид)	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-122,6	+20,8	0,781
Пропионовый (пропаналь)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-81	+49,1	0,807
Масляный (бутаналь)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-97	+75	0,817
Бензальдегид		-56	178,1	1,045
Акролеин (пропеналь)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-88	+52,5	0,041
Кротоновый (бутен-2-аль)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	-76,5	+104	0,859
Глиоксаль	$\text{O}=\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	+15	50,4	1,14
Кетоны: Ацетон (пропанон)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-95,3	+56,1	0,781
Ацетофенон (метилфенилкетон)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	+19,8	202	1,028
Бензофенон (дифенилкетон)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	+48	306	1,10
Циклогексанон		-31,2	155,4	0,946

10.1.2. Химические свойства

Альдегиды и кетоны принадлежат к числу наиболее реакционноспособных органических соединений, причем альдегиды актив-

нее кетонов. Высокая активность оксосоединений обусловлена особенностями строения карбонильной группы (рис. 14). Двойная связь C=O (σ -связь и π -связь), в отличие от связи C=C, сильно полярна. В результате этого π – электронная плотность смещена в сторону атома кислорода, чем определяется направление присоединения полярных молекул по двойной (C=O) связи



где AX это:

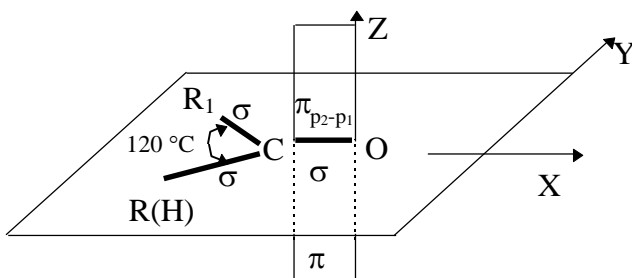
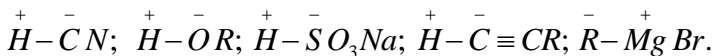
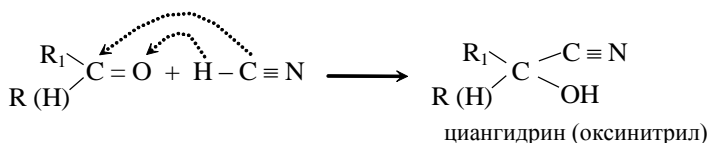


Рис.14. Схема образования связей в карбонильной группе

Многочисленные реакции карбонильных соединений можно разделить на пять групп.

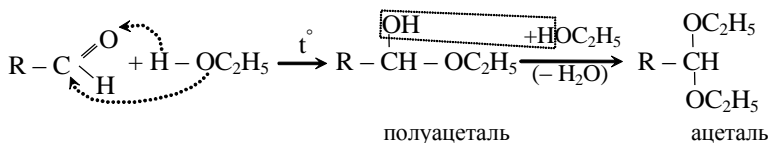
I. Реакция присоединения

1. С цианистым водородом



Оксинитрилы используются как промежуточные продукты для последующего синтеза α -окси- или α -аминокислот. Реакции легко идут и с альдегидами, и с кетонами.

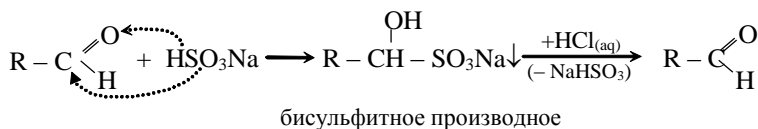
2. Со спиртами (образование полуацеталей, ацеталей и кеталей):



Полуацеталь (эфироспирт) и ацеталь (диэфир), в отличие от простых эфиров, легко гидролизуются водными растворами кислот на исходные содинения.

Для получения аналогичных производных кетонов – полукеталей и кеталей – применяются специальные методы (в обычных условиях кетали не образуются). Ацетали – приятно пахнущие жидкости, участвуют в формировании запаха ряда пищевых продуктов.

