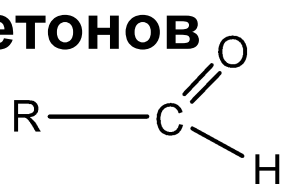


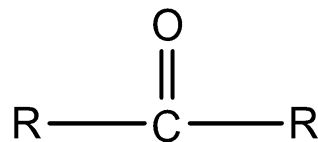
Оксосоединения

**АЛЬДЕГИДЫ
И КЕТОНЫ**

- **Оксосоединения** характеризуются присутствием в молекулах группы **C=O**, называемой **карбонил** или **карбонильной группой**
- Она придает данным соединениям специфические свойства, которые разительно отличают их от соединений других классов
- Если карбонильный атом связан с одним атомом углерода и водородом, т.е. расположен в начале цепи, то соединение принадлежит к классу **альдегидов**
- Если карбонильная группа связана с двумя углеродными атомами, и находится внутри цепи – это класс **кетонов**



альдегид



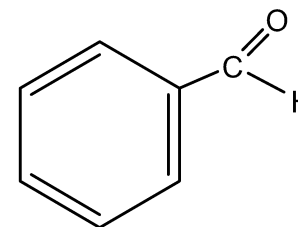
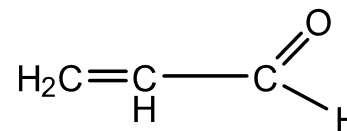
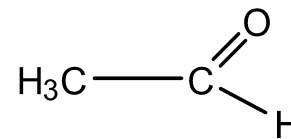
кетон

Классификация альдегидов

Альдегиды классифицируются следующим образом:

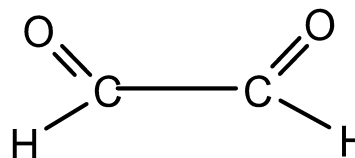
1. В зависимости от насыщенности углеводородного заместителя:

- предельные (насыщенные) альдегиды (ацетальдегид)
- непредельные (ненасыщенные) альдегиды (акролеин)
- ароматические альдегиды (бензальдегид)

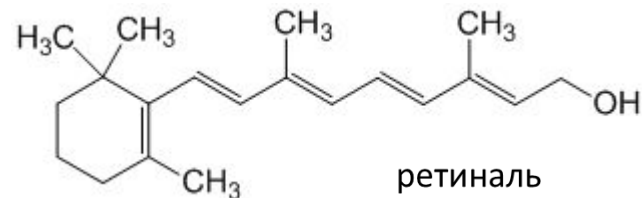


2. По числу карбонильных групп:

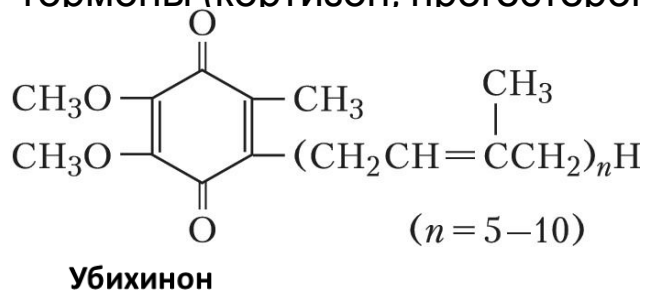
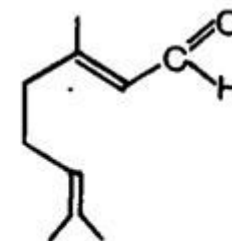
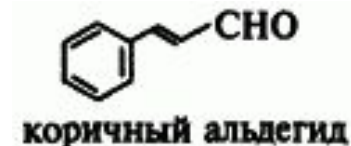
- альдегиды с одной карбонильной группой (формальдегид)
- диальдегиды (глиоксаль)
- многоатомные альдегиды



Нахождение в природе



- **Альдегидная группа содержится во многих природных веществах**, таких, как **углеводы** (альдозы), некоторые **витамины** (ретиналь, пиридоксаль). Их следы содержатся в эфирных маслах и часто способствуют их приятному запаху, например, **коричный альдегид** и **ванилин**.
- **Пеларгоновый альдегид** содержится в эфирных маслах citrusовых растений, обладает запахом апельсина, его используют как пищевой ароматизатор.
- **Цитраль** содержится в лимонграсовом и кориандровом маслах (до 80 %), цитронеллаль – в эвкалиптовом, бензальдегид – в масле горького миндаля.
- **Куминовый альдегид** содержится в масле тмина, гелиотропин – в масле гелитропа и сирени, анисовый альдегид и жасминальдегид в небольших количествах содержатся во многих эфирных маслах
- **Убихинон** участвует в окислительно-восстановительных реакциях тканевого дыхания
- К соединениям, содержащим кетонную группу, относятся некоторые важные **моносахариды** (фруктоза и др.), терпены, природные красители (индиго), стероидные гормоны (кортизон, прогестерон), мускулин



Физические свойства

- Формальдегид - газообразное при комнатной температуре вещество. Альдегиды до C12 - жидкости, а альдегиды нормального строения с более длинным неразветвлённым углеродным скелетом, являются твёрдыми веществами

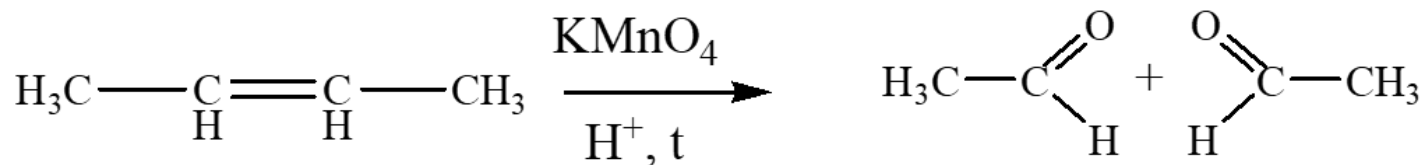
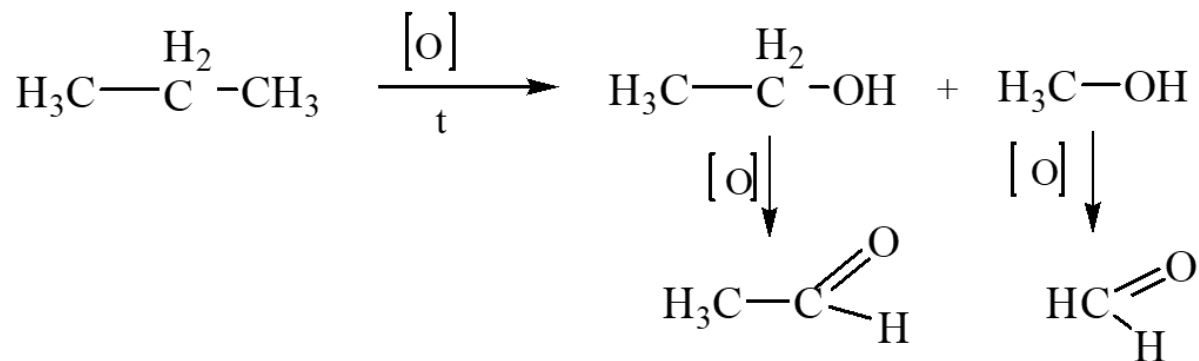
Физические свойства некоторых альдегидов^{[25][26]}

