

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

**Применение фенола.** Фенол используют для получения синтетических смол и волокон, красителей, лекарственных веществ. Пикриновая кислота идет на получение взрывчатых веществ, ее используют также для лечения ожогов. Крезолы применяют в качестве дезинфицирующих веществ.

? 1. Приведите молекулярную и структурную формулу фенола. В чем сходство и различие в строении предельных одноатомных спиртов и фенола?

2. Как взаимное влияние фенильного радикала и гидроксильной группы отражается на свойствах фенола? Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.

3. В настоящее время вместо фенола в качестве дезинфицирующего средства используют 2,4,6-трихлорфенол. Предложите способ его получения исходя из бензола. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. В 180 мл воды растворено 2,8 г фенола. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе.

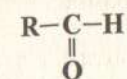
5. Определите массу осадка, образовавшегося при смешении 20 г 2%-го водного раствора фенола и 80 г бромной воды с массовой долей брома 1%.

6. В трех пробирках без подписи находятся водные растворы пропанола-1, глицерина и фенола. С помощью каких реагентов можно определить каждый из растворов?

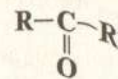
## 16.1. Гомологические ряды предельных альдегидов и кетонов. Изомерия и номенклатура

\* Органические вещества, в молекулах которых имеется карбонильная группа  $\text{C}=\text{O}$ , называют **карбонильными соединениями**. Они делятся на две родственные группы — альдегиды и кетоны.

В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомом водорода и с одним углеводородным радикалом, а в молекулах кетонов — с двумя углеводородными радикалами:



Альдегиды



Кетоны

Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Он образует три химические  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами: атомом кислорода, углерода или водорода. За счет перекрывания негибризованной  $p$ -орбитали атома углерода и  $p$ -орбитали кислорода между этими атомами образуется еще одна связь  $\pi$ -типа.

! **Альдегидами** называют органические соединения, содержащие альдегидную группу  $-\text{CHO}$ , связанную с углеводородным радикалом.

Первым представителем этого гомологического ряда является **формальдегид** (или **метаналь**), в котором альдегидная группа связана с атомом водорода (рис. 16.1). Общая формула веществ гомологического ряда альдегидов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . Для альдегидов характерен единственный тип изомерии — изомерия углеродного скелета. Поскольку альдегидная группа всегда занимает конечное положение в углеродной цепочке, изомерии положения функциональной группы в этом ряду нет.

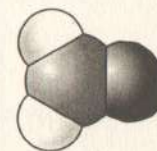
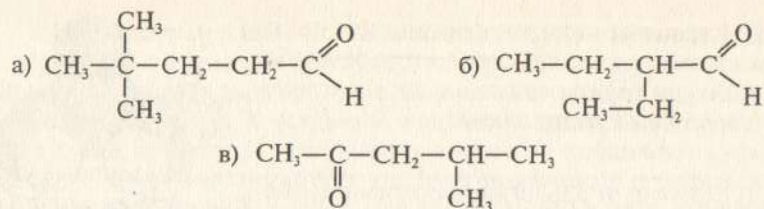


Рис. 16.1. Модель молекулы формальдегида





4. Какова общая формула предельных альдегидов и кетонов? Можно ли назвать пропаналь и ацетон гомологами? Изомерами? Одним и тем же веществом?

5. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов и кетонов состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Назовите все вещества.

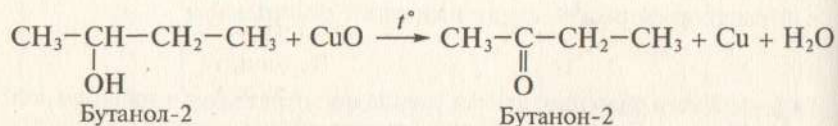
6. Напишите структурные формулы следующих альдегидов и кетонов: а) 2-метилбутаналь; б) 3-этилпентаналь; в) бутанона-2; г) 2,4-диметилгексанона-3.

7. Формальдегид объемом 22,4 л (н.у.) растворили в 150 г воды. Определите массовую долю вещества в растворе.

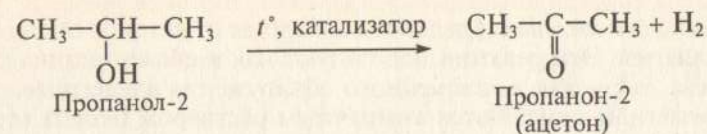
## 16.2. Получение и химические свойства карбонильных соединений

**Получение альдегидов и кетонов.** Карбонильные соединения получают на основе органических веществ других классов: спиртов, ацетиленовых углеводородов и некоторых других.

