

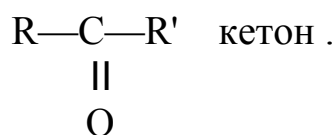
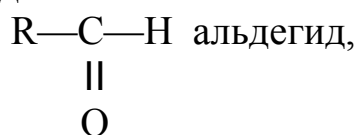
Тема 12: Карбонильные соединения

1. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение
2. Химические свойства карбонильных соединений
3. Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Общая характеристика карбонильных соединений: строение, классификация, номенклатура, изомерия, электронное строение

Органические соединения, содержащие в составе своей молекулы полярную карбонильную (оксо-) группу $\text{C}=\text{O}$, называются **карбонильными**, или **оксосоединениями**.

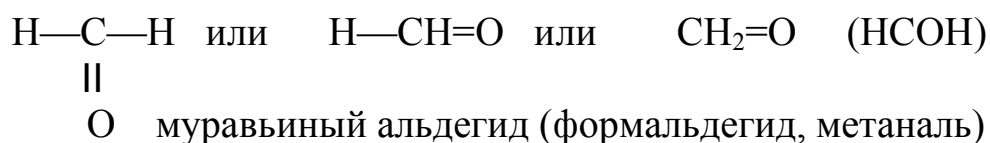
В зависимости от заместителей, связанных с оксогруппой, эти вещества подразделяют на **альдегиды и кетоны**. В **альдегидах** с карбонильной группой связаны углеводородный радикал и атом водорода (в простейшем случае — два атома водорода), тогда как в **кетонах** карбонильный углерод связан с двумя углеводородным радикалами.



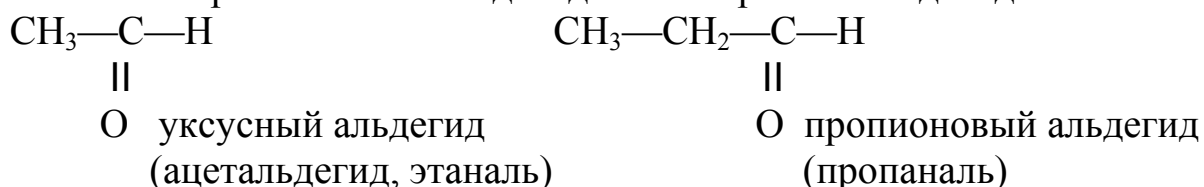
Благодаря особенностям в строении альдегиды и кетоны обладают высокой реакционной способностью, что и обуславливает их широкое применение в органическом синтезе.

Общая формула предельных карбонильных соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

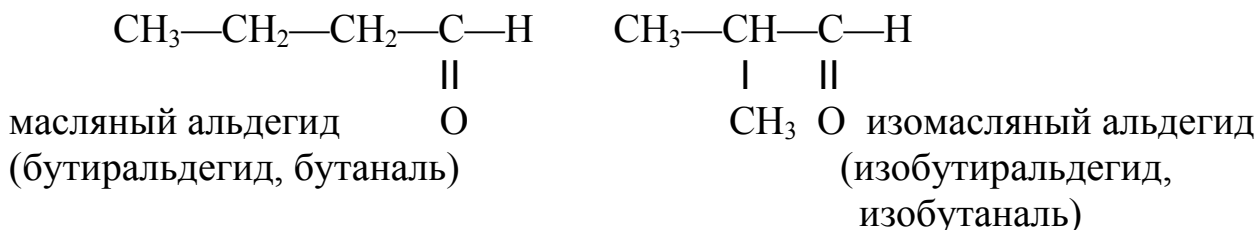
Номенклатура альдегидов. Как мы увидим дальше, альдегиды легко окисляются, образуя кислоты с тем же углеродным скелетом. Наиболее употребительны русские и международные тривиальные названия альдегидов, происходящие от соответствующих тривиальных названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении. Простейший альдегид содержит один атом углерода, он называется муравьиным альдегидом или формальдегидом. Его состав и строение выражаются формулами:



Это единственный альдегид, в котором карбонильная группа связана с двумя водородными атомами, или, иначе, в котором альдегидная группа соединена не с углеводородным остатком, а с атомом водорода. Все альдегиды имеют строение, соответствующее приведенной выше формуле. Альдегид, содержащий в молекуле два углеродных атома, называется уксусным альдегидом или ацетальдегидом; следующий гомолог содержит три углеродных атома и называется пропионовым альдегидом или пропиональдегидом:

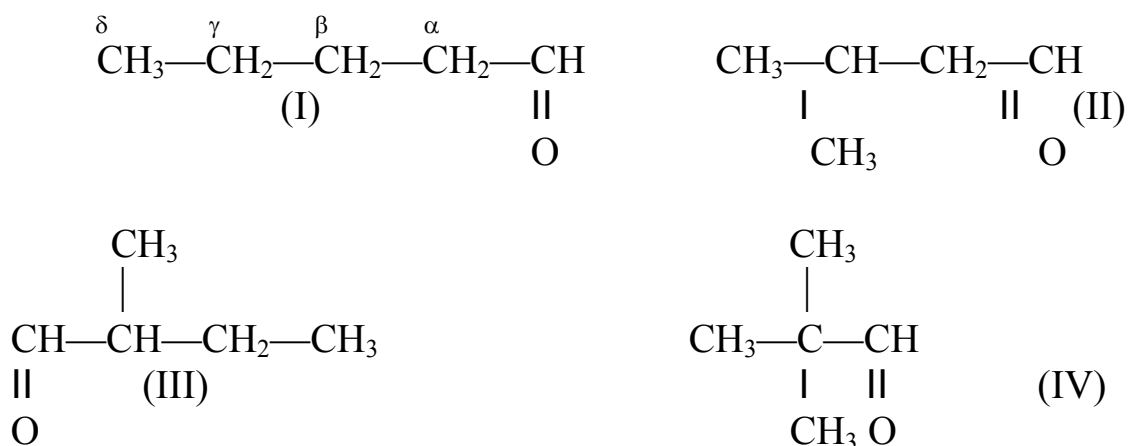


Альдегиды с четырьмя углеродными атомами, состав которых можно представить формулой $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{O}$, называются масляными альдегидами, они существуют в виде *двух изомеров*, различающихся строением углеродного скелета:



Альдегидная группа может быть образована только первичным углеродным атомом, поэтому она всегда расположена на конце углеродной цепи молекулы альдегида.