Название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³ (при 20 °С)
Формальдегид	HCHO	-93	-21	0,82 (при -20 °С)
Ацетальдегид	CH ₃ CHO	-123	21	0,778
Пропаналь	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	49	0,797
Бутаналь	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	-99	76	0,803
Акролеин	CH ₂ =CH-CHO	-88	53	0,841
Кротоновый альдегид	CH ₃ -CH=CH-CHO	-74	104	0,852
Бензальдегид	C ₆ H ₅ CHO	-56	179	1,05
Салициловый альдегид	<i>o</i> -HO-C ₆ H ₄ CHO	2	197	1,16
Ванилин		82	285	—

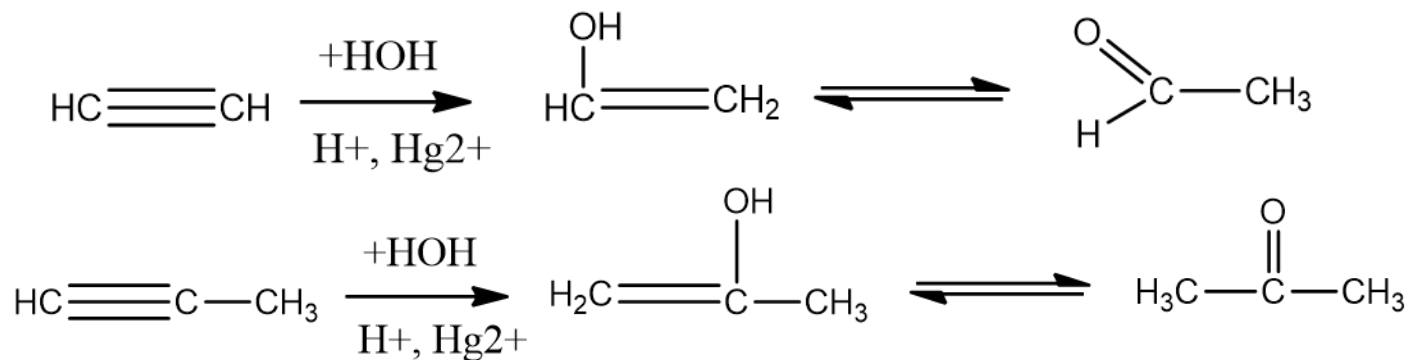
- **Температуры кипения альдегидов с неразветвлённым строением углеродной цепи выше, чем у их изомеров.** Они кипят при более низких температурах, чем спирты с тем же числом углеродных атомов. Это показывает, что **альдегиды, в отличие от спиртов, не являются сильно ассоциированными жидкостями**
- **Вязкость, плотность и показатель преломления увеличиваются с увеличением молярной массы альдегидов.** Низшие альдегиды являются подвижными жидкостями, а альдегиды от гептаналя до ундеканаля имеют маслообразную консистенцию.
- **Формальдегид и ацетальдегид практически неограниченно смешиваются с водой, однако, с ростом длины углеродного скелета, растворимость альдегидов в воде сильно уменьшается**
- **Кетоны — летучие жидкости или легкоплавкие твёрдые вещества,** низшие представители хорошо растворимы в воде и смешиваются с органическими растворителями, некоторые (ацетон) смешиваются с водой в любых соотношениях.

Способы получения

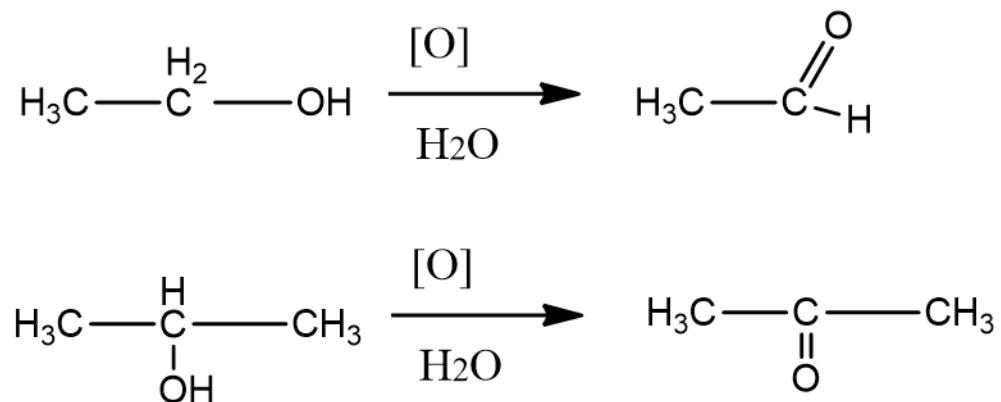
1) Из алканов и алкенов реакциями окисления



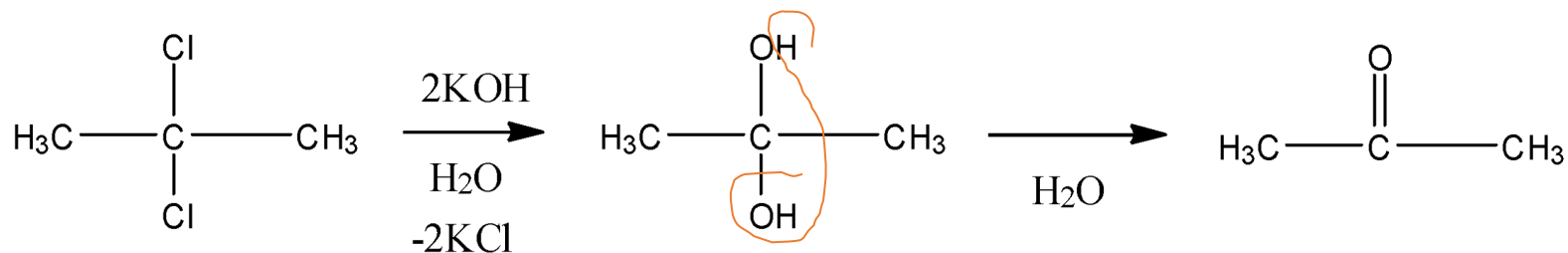
2) Гидратацией алкинов (Реакция Кучерова)