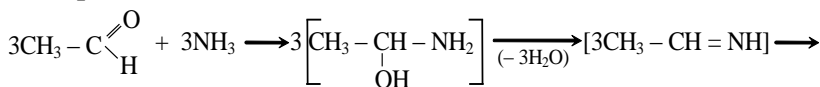
3. С бисульфитом натрия (NaHSO_3)

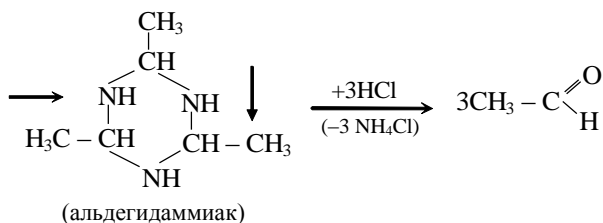


Бисульфитные соединения хорошо кристаллизуются, легко гидролизуются с образованием исходных альдегидов.

Такого типа соединения образуют также метилкетоны и некоторые циклические кетоны. Реакция используется для выделения оксосоединений из смесей (в частности, очистка алкоголей от альдегидов).

4. Присоединение аммиака



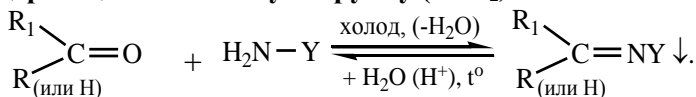


Альдегидаммиаки (как и бисульфитные производные) легко регенерируют исходный альдегид.

5. С реактивами В.Гриньяра (синтезы первичных, вторичных и третичных спиртов).

II. Замещение карбонильного кислорода

6. Для альдегидов и кетонов характерны реакции с соединениями, содержащими в молекуле группу (-NH₂)



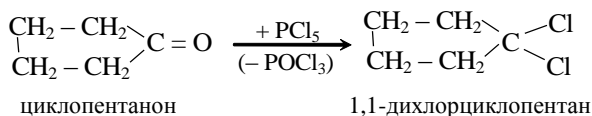
Образующиеся производные – хорошо кристаллизующиеся вещества – имеют характерные температуры плавления (справочные данные), позволяющие идентифицировать исходные карбонильные соединения, которые кроме того легко регенерируются гидролизом производных.

Названия последних зависят от используемых реагентов

Реагент		Производное альдегида или кетона
формула	название	
$\text{H}_2\text{N} - \text{OH}$	гидроксиламин	оксим
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	гидразин	гидразон
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$	фенилгидразин	фенилгидразон
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{NH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	семикарбазид	семикарбазон

7. Замещение карбонильного кислорода хлором

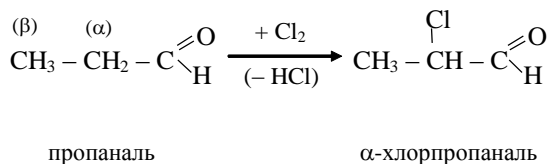
Действием на карбонильные соединения сильных галогенирующих агентов (PCl_5 или SOCl_2) получают геминальные дигалогениды

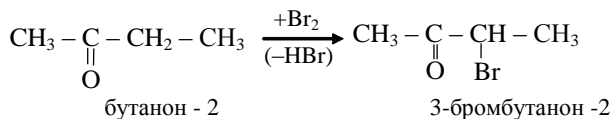


III. Реакции с участием атомов водорода в α -положении

Атомы водорода в молекулах альдегидов и кетонов, находящиеся в α -положении к карбонильной группе, обладают повышенной подвижностью из-за электроноакцепторного влияния последней.