Альдегиды $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{O}$ с пятью углеродными атомами (четыре изомера) называются валериановыми альдегидами:



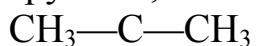
Из них лишь нормальный (I) называется собственно валериановым или валеральдегидом и только один (II) – изовалериановым или изовалеральдегидом; для остальных из этих альдегидов изостроения

используются систематические названия. Альдегиды (II) и (III) имеют один углеродный скелет, но изомерны по положению альдегидной группы.

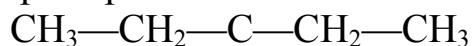
По международной заместительной номенклатуре названия альдегидов производят от заместительных названий соответствующих по углеродному скелету углеводородов, добавляя окончание – аль. Выбирая в формуле наиболее длинную (главную) углеродную цепь, в нее включают альдегидный углерод. Нумерацию цепи начинают с альдегидного углерода; при этом, поскольку альдегидная группа всегда находится при первичном углероде и, следовательно, в начале цепи, *цифру 1, относящуюся к альдегидной группе, перед названием основы можно и не ставить*. В соответствии с этим по заместительной номенклатуре название муравьиного альдегида – метаналь, уксусного – этаналь, н-валерианового (I) – пентаналь, изовалерианового (II) – 3-метил-1-бутаналь, или просто 3-метилбутаналь, а его изомера (III) – 2-метилбутаналь.

По рациональной номенклатуре более сложные альдегиды (главным образом изостроения) рассматривают: а) как производные уксусного альдегида $\text{CH}_3\text{—CH=O}$, в метильной группе которого атомы водорода замещены углеводородными радикалами, или б) как производные нормального альдегида, соответствующего самой длинной цепи, перед тривиальным названием которого указывают название боковых радикалов; положения последних в цепи нормального альдегида обозначают греческими буквами. (В цепи альдегидов и кетонов буквой α обозначают углерод, соседний с карбонильным углеродом, следующий за ним – буквой β и т.д., как показано в формуле (I) валерианового альдегида.) Соответственно изовалериановый альдегид (II) может быть назван как изопропилуксусный или β -метилмасляный альдегид; его изомер (III) – метилэтилуксусный или α -метилмасляный альдегид; изомер (IV) – триметилуксусный или α,α -диметилпропионовый альдегид.

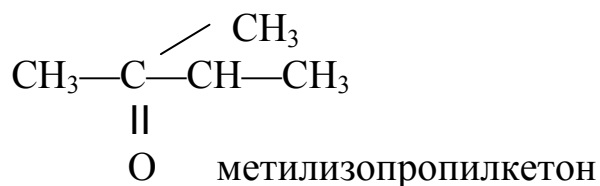
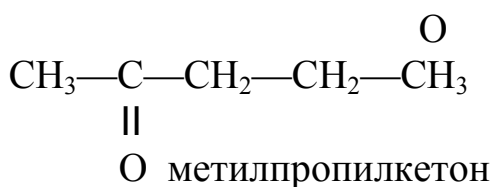
Номенклатура и изомерия кетонов. По международной радикально-функциональной номенклатуре названия кетонов, производят из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, и от окончания – кетон. Например:



II диметилкетон
О (ацетон)

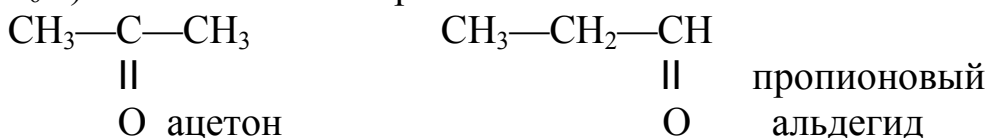


II диэтилкетон



Диметилкетон, или, как его обычно называют (тривиальное название), ацетон, является простейшим кетоном. Мы привели также формулы трех изомерных друг другу гомологов ацетона. На их примерах видно, что изомерия кетонов обусловлена с одной стороны, изомерией углеродного скелета (метилпропилкетон и метилизопропилкетон), с другой – изомерией положения карбонильной (кето-) группы в углеродной цепи молекулы (диэтилкетон и метилпропилкетон). Кетоны, в которых карбонильная группа связана с различными радикалами, называют смешанными кетонами (метилпропилкетон, метилизопропилкетон).

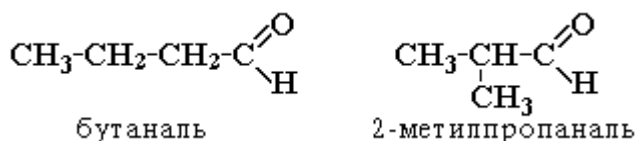
Кетогруппа может быть образована только вторичными углеродными атомами; образование же карбонильной группы за счет первичных углеродных атомов, как мы видели, характерно для альдегидов. Из этого следует, что кетоны и альдегиды с одинаковым числом углеродных атомов изомерны друг другу по положению карбонильной группы. Так, ацетон и пропионовый альдегид имеют один состав ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и являются изомерами:



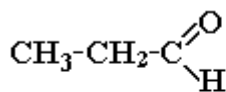
По международной заместительной номенклатуре названия кетонов производят от заместительных названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним окончания –он. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе кетонная группа. Цифру, обозначающую положение этой группы, ставят перед названием основы (главной цепи). В соответствии с этим по заместительной номенклатуре диметилкетон (ацетон) имеет название пропанон, диэтилкетон – 3-пентанон, метилпропилкетон – 2-пентанон, метилизопропилкетон – 3-метил-2-бутанон.

Изомерия альдегидов:

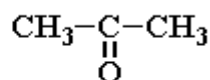
- изомерия углеродного скелета, начиная с C_4



- межклассовая изомерия с кетонами, начиная с C_3

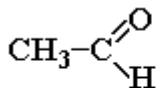


пропаналь

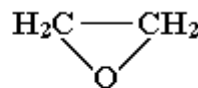


пропанон
(ацетон)

циклическими оксидами (с C₂)

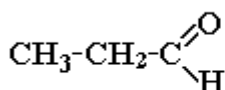


этаналь
(ацетальдегид)

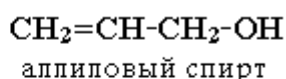


этиленоксид
(эпоксид)

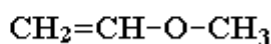
непредельными спиртами и простыми эфирами (с C₃)



пропаналь



аллиловый спирт

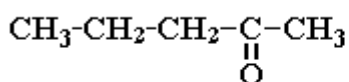


метилвиниловый эфир

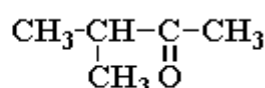
- Енолизация, кето-енольная таутомерия.**

Изомерия кетонов:

- углеродного скелета (с C₅)