3) Окислением спиртов. Из первичных – альдегиды, из вторичных - кетоны

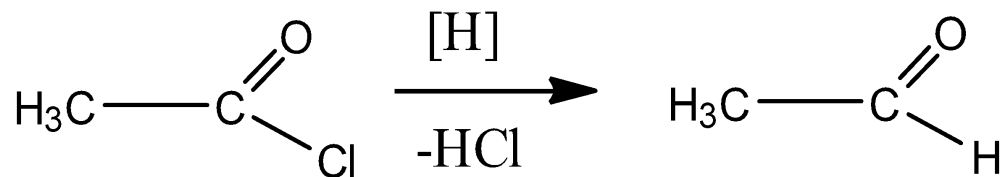


• 4) Из дигалогенпроизводных

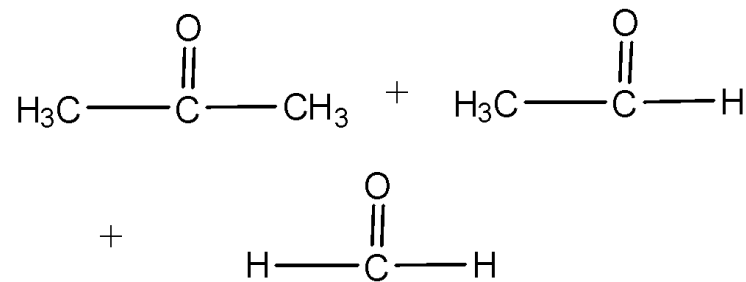
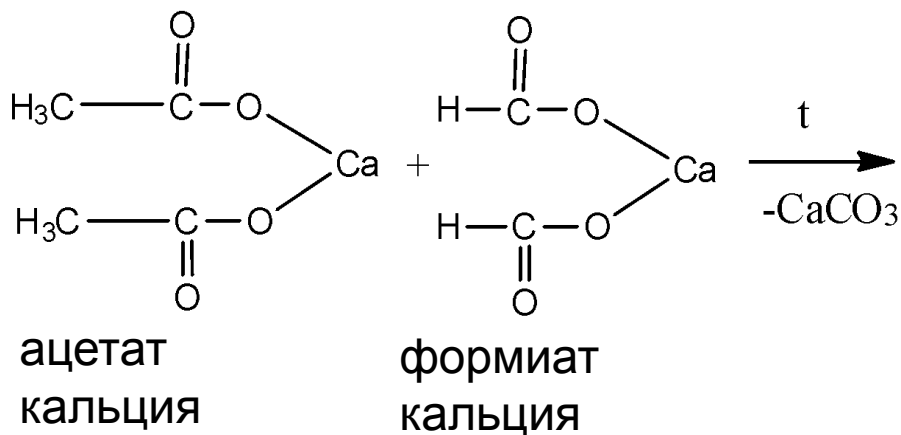
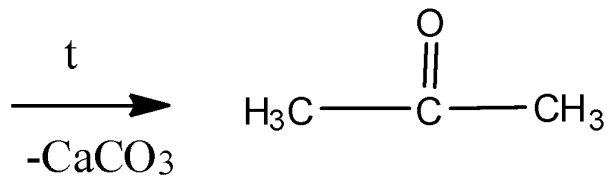
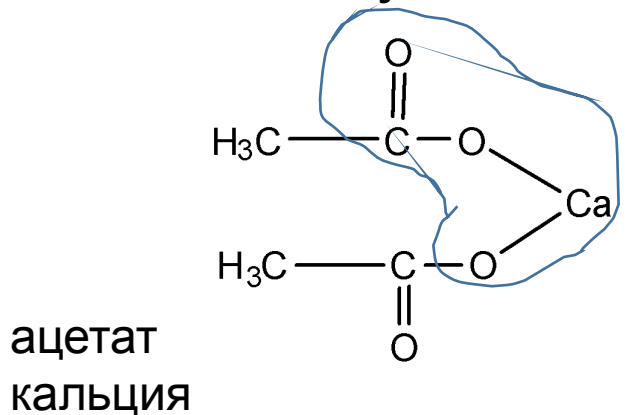


не
устойчивое

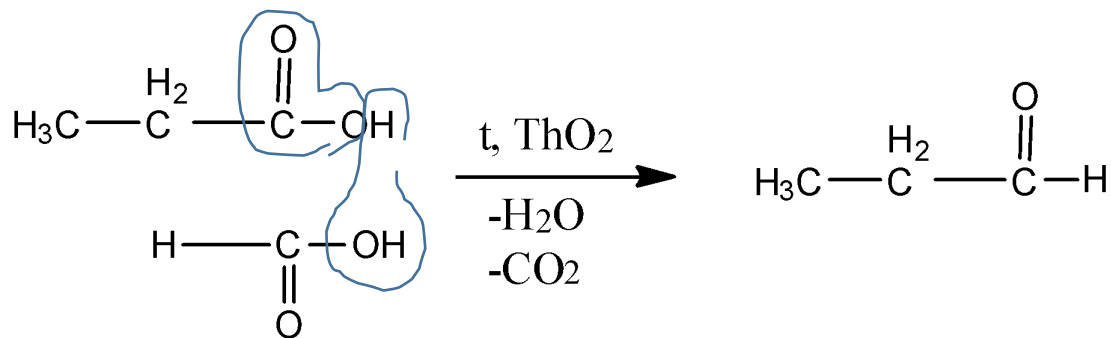
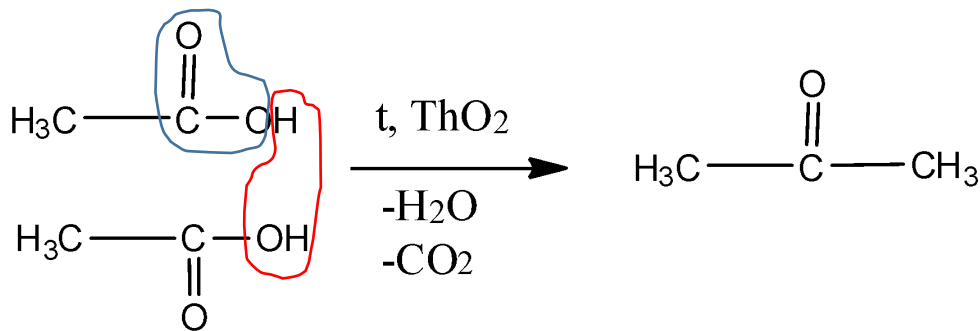
• 5) Из хлорангидридов кислот
восстановлением



- 6) Декарбоксилирование солей карбоновых кислот. Сухая перегонка солей кальция и бария.
- Если в смеси есть соль муравьиной кислоты, то получаются альдегиды. Из смеси двух разных кислот получаются различные альдегиды и кетоны