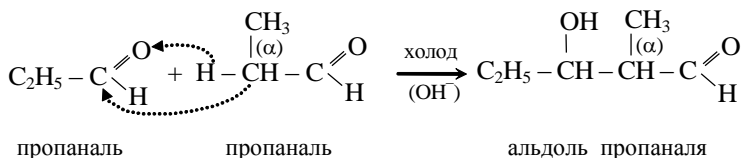
8. Галогенирование радикалов оксосоединений



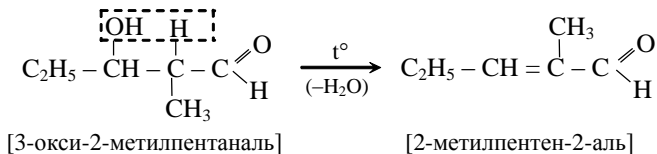


9. Альдольно-кетоновая конденсация

а) под действием щелочей альдегиды способны вступать в реакции присоединения друг с другом. При этом в реакции участвует карбонил одной молекулы (карбонильная компонента) и α -водород метиленовой группы другой молекулы (метиленовая компонента).

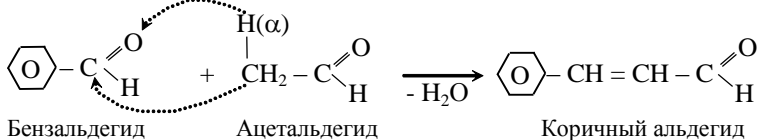


Образующийся на первой стадии димер называется альдоль (сокращение от альдегидо-алкоголь). При нагревании альдоль на второй стадии теряет воду (отщепляются второй α -водород и гидроксил)

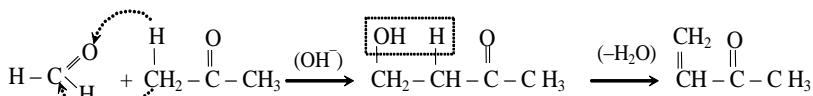


Вторая стадия процесса (дегидратация альдоля с образованием непредельного альдегида) называется кетоновой конденсацией (по названию кетонового альдегида $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$, образующегося при конденсации этаналь);

б) ароматические альдегиды не могут конденсироваться между собой, если у них нет α -H. Но в реакцию могут вступать между собой молекулы разных альдегидов, один из которых – карбонильная компонента, а другой – метиленовая компонента:

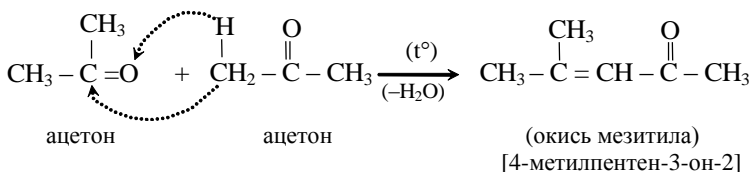


в) конденсация альдегидов с кетонами происходит за счет α -H кетона, карбонильная группа которого менее активна чем у альдегида



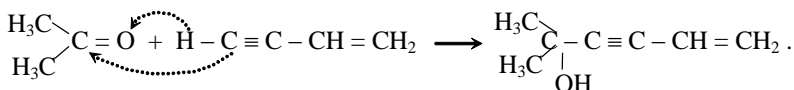
формальдегид ацетон 4-оксибутанон-2 метилвинилкетон

г) конденсация кетонов с кетонами возможна для активных кетонов



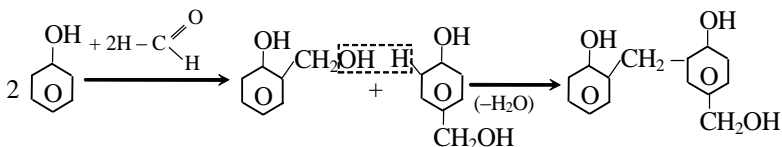
10. Конденсация с алкинами-1 (синтезы Фаворского)

Реакции протекают в присутствии твердых щелочей или алкоголятов щелочных металлов.