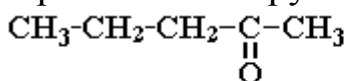


пентанон-2

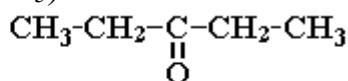


3-метилбутанон-2

- положения карбонильной группы (с C₅)



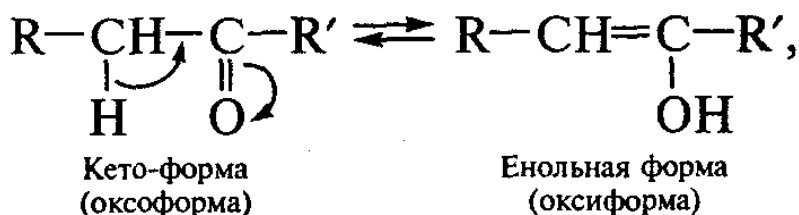
пентанон-2



пентанон-3

- межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

- Енолизация, кето-енольная таутомерия.** Карбонильная группа альдегидов и кетонов оказывает сильное электроноакцепторное влияние на соседние с ней атомы углерода (их часто называют α-углеродными атомами), наводя на них частичный положительный заряд. Это обуславливает высокую подвижность атома водорода при углеродном атоме и возможность его миграции к атому кислорода карбонильной группы. Образующиеся при этом непредельные спирты называются енолами, а сам процесс – енолизацией. Енолизация карбонильных соединений обратима:



где R' — атом водорода или алкильный радикал.

Это явление, заключающееся в самопроизвольной, обратимой изомеризации двух и более форм одного вещества за счет миграции протона водорода, называется таутомерией. Таким образом, таутомеры (структурные изомеры) легко подвергаются взаимным превращениям и отличаются друг от друга только распределением электронов и положением подвижного атома.

Конкретный случай таутомерии, рассмотренный нами, относится к кето-енольной таутомерии. Необходимо отметить, что такие взаимопревращения могут катализироваться как кислотами, так и основаниями. В случае простых альдегидов и кетонов равновесие сильно сдвинуто в сторону образования кето-формы (при обычных условиях в 100 г ацетальдегида содержится $6 \cdot 10^{-7}$ енола, а в ацетоне — $2,4 \cdot 10^{-4}$ енола). Таким образом, кето-форма более устойчива, чем енольная.

Физические свойства

В обычных условиях формальдегид — газообразное вещество резким удушливым запахом. Остальные альдегиды и кетоны — сильно пахнущие бесцветные жидкости или твердые вещества. Высшие альдегиды обладают цветочными запахами и широко применяются в парфюмерии.

Высокая полярность карбонильных соединений обуславливает некоторые особенности их физических свойств. Альдегиды и кетоны имеют более высокие температуры кипения, чем сравнимые ими по молекулярной массе алкены и другие углеводороды, что обусловлено наличием диполь-дипольных взаимодействий. Однако оксосоединения не способны образовывать межмолекулярные водородные связи, вследствие чего температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот. Температуры кипения кетонов несколько выше, чем у изомерных им альдегидов.

Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Однако, растворимость карбонильных соединений резко уменьшается для членов гомологического ряда, начиная с C5. Плотность растворов оксосоединений ниже 1 мг/мл.

Электронное строение карбонильной группы

Реакционная способность альдегидов и кетонов обусловлена наличием активной карбонильной группы. Двойная связь функциональной группы оксосоединений по своей физической природе сходна с двойной связью между атомами углерода в алкенах (рис.).

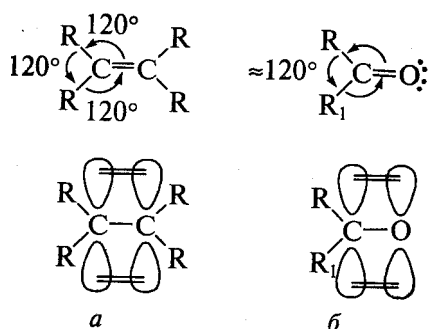
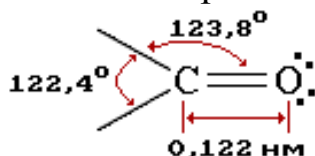
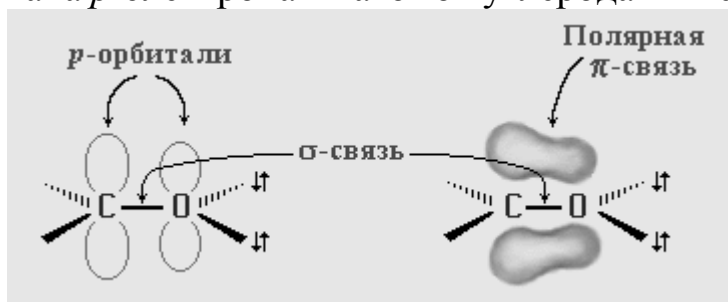


Рис. Схема строения молекулы алкена (а), альдегида и кетона (б): R – алкильный заместитель; R₁ – атом водорода в альдегидах или второй алкильный заместитель в кетонах

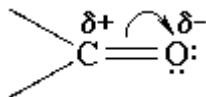
Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует 3 σ -связи (одна из них - связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.



π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода.



Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные π -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.

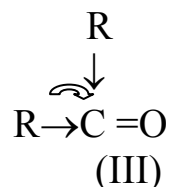
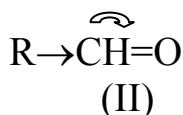
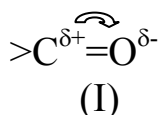


Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе H^+ .

2. Химические свойства карбонильных соединений

Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом *альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны*.

В карбонильной группе кислород более электроотрицателен, чем углерод, поэтому π -электроны двойной связи смещены к кислороду. Эта связь значительно поляризована, чем объясняется активность карбонильной группы (I):

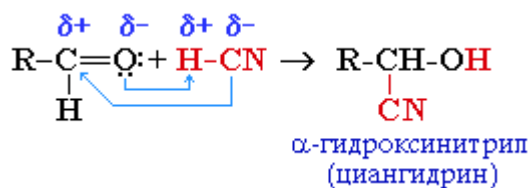


Алкильные остатки обладают электродонорными свойствами (способностью подавать электроны). В альдегидах смещение электронов от алкила к карбонильному углероду (II) уменьшает его частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому реакционная способность карбонильной группы в уксусном альдегиде $\text{CH}_3\text{—CH=O}$ уже несколько меньше, чем в муравьином $\text{CH}_2=\text{O}$, в котором карбонильный углерод не связан с алкилом. В ряду альдегидов реакционная способность уменьшается по мере усложнения алкильных радикалов. В кетонах под влиянием двух алкилов (III) положительный заряд карбонильного углерода и, следовательно, активность карбонильной группы еще более уменьшены.