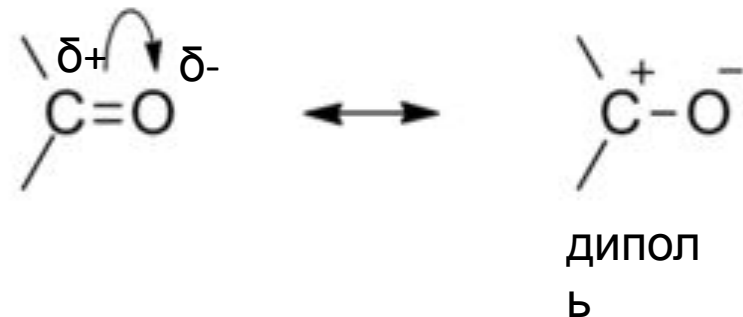
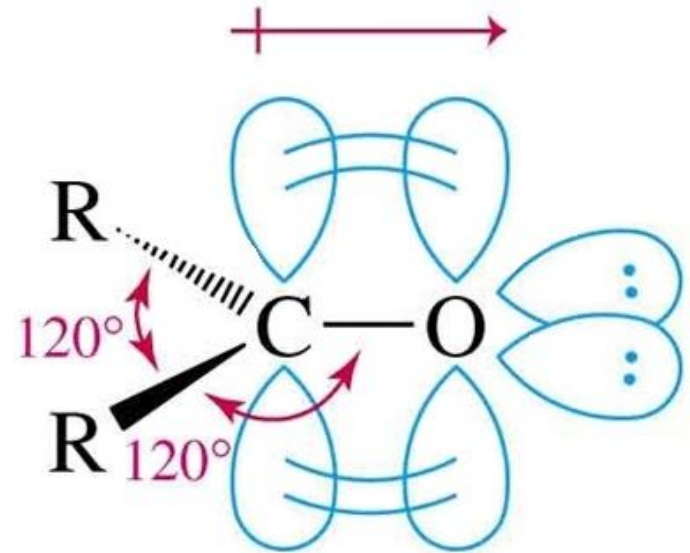
- 7) Из карбоновых кислот при пропускании их паров над оксидом марганца или оксидом тория



Строение карбонильной

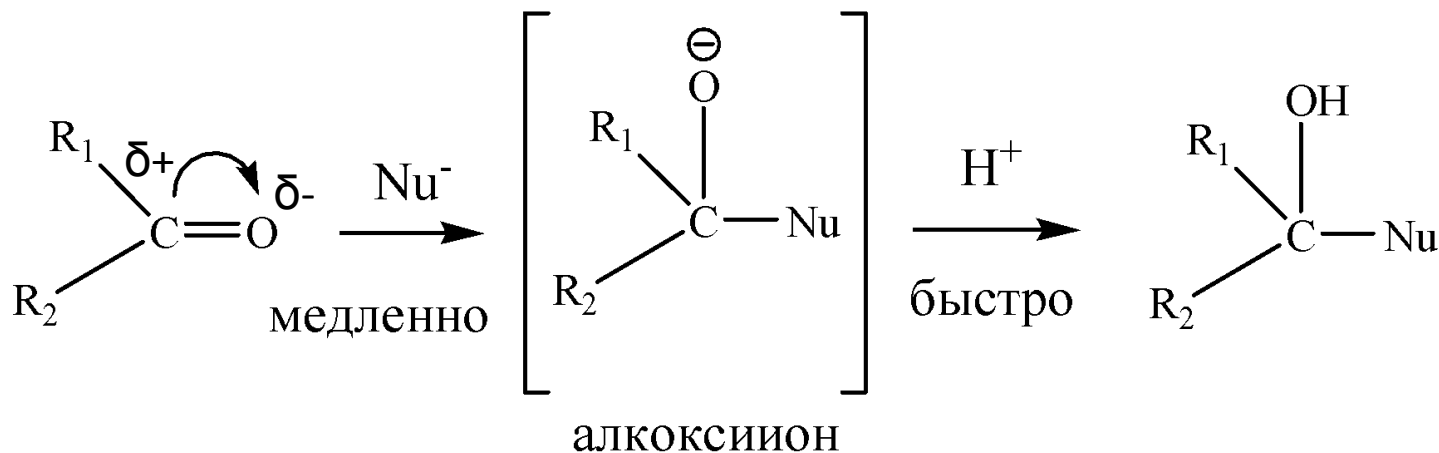
группы

- Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии **sp²-гибризации**
- Углы R-C-H, R-C-O и H-C-O составляют приблизительно 120° (где R - алкил)
- Двойная связь карбонильной группы сходна по физической природе с двойной связью между углеродными атомами.
- Кислород является более электроотрицательным элементом, чем углерод, и потому электронная плотность вблизи атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода.
- В альдегидах **поляризация связи C-O**
- **Альдегиды и кетоны способны к реакциям нуклеофильного присоединения по кето-группе**



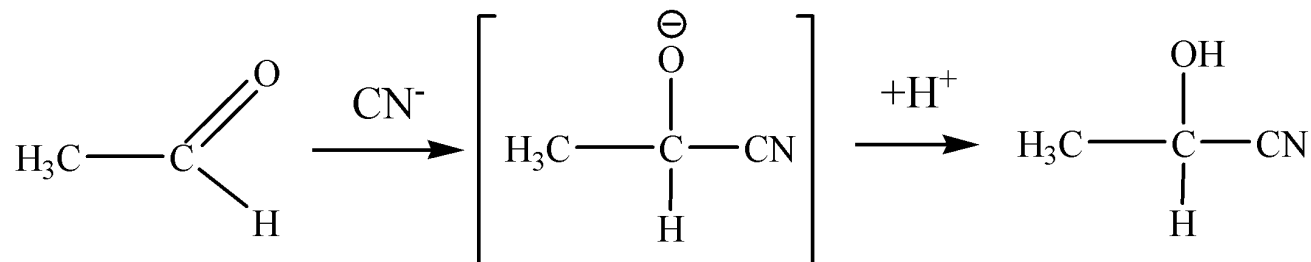
Химические свойства

- 1. Самыми характерными реакциями являются реакции нуклеофильного присоединения
- Эта реакция протекает в две стадии

