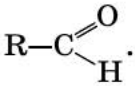
§ 19 Альдегиды и кетоны

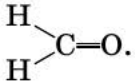
Строение

Альдегиды — органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу $>C=O$, соединённую с атомом водорода и углеводородным радикалом.

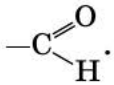
Общая формула альдегидов имеет вид



В простейшем альдегиде — формальдегиде — роль углеводородного радикала играет атом водорода:

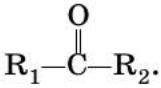


Карбонильную группу, связанную с атомом водорода, часто называют *альдегидной*:



Органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами, называют **кетонами**.

Общая формула кетонов имеет вид



Карбонильную группу кетонов называют кетогруппой.

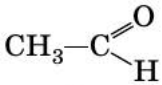
В простейшем кетоне — ацетоне — карбонильная группа связана с двумя метильными радикалами:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3.$$

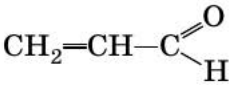
ацетон

Номенклатура и изомерия

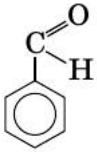
В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с альдегидной группой, различают предельные, непредельные, ароматические, гетероциклические и другие альдегиды.



уксусный альдегид (этаналь)

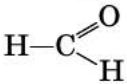


акролеин (пропеналь)

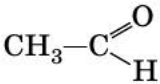


бензальдегид (бензойный альдегид)

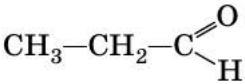
В соответствии с номенклатурой ИЮПАК названия предельных альдегидов образуются от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с помощью суффикса **-аль**. Например:



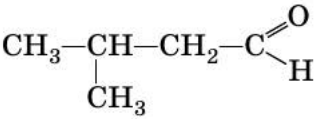
метан**аль** (формальдегид, рис. 45)



этан**аль** (ацетальдегид)



пропан**аль**



3-метилбутан**аль**

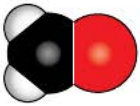


Рис. 45. Модель молекулы формальдегида

Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Поскольку эта функциональная группа всегда располагается на конце углеродной цепи, альдегидный атом углерода получает номер 1 и указывать цифрой положение этой группы в названии вещества нет необходимости.

Наряду с систематической номенклатурой используют и тривиальные названия широко применяемых альдегидов (табл. 6). Эти названия, как правило, образованы от названий карбоновых кислот, соответствующих альдегидам.

Для названия кетонов по систематической номенклатуре кетогруппу обозначают суффиксом **-он** и цифрой, которая указывает номер атома углерода карбонильной группы (нумерацию следует начинать от ближайшего к кетогруппе конца цепи). Например:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3,$$

пентан**он-2**

$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_3.$$

2-**метил**пентан**он-3**

Для альдегидов характерен только один вид структурной изомерии — изомерия углеродного скелета, которая возможна с бутаналя (см. табл. 6), а для кетонов

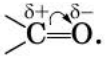
ТРИВИАЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ *Таблица 6*

Альдегид	Систематическое название (ИЮПАК)	Тривиальное название	$t_{кип}$, °C
$HCHO$	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	–21
CH_3CHO	Этаналь	Уксусный альдегид	21
CH_3CH_2CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид	48
$CH_2{=}CHCHO$	Пропеналь	Акролеин	53
$CH_3CH_2CH_2CHO$	Бутаналь	Масляный альдегид	74
$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{CH}-CHO$	2-Метилпропаналь	Изомасляный альдегид	64
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	Пентаналь	Валериановый альдегид	103
C_6H_5CHO	Бензальдегид	Бензойный альдегид	179

также и изомерия положения карбонильной группы (запишите структурные формулы изомеров пентанона и назовите их). Кроме этого, для них характерна и межклассовая изомерия (пропаналь и пропанон).

Физические свойства

В молекуле альдегида или кетона вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродным атомом связь C=O сильно поляризована за счёт смещения электронной плотности π-связи к кислороду:



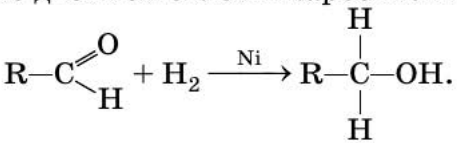
Альдегиды и кетоны — полярные вещества с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Низшие члены ряда альдегидов и кетонов (формальдегид, уксусный альдегид, ацетон) растворимы в воде неограниченно. Их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов (см. табл. 6). Это связано с тем, что в молекулах альдегидов и кетонов, в отличие от спиртов, нет подвижных атомов водорода и они не образуют ассоциатов за счёт водородных связей. Низшие альдегиды имеют резкий запах. У альдегидов, содержащих от четырёх до шести атомов углерода в цепи, неприятный запах. Высшие альдегиды и кетоны обладают цветочными запахами и применяются в парфюмерии.