1. Реакции присоединения по карбонильной группе

Присоединение большинства реагентов по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения A_N (от англ. *nucleophile addition*).

1. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN :



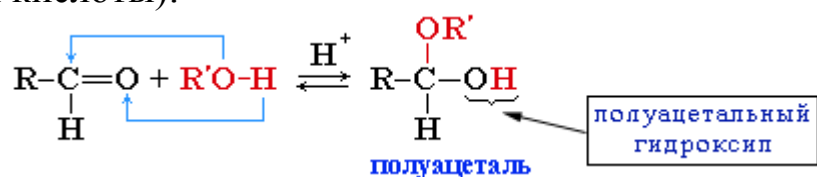
Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α -гидроксикислот $\text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{OH}$ по реакции: $\text{R}-\text{CH}(\text{CN})\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{CH}(\text{COOH})\text{OH} + \text{NH}_3$

2. Присоединение спиртов. Альдегид оставляют стоять в избытке безводного спирта, содержащем небольшое количество безводной минеральной кислоты (обычно соляной). Через некоторое время образуется полуацеталь и затем ацеталь.

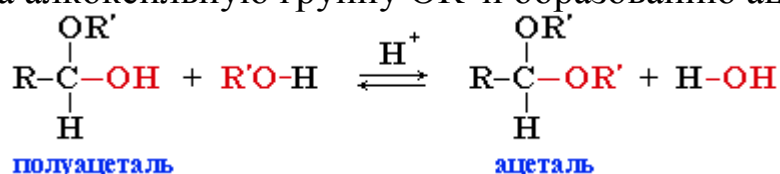
Полуацетали – соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной и алкоксильной ($-\text{OR}$) группами.

Ацетали – соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными (-OR) группами.

Присоединение спиртов с образованием полуацеталей (в присутствии кислоты):



Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к **замещению** полуацетального гидроксила на алкоксильную группу OR' и образованию ацетала:



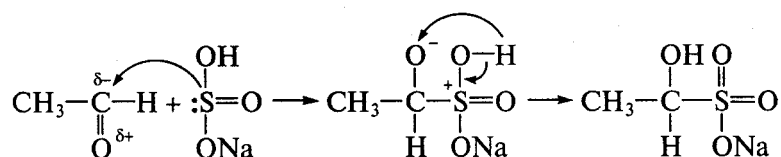
Ацетали как термически устойчивые соединения легко выделить из реакционной смеси. Они устойчивы к воздействию щелочей и окислителей. Благодаря этим качествам образование ацеталей часто используется в органическом синтезе для временной защиты альдегидной группы.

В отличие от простых эфиров ацетали необычайно легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот до соответствующих альдегида и спирта.

Кетоны не вступают в такую реакцию!

3. Присоединение гидросульфита натрия

Присоединение гидросульфита натрия к карбонильным соединениям приводит к образованию кристаллических веществ, обычно называемых гидросульфитными производными соответствующих альдегидов и кетонов.

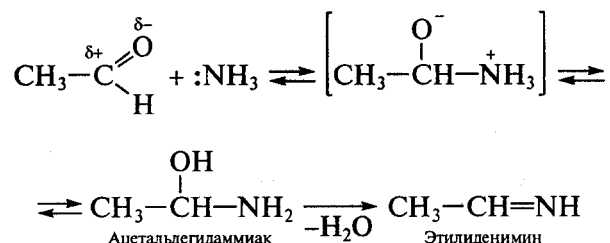


При нагревании с растворами карбоната натрия или минеральными кислот гидросульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона. Реакция с гидросульфитом натрия используется для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки. Необходимо отметить, что гидросульфит натрия взаимодействует с кетонами, содержащими хотя бы один метил-радикал. Кетоны с объемными

заместителями не вступают в эту реакцию, по-видимому, из-за пространственных затруднений.

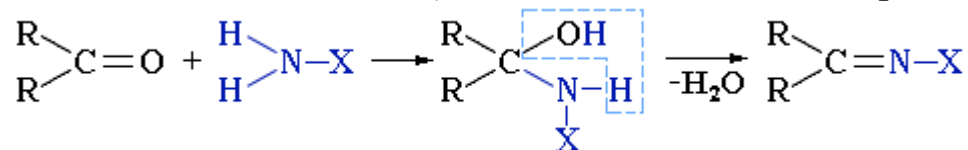
4. Присоединение аммиака и его производных

Альдегиды энергично взаимодействуют с аммиаком с образованием альдегидоаммиаков. Последние малоустойчивы и легко дегидратируются, превращаясь в альдимины:

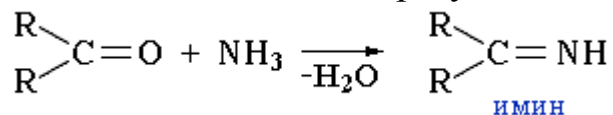


Кетоны с аммиаком реагируют медленно и в достаточно жестких условиях, поэтому реакция с аммиаком позволяет различать альдегиды и кетоны.

Соединения, содержащие аминогруппу, реагируют с альдегидами и кетонами с образованием разнообразных производных. В случае первичных аминов получают кетимины и альдимины, которые являются промежуточными продуктами в общем способе получения вторичных аминов из альдегидов и кетонов (восстановительное аминирование):



При взаимодействии с аммиаком образуются *имины*:



При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином получают *оксимы*, а с гидразином и его производными – *гидразоны*.

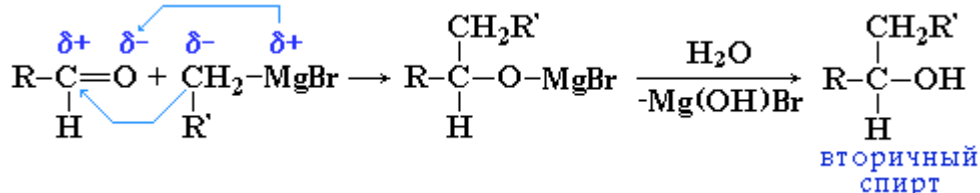
Эти соединения зачастую являются кристаллическими веществами с характерными температурами плавления, поэтому их часто используют для идентификации альдегидов и кетонов.

5. Метоллоорганический синтез. К реакциям нуклеофильного присоединения, связанным с изменением длины углеводородного скелета, относятся взаимодействия карбонильных соединений с органическими производными щелочных и щелочно-земельных металлов: Li, Na, Zn, Mg и др.