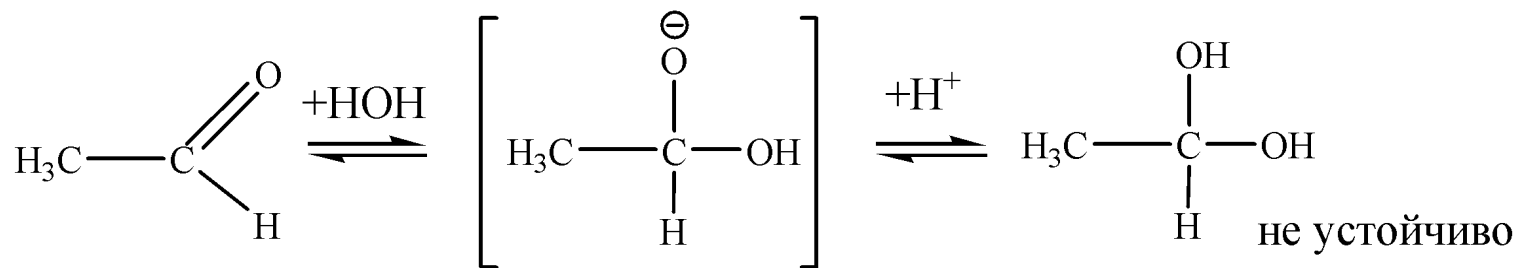


- Реакция будет протекать тем быстрее, чем больше положительный заряд на атоме углерода. Альдегиды активнее кетонов

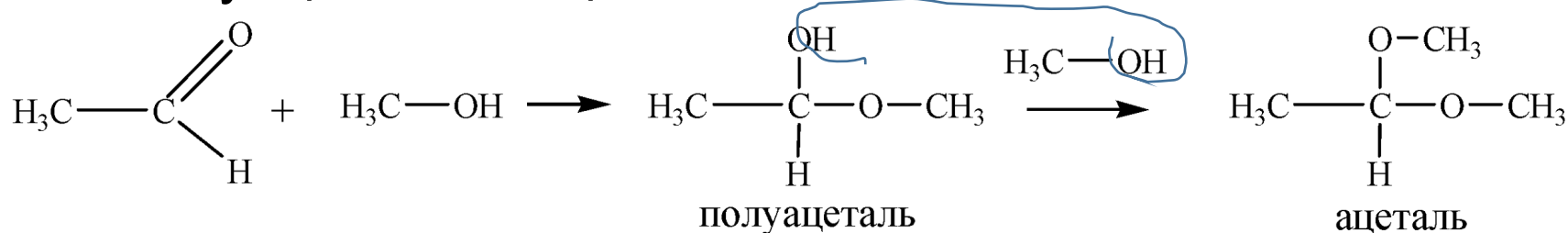
1) Взаимодействие с цианидами (HCN)



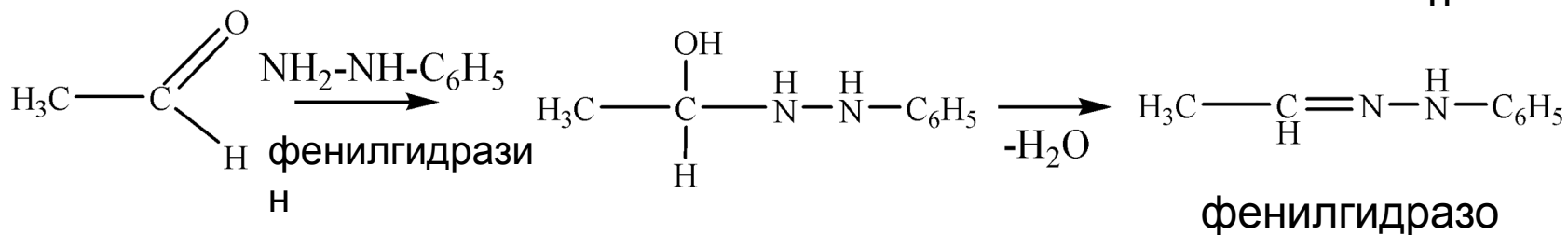
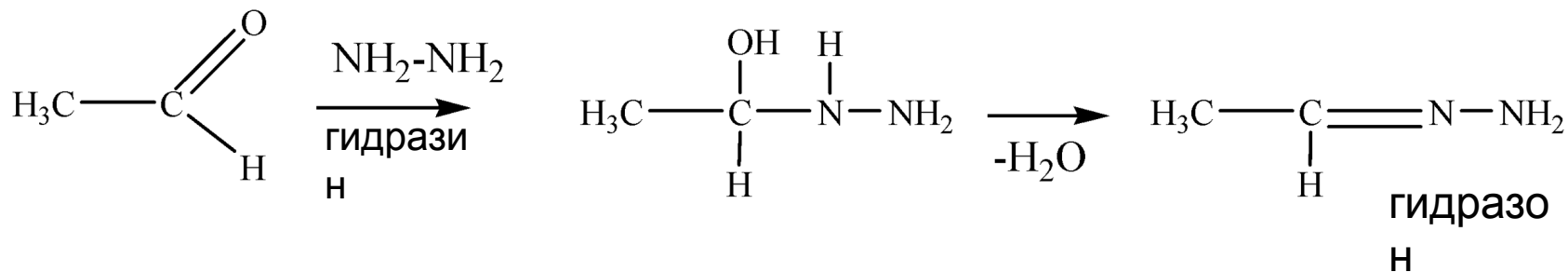
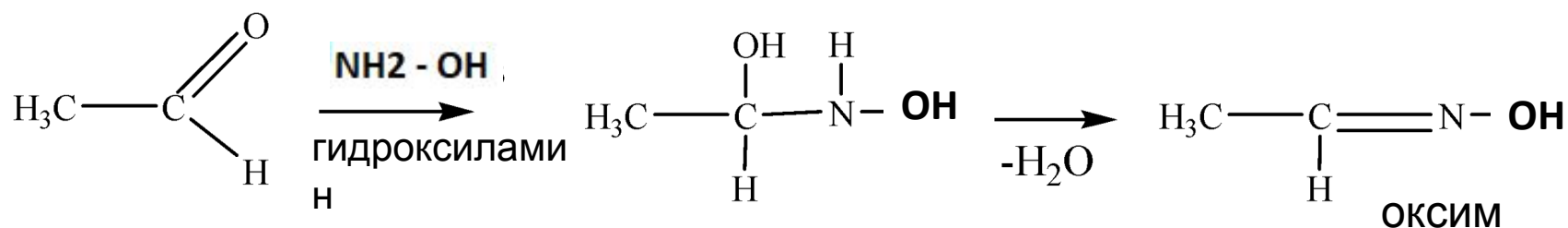
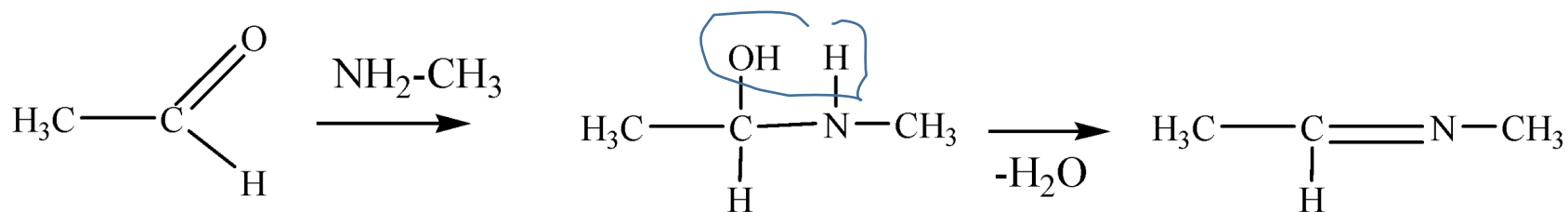
2) Взаимодействие с водой. Легче реакция идет в кислой среде