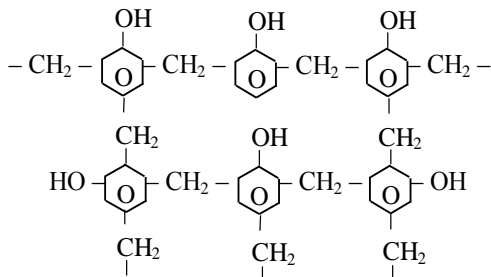


Получающиеся ацетиленовые спирты служат исходными веществами в различных синтезах.

11. Конденсация формальдегида с фенолами

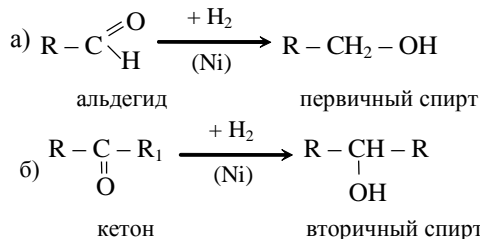


Далее образуется сетчатой структуры полимер фенолформальдегидной смолы (бакелита)



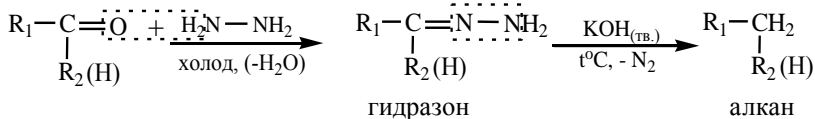
IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ

12. Восстанавливаются оксоединения до спиртов

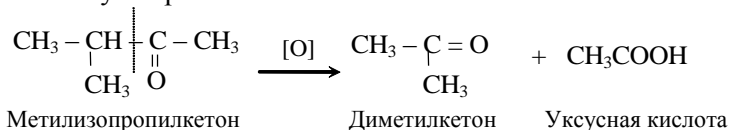


В качестве восстановителя часто применяют литийалюминий-гидрид LiAlH_4 . Удобство этого реагента в его избирательном действии: в непредельных альдегидах и кетонах восстанавливается только карбонильная группа и не затрагивается двойная ($\text{C}=\text{C}$) связь.

13. Восстановление гидразином оксогруппы альдегидов и кетонов до метиленовой по Кижнеру-Вольфу



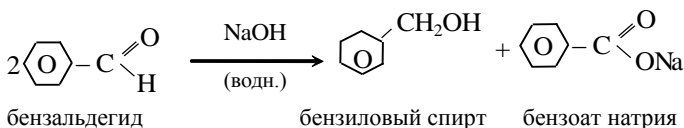
При наличии в С-цепи окисляемого кетона ответвлений в α -положении могут образовываться "меленькие" кетоны



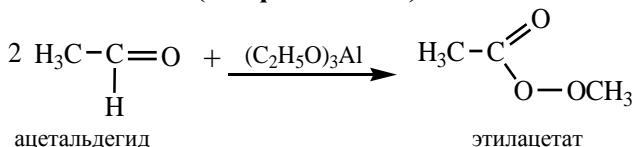
15. Диспропорционирование альдегидов

В водно-щелочном растворе альдегиды подвергаются самоокислению-самовосстановлению: одна молекула восстанавливается до спирта, а вторая окисляется до кислоты

а) реакция Канницаро (ароматические):



б) реакция Тищенко (алифатические):



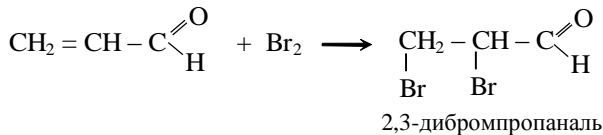
V. РЕАКЦИИ ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Эти реакции идут за счет разрыва карбонильной связи ($\text{C}=\text{O}$). В результате могут образовываться циклические продукты