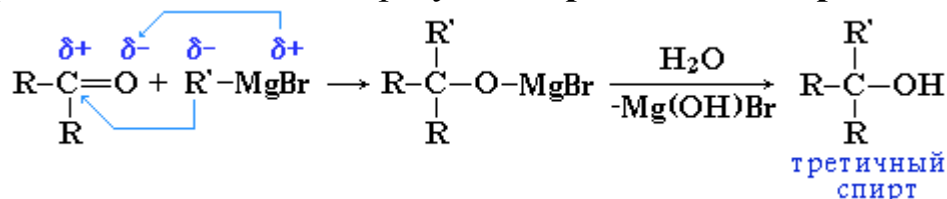
Присоединение R-MgHal к формальдегиду приводит к образованию **первичных спиртов**:



Из альдегидов получают **вторичные спирты**:



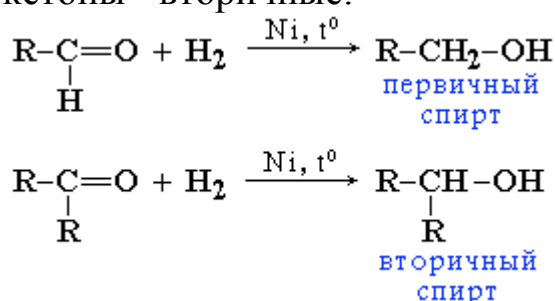
В реакции с кетонами образуются **третичные спирты**:



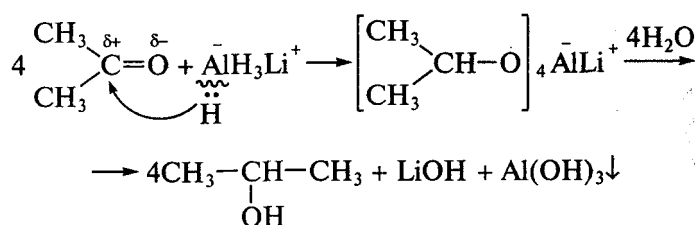
6. Окислительно-восстановительные реакции

Карбонильные соединения способны вступать в реакции окисления-восстановления, которые включают стадию присоединения гидрид-иона к карбонильному углероду.

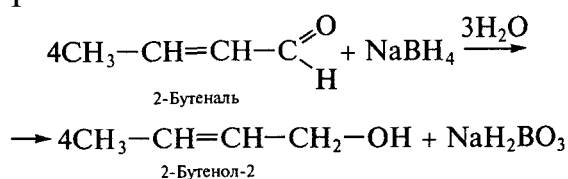
- **Гидрирование карбонильных соединений.** Альдегиды при взаимодействии с водородом в присутствии Ni-катализатора образуют первичные спирты, кетоны - вторичные:



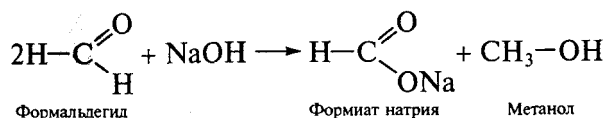
В последнее время восстановление альдегидов и кетонов проводят комплексными гидридами алюминия и бора. Эта реакция, протекающая по механизму нуклеофильного присоединения, связана переносом гидрид-иона (:H) от металла к атому углерода карбонильной группы. Гидрид-ионы одной молекулы гидрида алюминия участвуют в восстановлении четырех молекул альдегида или кетона с образованием комплексного алкоголята алюминия (или бора), гидролиз которого приводит к образованию спиртов.



Борогидрид натрия является мягким восстанавливающим реагентом. Он сравнительно медленно взаимодействует с водой и может быть использован в водных средах. Борогидрид натрия не восстанавливает двойные углерод-углеродные связи, даже если они сопряжены с карбонильной группой, поэтому его используют для восстановления непредельных карбонильных соединений в соответствующие спирты:

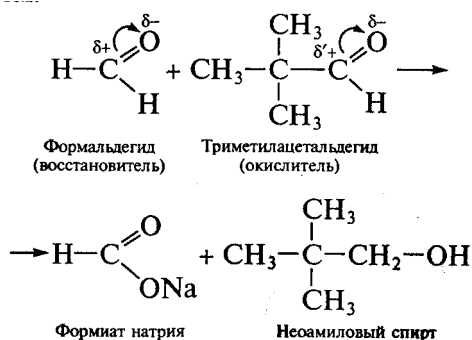


• **Реакция Канницаро.** Реакция представляет собой окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов с действием концентрированного водного или водно-спиртового раствора щелочи при слабом нагревании в присутствии катализаторов (Co, Ni, Ag, Си или их оксидов), сопровождающееся образованием первичных спиртов и солей карбоновых кислот. В эту реакцию вступают альдегиды, в молекулах которых отсутствуют подвижные α -водородные атомы.



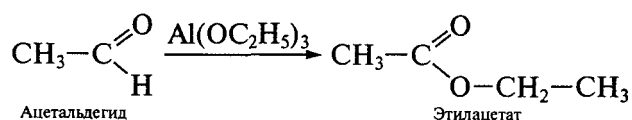
При наличии подвижных α -водородных атомов протекает, как правило, реакция альдольной конденсации.

Реакция Канницаро дает хорошие результаты при взаимодействии двух альдегидов, отличающихся полярностью карбонильных групп. Тогда один из них является окислителем, а другой – восстановителем.



Реакцию Канниццаро применяют для промышленного синтеза многоатомного спирта пентаэритрита, препаративного получения первичных спиртов и карбоновых кислот.

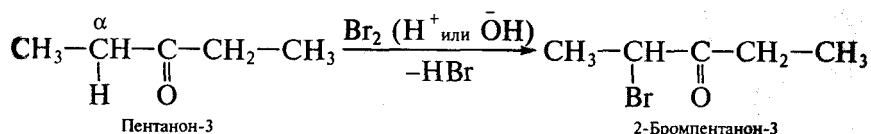
• **Реакция Тищенко (сложноэфирная конденсация альдегидов).** В 1906г. В.Е. Тищенко открыл особый вид межмолекулярного взаимодействия альдегидов. Под влиянием алкоголята алюминия две молекулы, уксусного альдегида взаимодействуют следующим образом.



Это реакция диспропорционирования альдегидов, содержащих α -водородные атомы, под действием алкоголята алюминия с образованием сложных эфиров.

Реакцию Тищенко проводят в безводной среде (иногда в инертном органическом растворителе) при комнатной температуре.