Химические свойства предельных альдегидов и кетонов

Наличие альдегидной группы в молекуле определяет характерные свойства альдегидов.

Реакции восстановления

Присоединение водорода к молекулам альдегидов происходит по двойной связи в карбонильной группе:



Продуктом гидрирования альдегидов являются первичные спирты, кетонов — вторичные спирты.

Так, при гидрировании уксусного альдегида на никелевом катализаторе образуется этиловый спирт, при гидрировании ацетона — пропанол-2:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-OH,$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-CH_3.$$

Гидрирование альдегидов — *реакция восстановления*, при которой понижается степень окисления атома углерода, входящего в карбонильную группу.

Реакции окисления

Альдегиды способны не только восстанавливаться, но и *окисляться*. При окислении альдегиды образуют карбоновые кислоты. Схематично этот процесс можно представить так:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}.$$

Из пропионового альдегида (пропаналя), например, образуется пропионовая кислота:

$$CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}.$$

пропионовый альдегид (пропаналь) — пропионовая кислота (пропановая кислота)

Альдегиды окисляются даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор оксида серебра. В упрощённом виде этот процесс можно выразить уравнением реакции:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Ag_2O \xrightarrow{t} R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + 2Ag.$$

Например:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Ag_2O \xrightarrow{t} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + 2Ag\downarrow.$$

уксусный альдегид (этаналь) — уксусная (этановая) кислота

Более точно этот процесс отражает уравнение:

$$\underset{\text{альдегид}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{соль карбоновой кислоты}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONH_4\end{matrix}} + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + H_2O.$$

Если поверхность сосуда, в котором проводится реакция, была предварительно обезжирена, то образующееся в ходе реакции серебро покрывает её тонкой ровной плёнкой, образуя зеркальную поверхность. Поэтому эту реакцию называют *реакцией «серебряного зеркала»*. Её широко используют для изготовления зеркал, серебрения украшений и ёлочных игрушек.

Окислителем альдегидов может выступать и свежеосаждённый гидроксид меди (II). Образующийся в ходе реакции гидроксид меди (I) CuOH сразу разлагается на оксид меди (I) красного цвета и воду:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + \underset{\text{синий творожистый}}{2Cu(OH)_2} \xrightarrow{t} R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + \underset{\text{красный мелкокристаллический}}{Cu_2O\downarrow} + 2H_2O.$$

Эта реакция, так же как реакция «серебряного зеркала», используется для обнаружения альдегидов (рис. 46).

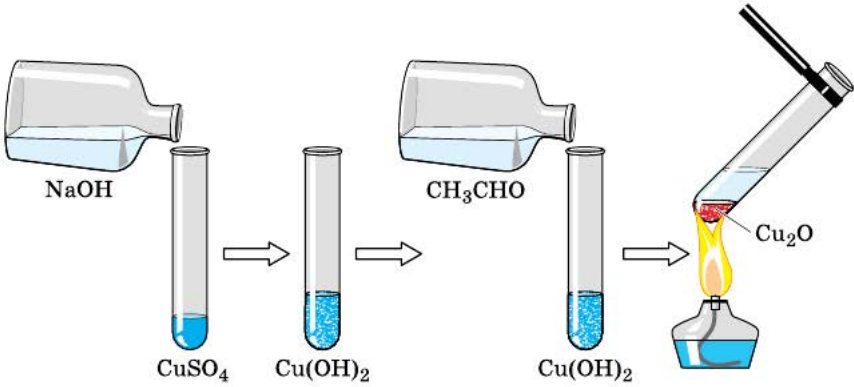


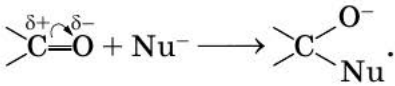
Рис. 46. Качественная реакция альдегида с гидроксидом меди (II)

Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни таким слабым окислителем, как аммиачный раствор оксида серебра.

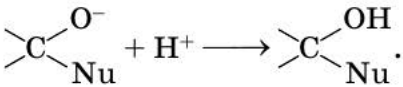
Реакции присоединения

Так как в состав карбонильной группы входит двойная связь, альдегиды и кетоны способны вступать в реакции присоединения. Связь C=O полярна, на атоме углерода сосредоточен частичный положительный заряд.