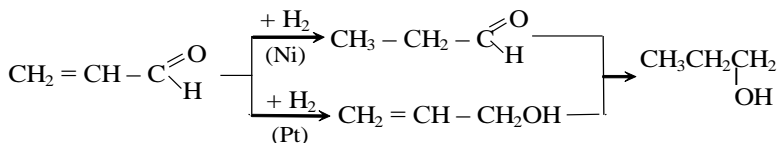


И формальдегид, и ацетальдегид весьма склонны к полимеризации. Их циклические олигомеры, приведенные выше, широко ис-

5. Галогены присоединяются по месту C=C связи

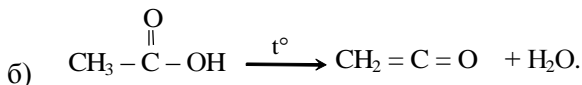
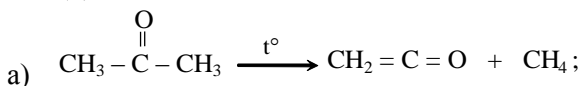


6. Гидрирование может проходить как по связи C=C, так и C=O

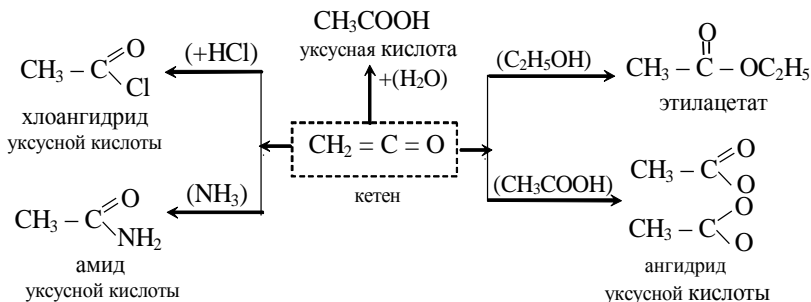


10. 2. 2. Кетены (карбонилы с кумулированными связями C=C=O)

Простейшим и важнейшим их представителем является $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, – собственно кетен. Это ядовитый газ (Т.кип. = -41°C ; Т.пл. = -135°C) получается пиролизом ацетона (а) или уксусной кислоты (б):

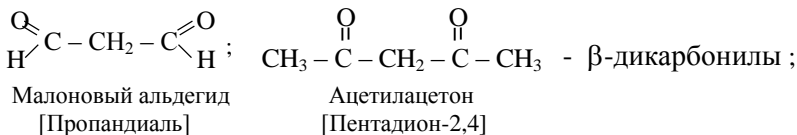
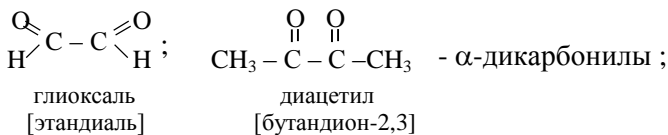


Кетен чрезвычайно реакционноспособен и широко используется в разнообразных органических синтезах



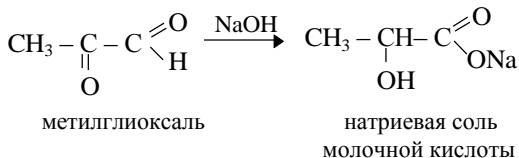
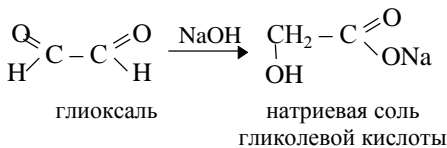
10.3. ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Важнейшими из них являются:

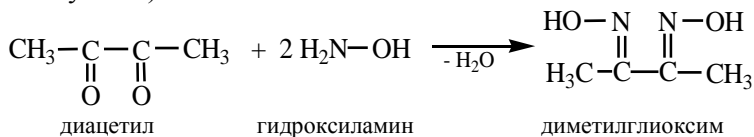


α -дикарбонилы обладают повышенной реакционной способностью.