7. Галогенирование карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны, имеющие подвижный атом водорода при α -углеродном атоме, легко вступают в реакции галогенирования в присутствии как кислот, так и оснований:



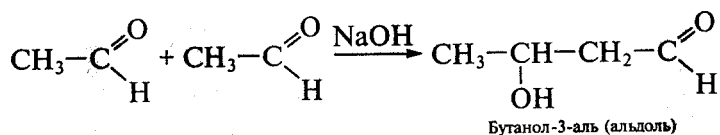
Необходимо отметить, что скорость реакции галогенирования альдегидов и кетонов не зависит от вида галогена. Она зависит только от вида и количества катализатора, определяющего лимитирующую стадию процесса — образование енола или енолят-аниона, которые затем быстро атакуются реагентом.

8. Альдольная и кротоновая конденсации.

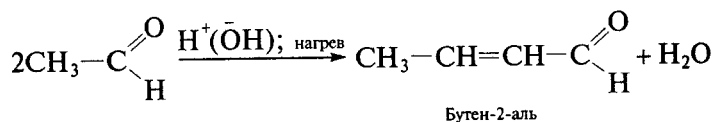
Реакция конденсации приводит к удлинению углеродного скелета за счет возникновения новой углерод-углеродной связи и, сопровождается выделением воды или другого низкомолекулярного вещества.

В качестве примера приведем конденсацию уксусного альдегида под влиянием разбавленных щелочей (А.П. Бородин, 1863-1873; Ш.А. Вюрц), при которой в реакцию вступают две молекулы альдегида, одна реагирует своей карбонильной группой, а вторая — углеродным атомом в α -положении к карбонильной группе, содержащим подвижный атом водорода, по схеме:

Альдольная конденсация:



Кротоновая конденсация:



Названия этих синтезов происходят от конечных продуктов реакций. В первом случае образуется альдегидоспирт (альдоль), во втором – непредельный кротоновый альдегид.

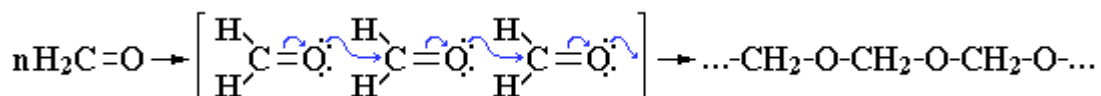
Аналогично в реакцию альдольной конденсации вступают и кетоны. Только в случае кетонов реакция протекает значительно труднее.

9. Полимеризация карбонильных соединений. Молекулы альдегидов, таких, как формальдегид и ацетальдегид, способны к полимеризации с образованием *циклических* и *линейных* полимеров. Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов.

• **ПАРОФОРМ.** Образуется в виде белого осадка при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*). Этот полимер формальдегида имеет невысокую молекулярную массу ($n = 7-8$)



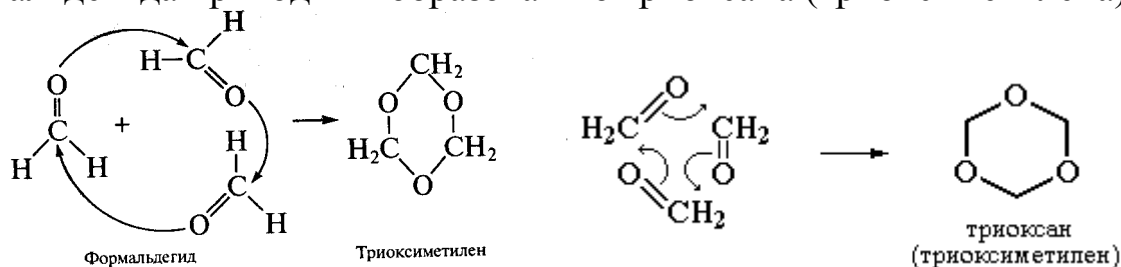
или



Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.

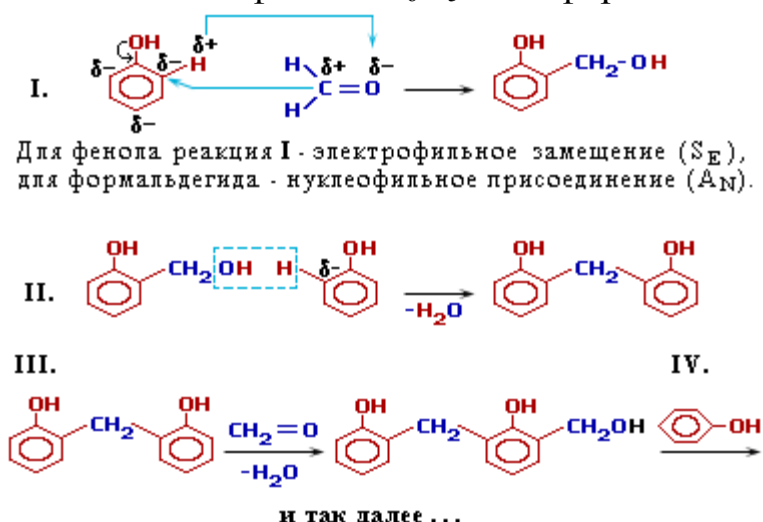
Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

• **ТРИОКСАН.** При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Тримеризация формальдегида приводит к образованию триоксана (триоксиметилена):

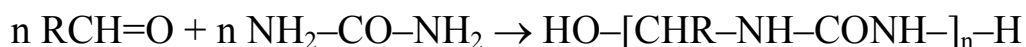


Триоксан используется для получения ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА (полиоксиметилена) с высокой молекулярной массой, обладающего повышенной стабильностью и механической прочностью.

- **ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ** $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола C_6H_5OH с формальдегидом $CH_2=O$.

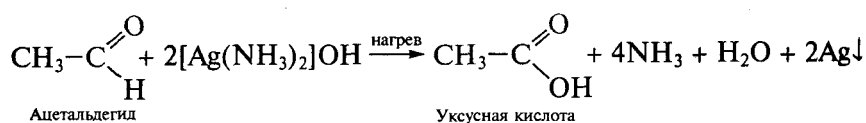


- **КАРБАМИДНЫЕ СМОЛЫ.** Конденсация альдегидов с карбамидом (мочевинной) используется для получения карбамидных (мочевиноальдегидных) смол:



10. Окисление карбонильных соединений. В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются кислородом воздуха до карбоновых кислот, поэтому их хранят в плотно закупоренных сосудах. В тонком органическом синтезе обычно используют гетеролитическое окисление. В качестве окислителей применяют аммиачный раствор гидроксида серебра, реактив Фелинга или перманганат калия. Эти реакции находят широкое применение в аналитической химии, так как позволяют различить альдегиды и кетоны.