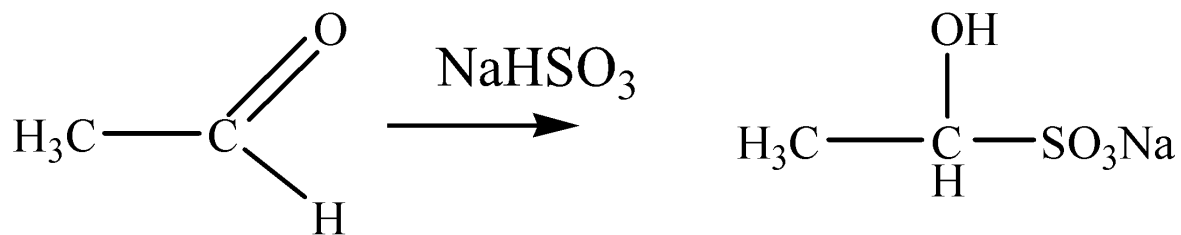
3) Взаимодействие со спиртами. Образуются полуацетали и ацетали



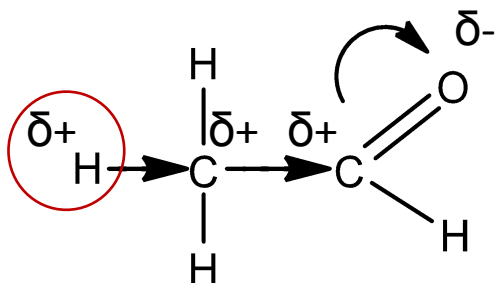
4) Взаимодействие с производными аммиака



5) С избытком гидросульфита натрия образуют бисульфитные производные

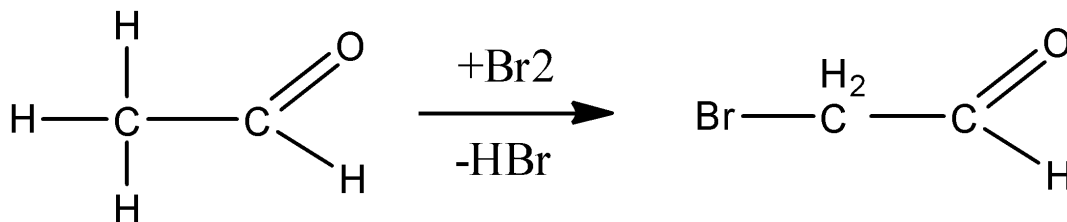


• 2. Реакции за счет подвижного водорода в α положении к альдегидной группе

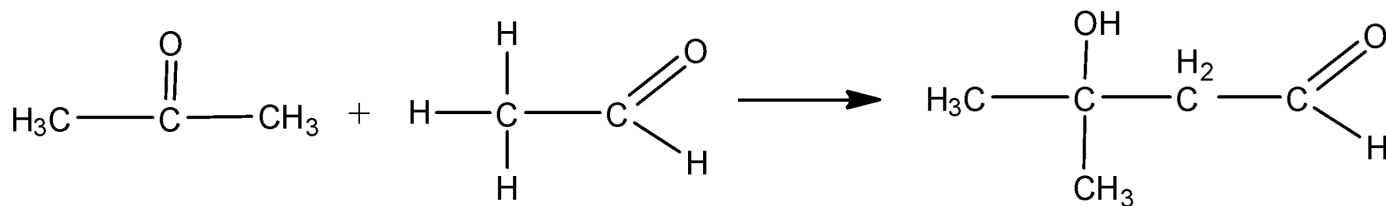
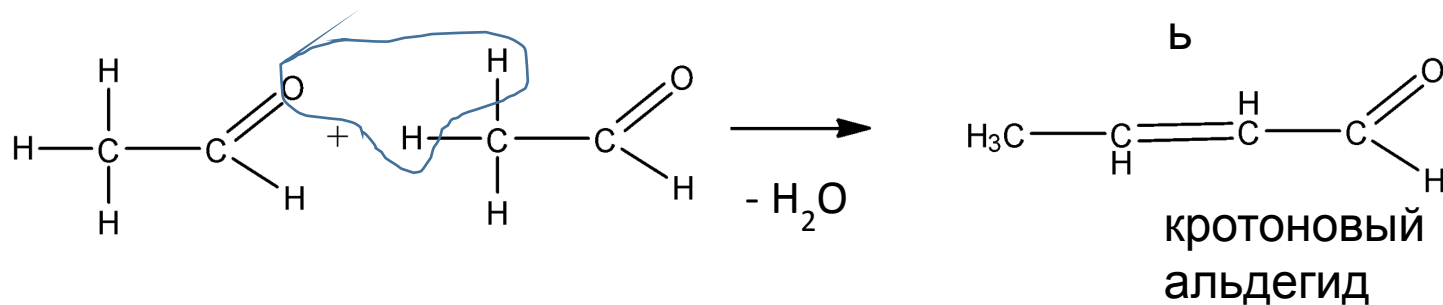
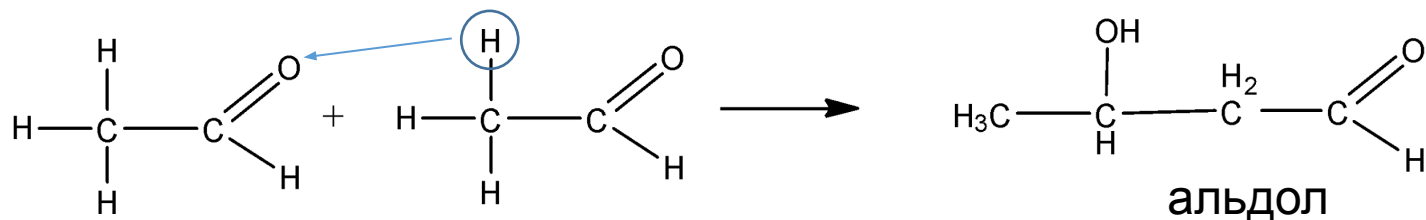