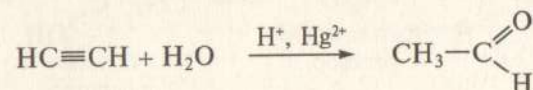
1. *Окисление спиртов.* Это общий способ получения альдегидов и кетонов. В промышленности в качестве окислителя используют кислород воздуха в присутствии катализаторов, в лабораторных условиях — оксид хрома(VI) или оксид меди(II) при нагревании. Первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные — до кетонов, а третичные в этих условиях не окисляются:



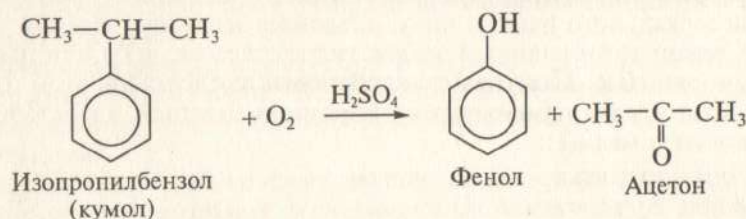
Для промышленного получения альдегидов и кетонов часто используют разновидность этой реакции — дегидрирование спиртов. Его осуществляют, пропуская пары спирта над нагретым катализатором: металлической медью, серебром, оксидом цинка:



2. *Гидратация ацетиленовых углеводородов.* Ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в присутствии катализатора. Поскольку присоединение протекает по правилу Марковникова, из ацетилена таким образом можно получить уксусный альдегид, из гомологов ацетилена — только кетоны:

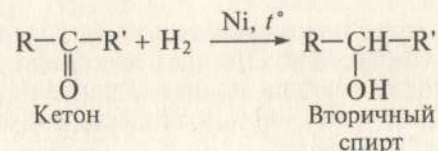
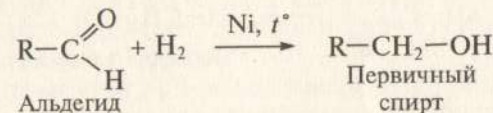


3. *Кумольный метод.* Ацетон наряду с фенолом, как вы уже знаете, в промышленности получают кумольным методом:



**Химические свойства альдегидов и кетонов.** Присутствие в молекуле альдегидов и кетонов карбонильной группы, имеющей двойную связь, предопределяет для этих соединений участие в реакциях присоединения и конденсации. Альдегиды в отличие от кетонов легко окисляются, что используют для их качественного обнаружения.

*Реакции присоединения.* Присоединение водорода (гидрирование) по кратной связи  $\text{C}=\text{O}$  происходит при нагревании в присутствии металлических катализаторов (никеля, платины, палладия) и приводит к образованию первичных или вторичных спиртов:

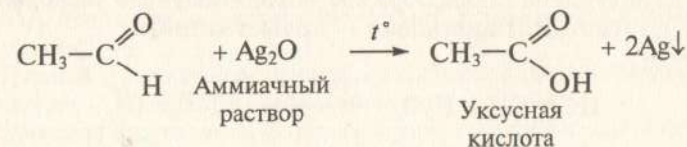




**Реакции окисления.** Альдегиды в отличие от кетонов очень легко окисляются. Эти реакции используют как в целях органического синтеза, так и для качественного обнаружения альдегидов.

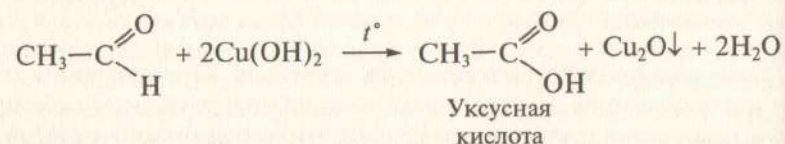
Альдегиды окисляются аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»).

Упрощенно уравнение этой реакции можно записать следующим образом:

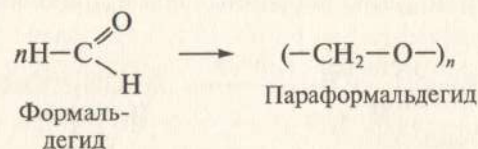


Продуктом реакции является соответствующая карбоновая кислота. Восстановленное серебро выделяется на стенках пробирки в виде зеркального налета, что и объясняет название реакции.