В качестве примера приведем широко известную реакцию «серебряного зеркала». При легком нагревании аммиачного раствора гидроксида серебра с альдегидом происходит его окисление до карбоновой кислоты с образованием свободного металлического серебра, которое ровным слоем ложится на предварительно обезжиренную внутреннюю поверхность пробирки:



Эту реакцию используют для серебрения зеркал и елочных игрушек.

Для альдегидов также характерно взаимодействие с реактивом Фелинга, представляющим собой водно-щелочной раствор комплексной соли, образующейся из гидроксида меди (II) и натрий-калиевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с этим реактивом происходит его окисление до карбоновой кислоты, а гидроксид меди(II) восстанавливается до гидроксида меди (I):

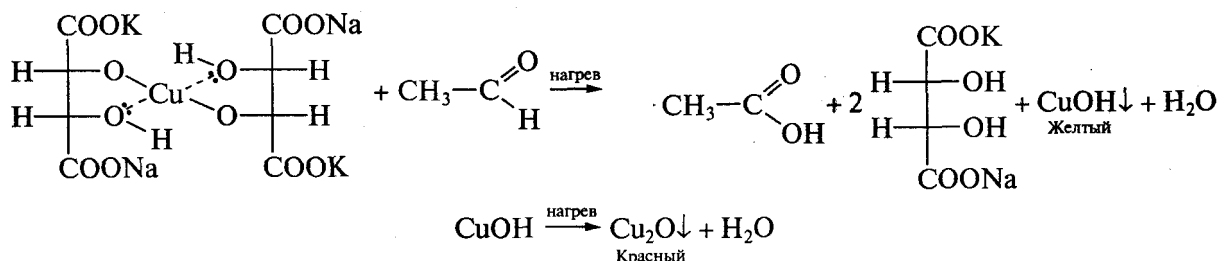
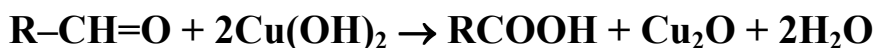
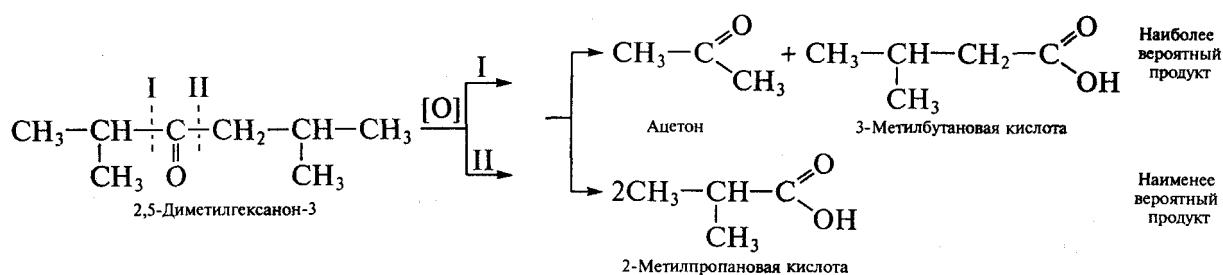


СХЕМА ПРОСТАЯ:

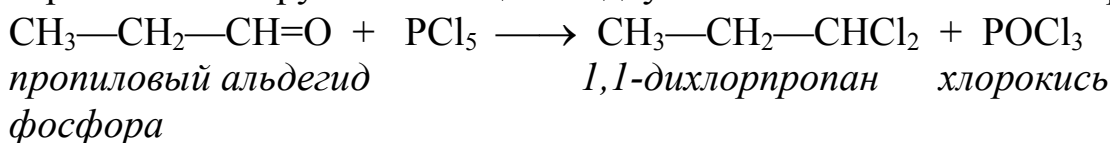


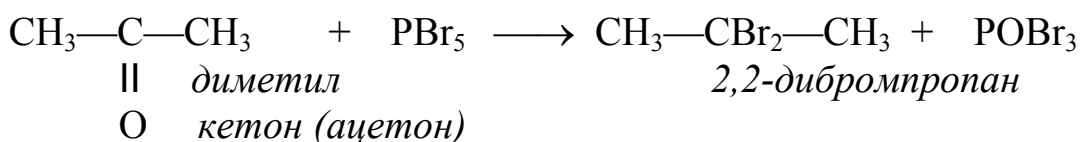
Окисление кетонов идет с большим трудом и в жестких условиях (щелочной раствор перманганата калия, горячая концентрированная азотная кислота, хромовая смесь — дихромат калия в серной кислоте). Окисление кетонов осуществляется с разрывом углеродной цепи по обе стороны от карбонильной группы, и приводит в общем случае к образованию четырех карбоновых кислот, однако окисление наиболее вероятно у наименее гидрогенизированного атома углерода (*правило Попова*):



Реакции замещения кислорода карбонильной группы галогеном

При действии PCl_5 или PBr_5 на альдегиды или кетоны кислород карбонильной группы замещается двумя атомами галогена. Например:



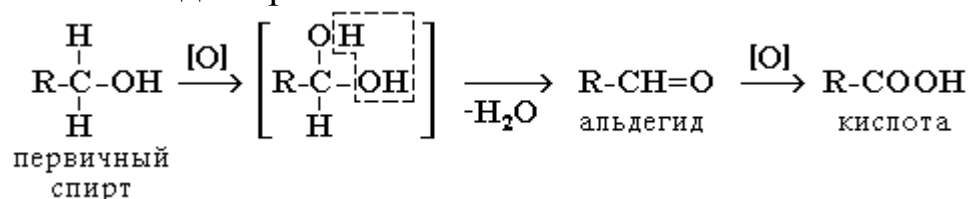


При этом образуются дигалогенпроизводные, в которых оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме.

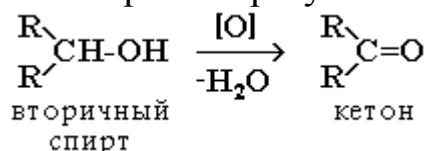
3 Способы получения и практическое использование карбонильных соединений

1. Окисление спиртов

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.