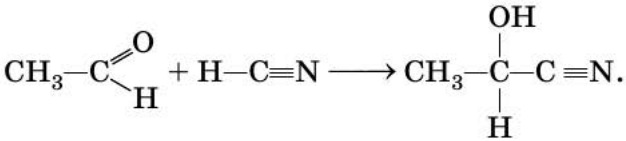
Альдегиды и кетоны вступают в реакции *нуклеофильного присоединения*. Такие реакции начинаются с взаимодействия атома углерода карбонильной группы со свободной электронной парой нуклеофильного реагента (Nu):



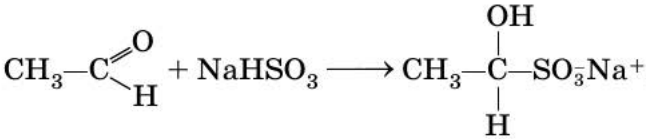
Затем образовавшийся анион присоединяет протон или другой катион:



При нуклеофильном присоединении циановодорода в присутствии следов щелочей к альдегидам и кетонам образуются гидроксинитрилы (циангидрины):



Альдегиды и метилкетоны вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с гидросульфитом натрия:



Образующиеся при этом гидросульфитные производные альдегидов и кетонов при нагревании с минераль-

ными кислотами разлагаются с образованием первоначальных карбонильных соединений:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-SO_3^-Na^+ + HCl \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{O}{\underset{H}{C}} + NaCl + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Альдегиды и кетоны способны присоединять магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра). Эти соединения получают взаимодействием металлического магния с галогеналканом в абсолютном (обезвоженном) диэтиловом эфире:

$$RBr + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} R-Mg-Br.$$

Углеводородный радикал R магнийорганического соединения, на котором сосредоточен частичный отрицательный заряд, присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а остаток MgX — к атому кислорода:

$$\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} + \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}X \longrightarrow R-\underset{|}{\overset{|}{C}}-O-MgX \xrightarrow[-Mg(OH)X]{H_2O} R-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH.$$

После разложения полученного продукта водным раствором кислоты образуется спирт.

Используя эту реакцию, из формальдегида можно получить первичный спирт, из любого другого альдегида — вторичный спирт, а из кетона — третичный спирт. Например, из уксусного альдегида и этилмагнийбромида может быть получен бутанол-2:

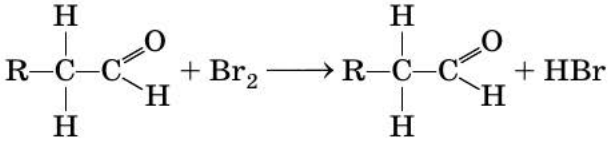
$$CH_3-\overset{O}{\underset{H}{C}} + CH_3-CH_2-MgBr \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-O-MgBr \xrightarrow{H_2O}$$

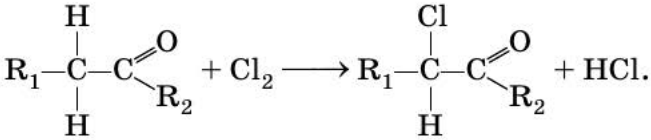
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-OH + Mg(OH)Br.$$

Альдегиды и кетоны реагируют с галогенами, вступая в *реакцию замещения* (α-галогенирования), даже при отсутствии освещения. При этом на галоген замещаются только атомы водорода при соседнем с карбонильной группой атоме углерода (атомы водорода при α-углеродном атоме).

Не рассматривая механизм реакции, можно записать уравнения:



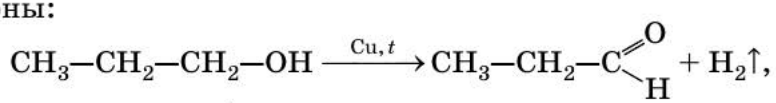
или



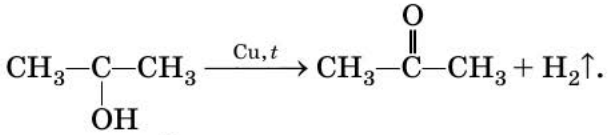
Альдегиды вступают в реакцию *поликонденсации*. Изучая фенолы, мы подробно рассмотрели взаимодействие метаналя (формальдегида) с фенолом (см. § 18), приводящее к образованию фенолоформальдегидных смол.