Водород в α -положении к альдегидной группе приобретает частичный положительный заряд и становится подвижным – способным к замещению

• 1) взаимодействие с галогенами



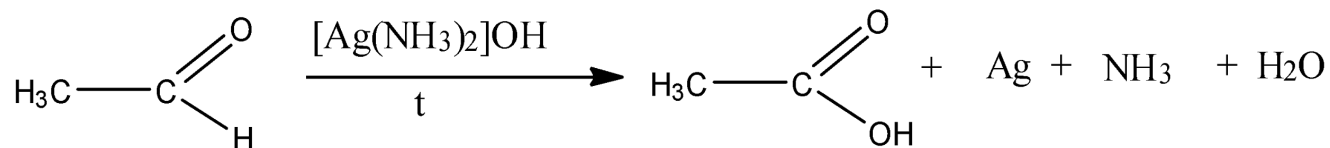
- 2) Реакции конденсации.** В результате образуются новые связи С-С. Если реакция идет без образования побочного продукта – это **альдольная конденсация**. Если реакция сопровождается выделением побочного продукта (воды) – **кетоновая конденсация**



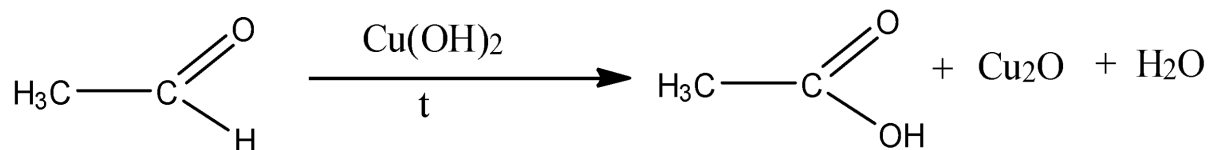
• 3. Реакции окисления-восстановления

Альдегиды легко окисляются – существует много качественных реакций на альдегидную группу

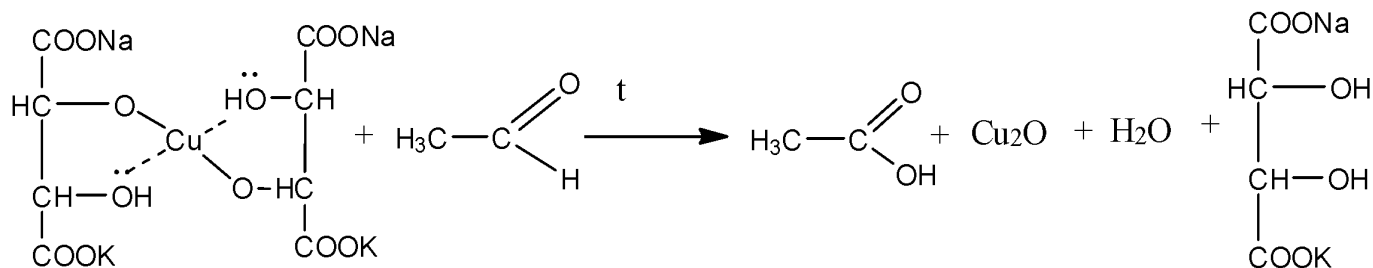
1) Реакция «Серебряное зеркало»