1. Способы к внутримолекулярному диспропорционированию



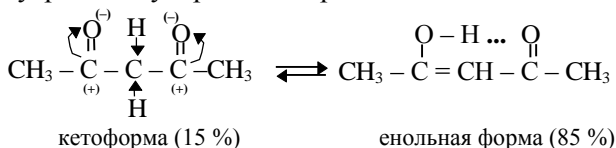
Ценным для аналитической химии является диметилглиоксим (реактив Чугаева)



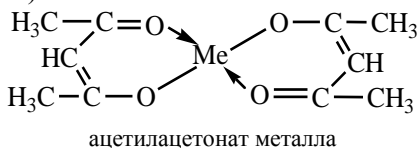
Это соединение является реактивом на Ni, Co, Fe(II), Pt, Pd, Rh, Re, V, Bi, Sn, Cu для их качественного и количественного определения.

β -дикарбонилы имеют свою специфику: атомы водорода метиленовой группы, находящейся между оксогруппами, обладают резко повышенной подвижностью ("**дважды α** " – водороды).

Один из этих водородов мигрирует к карбонильному кислороду, в результате чего образуется изомер енольной формы, стабилизируемый внутримолекулярной водородной связью



Енольная форма ацетилацетона способна образовывать устойчивые еноляты с многовалентными металлами (Cu, Ni, Be, Al, Fe, Cr и др.) – хелатной структуры внутрикомплексные соединения (от греч. хелат = клешня)

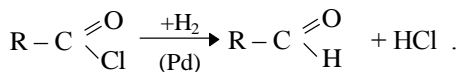


Образование хелатов металлов используется в аналитической химии и для получения металлов высокой степени чистоты.

10.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ

Окисление спиртов (первичных – до альдегидов, а вторичных – до кетонов).

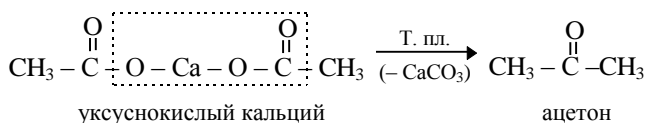
Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот идет сравнительно легко (сами кислоты восстанавливаются трудно).



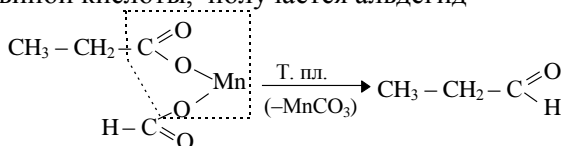
Гидролиз геминальных дигалогенидов.

Гидролиз ацетиленовых углеводородов (реакция Кучерова).

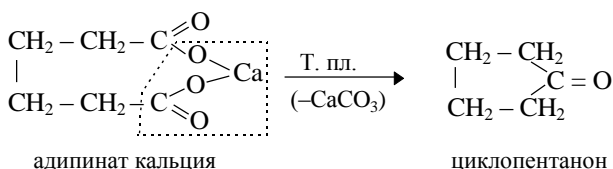
Декарбоксилирование. ("сухая перегонка") солей двухвалентных металлов карбоновых кислот.



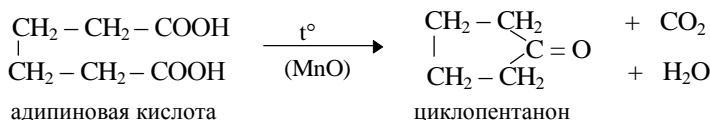
Если перегоняется смесь солей двух кислот, получаются несимметричные кетоны; в случае, когда один из компонентов смеси – соль муравьиной кислоты, получается альдегид



При декарбосилировании солей дикарбоновых кислот получают циклические кетоны

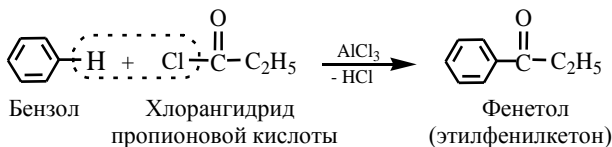


С таким же результатом (в присутствии MnO) декарбосилируются сами двухосновные кислоты