Способы получения

Альдегиды и кетоны могут быть получены *окислением* или *дегидрированием спиртов*. Эти реакции подробно рассмотрены в § 17. Ещё раз отметим, что при окислении или дегидрировании первичных спиртов могут быть получены альдегиды, а вторичных спиртов — кетоны:



пропанол-1 пропионовый альдегид



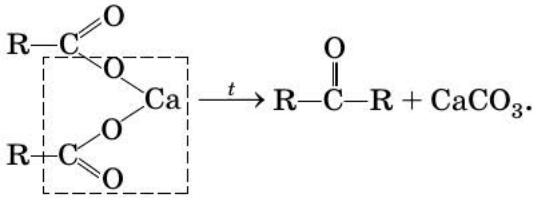
пропанол-2 ацетон

Реакция Кучерова (гидратация алкинов) рассмотрена в § 13. Напомним, что из ацетилена в результате реакции получается уксусный альдегид, из гомологов ацетилена — кетоны:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4,\ t} CH_3{-}C\begin{matrix}{\diagup\!\!\!\!\diagup}O \\ {\diagdown}H\end{matrix},$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4,\ t} CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3.$$

При *нагревании кальциевых* или *бариевых солей карбоновых кислот* образуются кетон и карбонат металла:



Отдельные представители альдегидов и их значение

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) HCHO — бесцветный газ с резким запахом и температурой кипения –21 °C, хорошо растворим в воде. Ядовит! Раствор формальдегида в воде (40%) называют формалином и применяют для дезинфекции. В сельском хозяйстве формалин используют для протравливания семян, в кожевенной промышленности — для обработки кож. Формальдегид необходим для получения уротропина — лекарственного вещества. Иногда спрессованный в виде брикетов уротропин применяют в качестве горючего (сухой спирт). Большое количество формальдегида расходуется при получении фенолоформальдегидных смол и некоторых других веществ (см. рис. 44).

Уксусный альдегид (этаналь) CH_3CHO — жидкость с резким, неприятным запахом и температурой кипения 21 °C, хорошо растворим в воде. Ядовит! Из уксусного альдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту и ряд других веществ, он используется для производства различных пластмасс.

?

1 Сколько атомов углерода содержится в молекулах простейшего альдегида, простейшего кетона? Назовите эти вещества. Приведите синонимы их названий.

2 Назовите вещества, структурные формулы которых:

а) $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—C(=O)H$; в) $Br—CH_2—CH_2—C(=O)H$.

б) $CH_2=CH—CH_2—C(=O)H$;

3 Составьте структурные формулы изомеров состава C_4H_8O, содержащих карбонильную группу. К каким классам относятся эти вещества? Назовите их. Составьте уравнения реакций гидрирования этих соединений и укажите названия продуктов реакций.

4 Какой объём формальдегида (н. у.) необходимо подвергнуть гидрированию для получения 16 г метилового спирта?
Ответ: 11,2 л HCHO.

5 Составьте уравнение реакции гидрирования диметилкетона (ацетона). Какова молярная масса продукта реакции?

6 В ходе реакции «серебряного зеркала» образовалась карбоновая кислота, имеющая относительную молекулярную массу, равную 88. Какие органические вещества могли быть реагентами в этой реакции? Используя структурные формулы, составьте возможные уравнения этой реакции.

7 Какая масса ацетальдегида необходима для восстановления 0,54 г серебра из его оксида? Какое количество вещества гидроксида калия необходимо для нейтрализации образующейся при этом уксусной кислоты?
Ответ: 0,11 г CH_3CHO, $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль KOH.

8 В одном из сосудов находится раствор ацетона, в другом — ацетальдегида. Предложите способы определения содержимого каждого сосуда.

9 При сгорании 4,5 г органического вещества образовалось 3,36 л (н. у.) углекислого газа и 2,7 мл воды. Определите молекулярную и структурную формулы вещества, если его плотность по воздуху равна 1,035. Объясните этимологию названий этого вещества. Каковы области его применения?

10 Составьте уравнения реакций, протекающих при бромировании пропаналя на свету. Какие продукты образуются при этом? Назовите их.

11 При окислении гидроксидом меди (II) 11,6 г кислородсодержащего органического соединения образовалось 14,8 г одноосновной карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 4,48 л (н. у.) газа. Определите молекулярную и структурную формулы исходного соединения.

12 При окислении 1,18 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Определите массовые доли альдегидов в смеси.
Ответ: 25,4% HCHO, 74,6% CH_3CHO.

13 Выберите верные утверждения. Уксусный альдегид реагирует с:
1) гидроксидом меди (II);
2) оксидом меди (II);
3) этиленом;
4) водородом;
5) хлороводородом;
6) аммиачным раствором оксида серебра.
Напишите уравнения возможных реакций.

14 Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHO + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + \ldots + K_2SO_4 + H_2O.$$

Определите окислитель и восстановитель.

15 Выполните учебно-исследовательский проект на тему: «Ароматные молекулы: альдегиды и кетоны в природе и в жизни человека».

§ 20 Карбоновые кислоты

Строение

Вещества, содержащие в молекуле одну или несколько карбоксильных групп, называются **карбоновыми кислотами**.

Группа атомов $-C\begin{matrix}{=}O\\{-}OH\end{matrix}$ называется *карбоксильной группой* или *карбоксилом*.