

КАРБОНИЛЬНАЯ ГРУППА. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Органическая функциональная группа $C=O$ носит название "карбонильная группа", она состоит из двойной связи углерод-кислород и является основой для таких соединений, как альдегиды, кетоны, сложные эфиры, амины и карбоновые кислоты.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Слово альдегид было придумано как сокращение латинского alcohol dehydrogenatus — дегидрированный спирт, самый популярный альдегид - формальдегид, из него делают смолы, синтезируют лекарства и как консервант. Формула альдегида - $R-CHO$, соединение, в котором карбонильная группа соединена с водородом и радикалом.

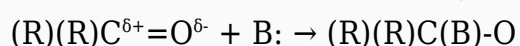
Слово кетон произошло от слова ацетон, младшего соединения из семейства кетонов. Кетоны используются как растворители, лекарства и для синтеза полимеров. Формула кетона - $R-C(O)-R$, соединение, в котором карбонильная группа соединена с двумя радикалами.

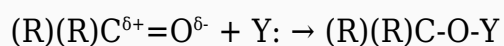
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Карбонильная группа основана на связи атома углерода и атома кислорода посредством α - и π -связей. Резонансная структура группы определяет высокую полярность соединения и электронное облако сдвинуто в сторону кислорода: $C^{\delta+}=O^{\delta-}$. Введение электроотрицательных элементов уменьшает полярность связи, повышая положительный заряд молекулы. Нуклеофильные заместители увеличивают отрицательный заряд кислорода.

Атом углерода в карбонильной группе является сильным электрофилом (присоединяет электроны), поэтому большинство реакций альдегидов и кетонов осуществляется нуклеофильными реактивами (основания Льюиса). Логично, атом кислорода является сильным нуклеофилом, и реакции с атомом кислорода возможны с применением электрофилов (кислот Льюиса).

Реакция карбонильной группы с основанием Льюиса



Реакция карбонильной группы с кислотой Льюиса

В дополнение, неразделённые электроны кислорода наделяют его слабыми свойствами основания, поэтому те альдегиды и кетоны, которые не растворяются в воде, растворяются в концентрированной серной кислоте.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Высокая полярность связи C=O образует высокий дипольный момент, из-за чего носители карбоксильной группы имеют более высокую температуру кипения, по сравнению с углеводородами.

Неразделённые электроны в атоме кислорода образуют водородную связь с молекулами воды, поэтому, начиная с пяти атомов углерода в радикалах, альдегиды и кетоны плохо растворяются в воде или не растворяются вовсе.

Альдегиды и кетоны, имеющие до 12 атомов углерода - жидкости. Алифатические соединения с карбонильной группой имеют плотность примерно 0.8, поэтому плавают на поверхности воды, циклогексанон имеет плотность около единицы, ароматические альдегиды и кетоны имеют плотность чуть больше, чем плотность воды.

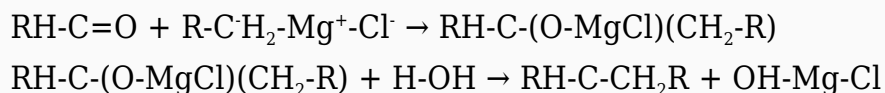
РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ**| ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ**

В процессе реакции воды с альдегидами и кетонами образуются диолы (гликоли, двухатомные спирты). Реакция протекает с использованием катализатора - кислотой или основанием и является двусторонней:

**| ПРИСОЕДИНЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ УГЛЕРОДОВ**

Важные нуклеофильные соединения, реагирующие с альдегидами и кетонами - металлорганические соединения (органические соединения, в молекулах которых существует связь атома металла с атомом/атомами углерода). Одни

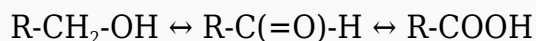
из представителей металлоорганических соединений - реактивы Гриньяра (общая формула - $R-Mg-X$), в реакциях с альдегидами и кетонами образуют спирты:



| ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

При окислении, альдегиды находятся на промежуточном этапе между спиртами и карбоновыми кислотами:

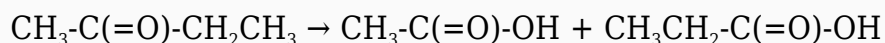
В присутствии водорода и кислорода:



Альдегиды легко окисляются, что позволяет использовать более мягкие окислители, чем простой кислород. Ароматические альдегиды подвергаются окислению легче, чем алифатические. Проблема окисления альдегидов - в образовании побочных продуктов.

Кетоны окисляются с трудом, для окисления кетонов необходимо использовать сильные окислители и большое количество тепла. В результате окисления разрывается связь C-C и образовывается кислота (есть исключение):

В присутствии $KMnO_4$, H и большого количества тепла:



Исключением является окисление диоксидом селена, SeO_2 , метил-группа, следующая за карбонильной, окисляется, преобразовываясь в другую карбонильную группу. Например, метилэтилкетон окисляется в диацетил:

Окисление метилэтилкетона в диацетил:



Лёгкость, с которой окисляются альдегиды, позволяет легко отличить их от кетонов, для этого используются мягкие окислители, такие как: реактив Толленса (гидроксид диамминсеребра, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$), реактив Фелинга (алкалинный раствор ионов меди Cu в Сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и раствор Бенедикта (ионы меди с цитратом и карбонатом натрия). Ароматические альдегиды реагируют с реактивом Толленса, но не реагируют с реактивами Бенедикта и Фелинга, что используется для определения количества алифатических и ароматных альдегидов.

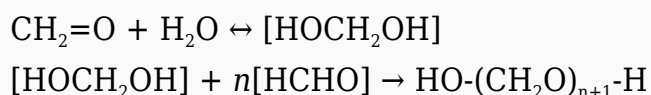
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

| ПАРАЛЬДЕГИД

Ацетальдегид имеет температуру кипения 20°C , что затрудняет его хранение и применение. При обработке ацетальдегида кислотой при низкой температуре, ацетальдегид соединяется в цикличную тройную молекулу - паральдегид, с температурой кипения 120°C . Паральдегид при небольшом нагреве деполимеризуется, высвобождая три молекулы ацетальдегида.

| ФОРМАЛЬДЕГИД

Для удобства транспортировки и хранения, формальдегид продаётся не в форме газа, а в виде формалина - водного раствора с содержанием 37-40% параформальдегида, $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, со средним значением $n=30$. Параформальдегид - белое аморфное вещество, твёрдое, получаемое медленным выпариванием формалина при низком давлении. Полимеризация происходит за счёт присоединения друг к другу молекул формальдегида:



Полимер Дерлин (полиоксиметилен) является хорошим линейным пластиком с высокой молекулярной массой, дерлин обладает отличными характеристиками прочности и эластичности.

УДК: ГРНТИ:

Автор статьи: Телятников Захар Александрович

Дата написания статьи: 01.01.1970

Адрес статьи в интернете:

http://k-tree.ru/articles/himiya/organicheskaya_himiya/karbonilnaya_gruppa

Дата формирования документа: 18.02.2018 07:31

*Все материалы данного файла являются объектами авторского права (в том числе дизайн).
Запрещается копирование, распространение (в том числе путем копирования на другие сайты и
ресурсы в Интернете) или любое иное использование информации и объектов без
предварительного согласия правообладателя.*