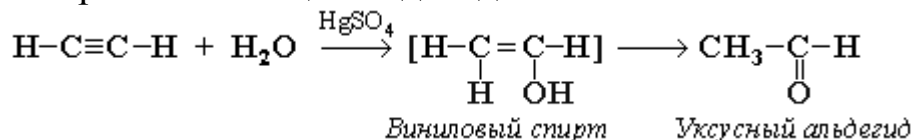


При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

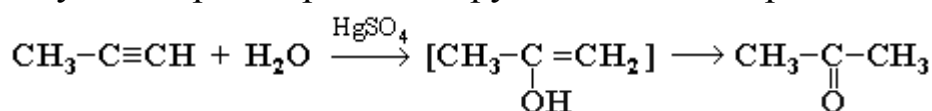


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

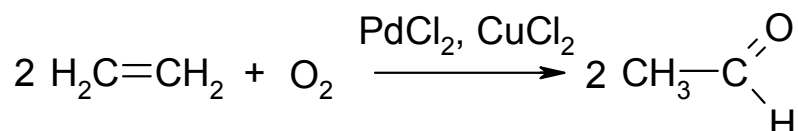
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:

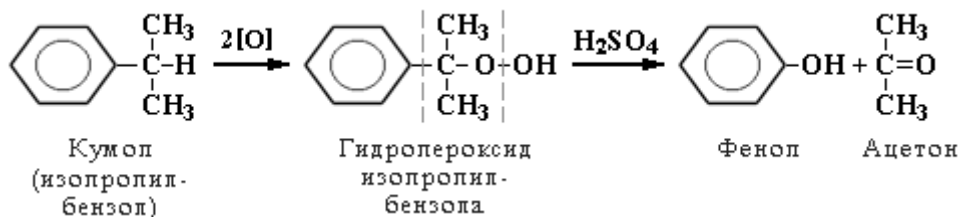


3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu) Реакция Вакера-Хёхста

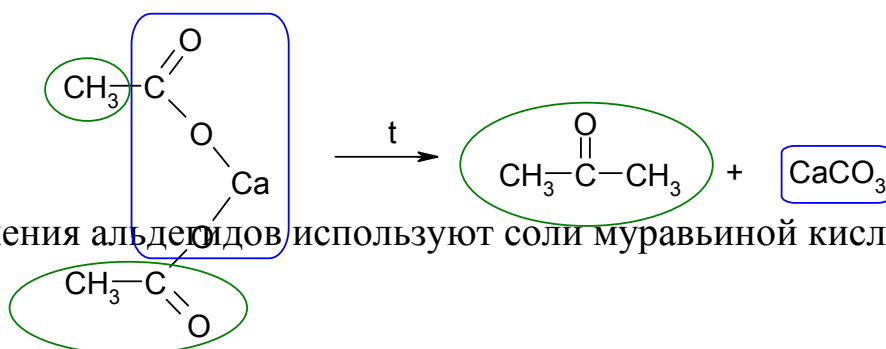


Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы. Эта реакция в настоящее время в основном используется для промышленного синтеза ацетальдегида.

4. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом).

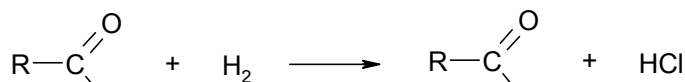


5. Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот. В лабораторных условиях альдегиды и кетоны часто получают нагреванием кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот при температуре 300 °С:



Для получения альдегидов используют соли муравьиной кислоты.

6. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот – реакция Розенмунда



Реакция была открыта в 1872 году А.М. Зайцевым и подробно исследована К.В. Розенмундом в 1918 году

7. Оксосинтез (гидроформилирование). Присоединение угарного газа и водорода к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при нагревании 140-180 °С и давлении 3-8 МПа:



Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь) Это бесцветный газ с резким специфическим запахом, $T_{\text{кип.}} -19,2^\circ\text{C}$. Прекрасно растворим в воде, 40 %-й водный раствор формальдегида называют формалином. Формалин – прекрасное дезинфицирующее и дезодорирующее средство, его используют для обеззараживания зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для хранения анатомических препаратов, бальзамирования и дубления кож и т.д.

Формальдегид широко используют в органическом синтезе, в производстве синтетических смол (феноло-формальдегидных,

карбамидных и др.) и пластмасс, многих лекарственных препаратов и красителей.

Формальдегид токсичен, действует раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывает дегенеративные изменения в паранхиматозных органах. ПДК формальдегида в воздухе $0,003 \text{ мг/м}^3$, а в водоемах хозяйственно-бытового пользования $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь). Это бесцветная жидкость с резким удушающим запахом, $T_{\text{кип}} 20,16^\circ\text{C}$. При разбавлении водой ацетальдегид приобретает запах зеленых яблок. Необходимо отметить, что это соединение смешивается во всех соотношениях с водой и с большинством органических растворителей. **Пары этого вещества вызывают раздражение слизистых оболочек, головную боль, в тяжелых случаях — пневмонию и отек легких.**

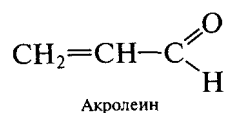
Ацетальдегид применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, винилацетата, глиоксаля, алкиламинов, бутанола, пентаэритрина, как восстановитель при изготовлении зеркал. Подобно формальдегиду он вступает в реакции поликонденсации с аминами, фенолом и другими веществами, образуя синтетические смолы, широко применяемые в промышленности.

Ацетон (2-пропанон, диметилкетон). Это летучая бесцветная жидкость с характерным запахом и $T_{\text{кип}} 56,1^\circ\text{C}$. Хорошо смешивается с водой и многими органическими растворителями (простыми и сложными эфирами, метанолом, этанолом и др.).

Ацетон — растворитель, широко применяемый в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, пироксилина (бездымного пороха). Благодаря сравнительно малой токсичности он используется в пищевой и фармацевтической промышленности. Ацетон служит сырьем для синтеза кетона, уксусного ангидрида, метилметакрилата, который широко используется при синтезе органического стекла и многих других соединений.

Как один из продуктов метаболизма высших жирных кислот в живых организмах ацетон и некоторые кетокислоты (кетоновые, или ацетоновые, тела) могут накапливаться в организме человека, являясь одним из признаков такого тяжелого заболевания, как сахарный диабет.

Акролеин (пропеналь, акриловый альдегид). Это бесцветная жидкость с удушливым запахом, $T_{\text{кип}} 52,7^\circ\text{C}$. Растворяется во многих растворителях, плохо растворим в воде. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, обладает токсическим действием.



Акролеин используют для получения пластмасс, отличающихся большой твердостью. При его конденсации с пентаэритритом получают полимеры по внешнему виду похожие на стекло. Это соединение также применяют для синтеза глицерина, акрилонитрила, аминокислоты метионина, глутарового альдегида, полиакролеина.