Свежеприготовленный осадок гидроксида меди(II) при нагревании окисляет альдегиды до карбоновых кислот. При этом голубой цвет осадка изменяется на кирпично-красный, характерный для оксида меди(I):

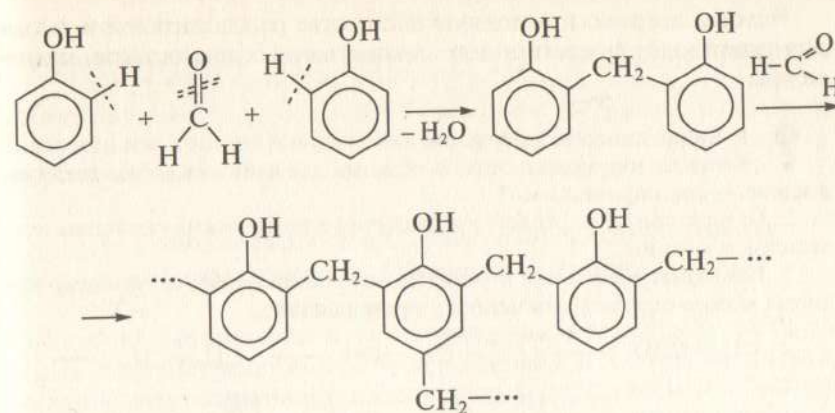


**Реакции полимеризации.** Характерны только для первых представителей гомологического ряда альдегидов. Так, формальдегид легко полимеризуется с образованием полимера, называемого *параформальдегидом*, или *параформом*:



Кетоны в реакцию полимеризации не вступают.

**Реакции поликонденсации.** При нагревании фенола с формальдегидом происходит реакция поликонденсации с образованием высокомолекулярного соединения с разветвленной структурой — *фенолформальдегидной смолы*:



При этом помимо полимера образуется второй продукт — вода. В этом и состоит отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации.

Фенолформальдегидные смолы являются термореактивными полимерами. Они широко используются для производства древесностружечных плит, фанеры, электрических приборов, бытовых предметов.

**Применение карбонильных соединений.** Из альдегидов наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид. Большое количество формальдегида используют для производства фенолформальдегидных смол. Их смешивают с различными наполнителями и изготавливают пластмассы, называемые *фенопластами*. При растворении фенолформальдегидных смол в ацетоне или спирте получают лаки.

При взаимодействии формальдегида с карбамидом (мочевинной)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  получают карбамидную смолу, а из нее — *аминопласты*. Из этой пластмассы изготавливают электротехнические изделия (выключатели, розетки), материалы для отделки мебели и интерьеров, древесно-стружечные плиты, искусственный мрамор, тепло- и звукоизоляционные пористые материалы.

Большое количество формальдегида и ацетальдегида используют в органическом синтезе для производства лекарственных веществ, красителей.

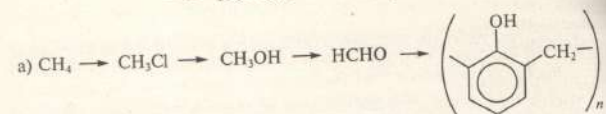
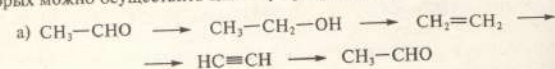
Широко применяют 40%-й водный раствор формальдегида — *формалин*. Его использование основано на способности свертывать белок. Например, в кожевенном производстве в результате дубильного действия формалина кожа твердеет и не подвергается гниению. На том же свойстве основано применение формалина для хранения биологических препаратов. Формалин используют для дезинфекции и протравливания семян. Следует отметить, что формальдегид очень ядовит.

Кетоны широко применяют в качестве растворителей и сырья для производства пестицидов, лекарственных препаратов, мономеров.

? 1. Какие способы получения альдегидов и кетонов вам известны? Какие из них можно считать общими для данных классов веществ, а какие — специфическими?

2. Охарактеризуйте сходство и различия в химических свойствах альдегидов и кетонов.

3. Напишите уравнения и укажите условия реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



4. В трех пробирках находятся растворы уксусного альдегида, этиленгликоля и ацетона. Как при помощи гидроксида меди(II) определить, где какое вещество?

5. Органическое вещество содержит 62,0 % углерода, 27,6 % кислорода, 10,4 % водорода и легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Определите структурную формулу вещества.

6. Сколько миллилитров раствора формалина с массовой долей HCHO 40 % (плотность раствора 1,1 г/мл) можно получить при окислении 200 мл 60%-го раствора метилового спирта (плотность раствора 0,8 г/мл)?

7. Из технического карбида кальция массой 20 кг получили 11 кг уксусного альдегида. Определите массовую долю примесей в карбиде.

8. При окислении 450 мл пропанола-2 (плотность 0,80 г/мл) получили 300 г кетона. Найдите массовую долю выхода продукта реакции.