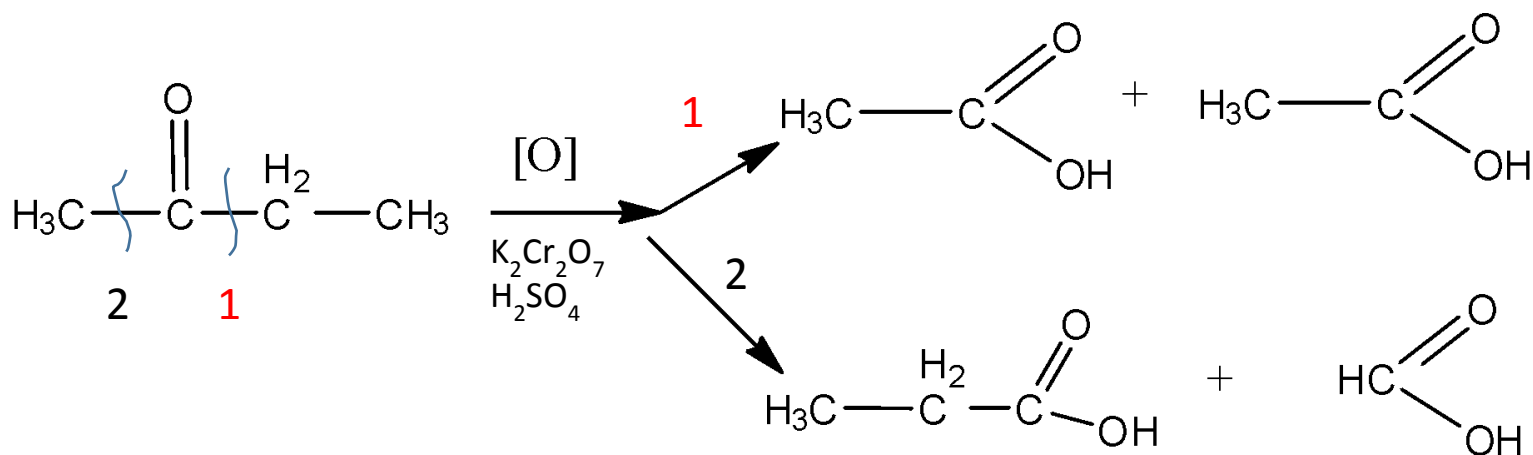
2) Реакция Троммера



3) Реакция с фелинговой жидкостью

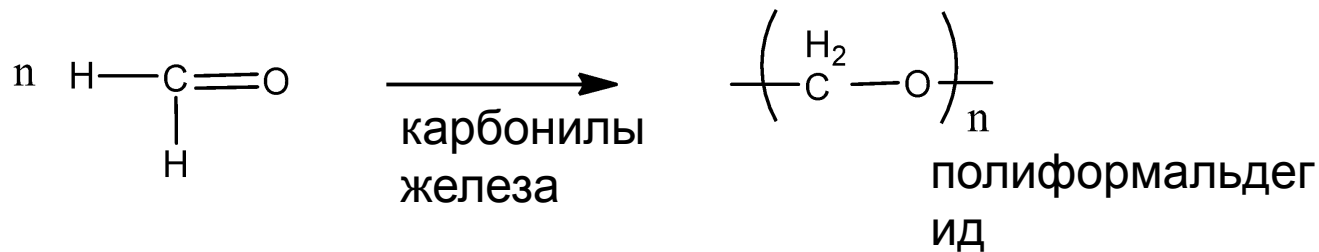
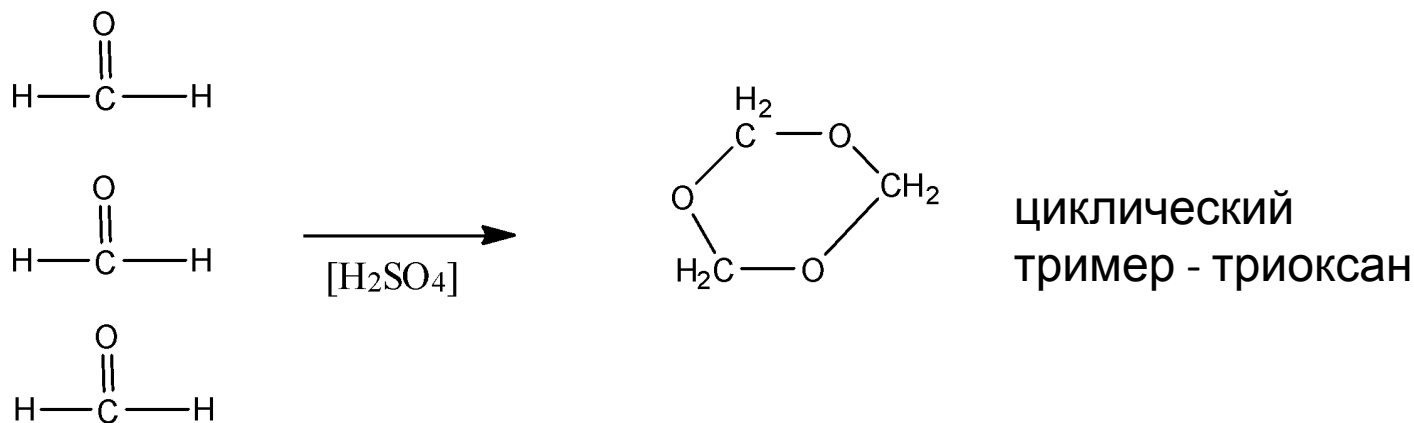


- **Кетоны окисляются труднее** чем альдегиды и в жестких условиях. В результате происходит **разрыв углерод-углеродной цепочки**. В результате окисления образуется смесь кислот



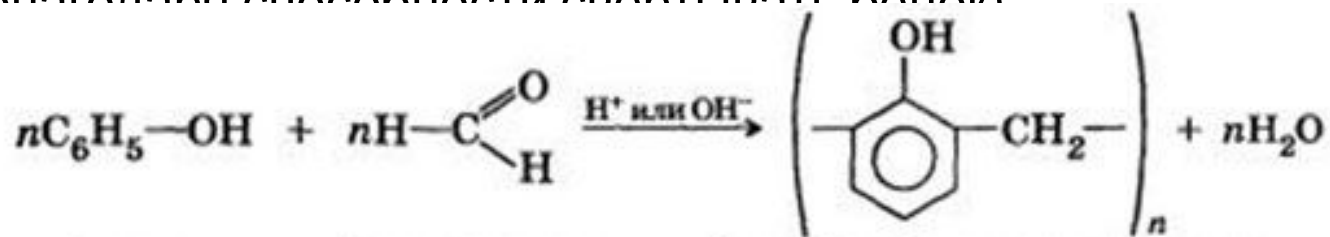
- Разрыв цепочки происходит преимущественно по **правилу Вагнера-Попова**: связь разрывается между углеродом карбонильной группы и углеродом с меньшим числом водородных атомов (направление 1)

- 4. Реакции полимеризации. Альдегиды более склонны чем кетоны. Полимеры могут быть как линейные, так и циклические

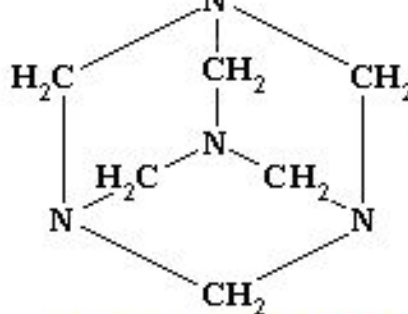
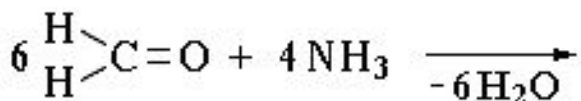


Применение

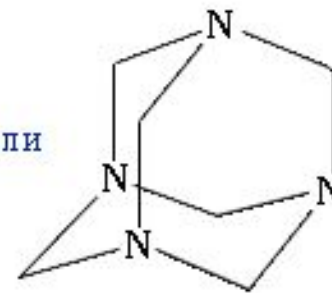
- Из всех альдегидов больше всего производится формальдегида (около 6 млн тонн/год). Он, в основном, используется в **производстве смол** — бакелита, галалита (в сочетании с мочевиной, меламином и фенолом), для дубления кож, протравливания зерна
- Из него синтезируют **лекарственные средства (уротропин)**, используют как консервант биологических препаратов (благодаря способности связывать белки)



фенол-формальдегидная
смола



или



гексаметиленetetрамин (уротропин)

- Некоторые альдегиды синтезируют только в небольших масштабах (менее 1000 тонн / год) и используют в качестве **ингредиентов в парфюмерии**.
- Ацетальдегид используется для **синтеза** уксусной кислоты, этилового спирта, бутадиена для получения производных пиридина, пентаэритрита и кротонового альдегида, а также при синтезе поливинилацетата и пластмасс.
- Альдегиды применяют для синтеза спиртов, карбоновых кислот, полимеров, антиоксидантов, пиридиновых оснований
- В промышленности кетоны используют как растворители, фармацевтические препараты и для изготовления различных полимеров. Важнейшими кетонами являются ацетон, метилэтилкетон и циклогексанон

Биологическое действие

- Альдегиды токсичны. Способны накапливаться в организме. Обладают раздражающим и нейротоксическим действием. Эффект зависит от молекулярной массы: чем она больше, тем слабее раздражающее, но сильнее наркотическое действие, причём ненасыщенные альдегиды токсичнее насыщенных. Некоторые обладают канцерогенными свойствами
- Кетоны токсичны. Обладают раздражающим и местным действием, проникают через кожу, особенно хорошо ненасыщенные алифатические. Отдельные вещества обладают канцерогенным и мутагенным эффектом. Галогенпроизводные кетонов вызывают сильное раздражение слизистых оболочек и ожоги при контакте с кожей. Ациклические кетоны обладают наркотическим действием.

Название	Действие на организм
Формальдегид (формалин)	Антисептическое
Хлоральгидрат	Снотворное, противосудорожное
Цитраль	Снижает артериальное давление
Циминаль	Противомикробное