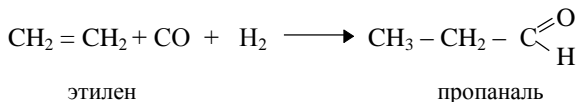


Ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю-

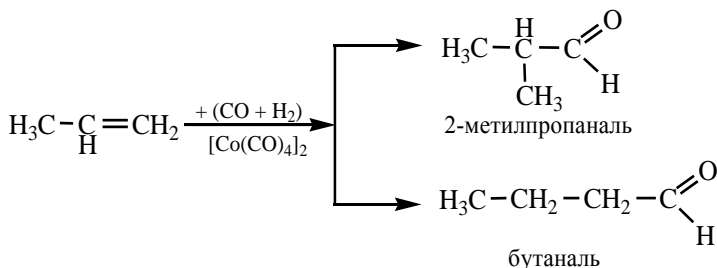
Крафтсу. Ацилом называется группа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$. Введение такой группы в органическую молекулу и называют ацилированием.



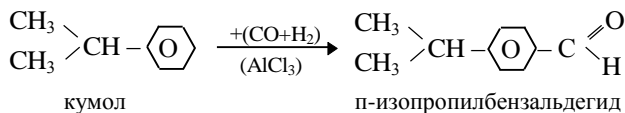
Оксосинтез (гидроформилирование алкенов). Альдегиды получают присоединением к олефинам синтез-газа (смеси $\text{CO} + \text{H}_2$) в присутствии $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ при 140°C и 200 атм:



Из гомологов этилена образуются альдегиды с нормальной и разветвленной цепью



Реализуется также введение альдегидной группы в бензольное ядро



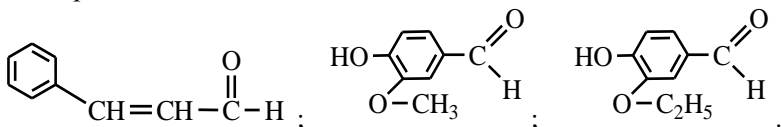
10.5. ПРИМЕНЕНИЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ

Альдегиды и кетоны широко распространены в природе и играют большую роль в процессах биосинтеза сложных органических соединений; содержатся во многих эфирных маслах.

А. Альдегиды и некоторые кетоны участвуют в формировании вкуса и аромата хлеба, вина и ряда других пищевых продуктов. Состав ацеталей вина существенно влияет на его букет.

Следы формальдегида образуются при неполном сгорании многих органических веществ. Дезинфицирующее действие дыма, который используют при копчении продуктов, обусловлено, в основном, формальдегидом. Формалин (40 % водный раствор формальдегида) широко используется как консервант биопрепаратов, в дублении кож и в дезинфекции.

Ацетальдегид (CH_3CHO) – промежуточный продукт спиртового брожения. Акролеин ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) образуется, в частности, при поджаривании жиров и мяса. Самых известные "кондитерских" альдегиды – коричный, ванилин и ванилаль:



Метиламилкетон и метилгептилкетон содержатся в сыре "рокфор", где образуются в результате бактериального разложения жирных кислот. Они же образуются при прогоркании жиров. Диацетил является главным душистым веществом сливочного масла (и добавляется в маргарин при его производстве).

Б. Являясь высокореакционноспособными веществами, альдегиды и кетоны являются сырьем для многочисленных органических синтезов самых разных химических продуктов:

- пластмассы (фенол- и мочевиноформальдегидные смолы);
- клеи (ацетиленовые спирты и виниловые эфиры);
- спирты, карбоновые кислоты и их производные;
- галогенопроизводные;
- красители (производные бензо-, нафта- и антрахинонов);
- сырье для парфюмерной и фармацевтической промышленности;
- восстановители в производстве зеркал;
- реактивы аналитической химии.