

Карбонилни производни на въглеводородите.

Алдехиди и кетони

I. Същност

Органични съединения, производни на въглеводородите, съдържащи в молекулата си **карбонилна група** ($>C=O$), се наричат **карбонилни съединения**. В зависимост от това с какви атоми или атомни групи е свързана карбонилната група, тези съединения се делят на две големи подгрупи : **алдехиди** и **кетони**. Карбонилната група е двувалентна.

При алдехидите карбонилната група е свързана с въглеводороден остатък и с водороден атом ($R-CHO$), а при кетоните тя е свързана с два въглеводородни остатъка ($R-CO-R'$). Групата $-CHO$ се нарича **алдехидна**, а карбонилната група в кетоните се нарича **кето-група**.

Алдехидите и кетоните може да се разглеждат и като производни на въглеводородите, в молекулите на които два атома водород при един и същ С-атом са заместени с кислороден атом. Алдехидите и кетоните имат биологично значение.

II. Класификация

1. Според вида на въглеводородните остатъци алдехидите и кетоните биват: **мастни** (наситени и ненаситени), **ароматни** и **мастно-ароматни**.

	Алдехиди	Кетони
Мастни наситени	CH_3CHO - етанал (ацеталдехид)	CH_3COCH_3 - пропанон (ацетон)
Мастни ненаситени	$H_2C=CHCHO$ - пропенал	$H_2C=CHCOCH_3$ - бутенон (3-бутен-2-он)
Ароматни	C_6H_5CHO - бензалдехид	$C_6H_5COC_6H_5$ - дифенилкетон (бензофенон)
Мастно - ароматни	$C_6H_5CH_2CHO$ - фенилацеталдехид	$C_6H_5COCH_3$ – метилфенилкетон (ацетофенон)

2. В зависимост от броя на карбонилните групи в една молекула.

Според броя на карбонилните групи в една молекула карбонилните производни биват:

а: **моноалдехиди и монокетони**

б: **диалдехиди и дикетони**

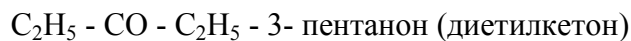
$OHC-(CH_2)_n-CHO$ - диалдехид	$CH_3-CO-(CH_2)_n-CO-CH_3$ - дикетон
$OHC-CHO$ - етандиал	$OHC-CH_2-CHO$ - пропандиал
$CH_3-CO-CO-CH_3$ - бутан-2,3-дион	$CH_3-CO-CH-CO-CH_3$ - пентан-2,4-дион

3. Според вида на въглеводородния остатък.

Според това дали карбонилната група е свързана с еднакви или различни въглеводородни остатъци кетоните биват два вида:

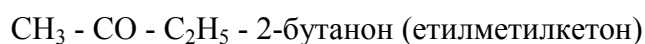
а: прости кетони

При тях двата въглеводородни остатъка са еднакви.



б: смесени кетони

При смесените кетони карбонилната група е свързана с два различни въглеводородни остатъка - два различни мастни или два различни ароматни.



III. Хомоложен ред на алдехиди и кетони

Ако подредим мастните наситени моноалдехиди и монокетони по нарастване броя на въглеродните атоми в молекулите им, ще оформим хомоложните редове съответно на алдехидите и кетоните.

Хомоложен ред на мастни, наситени моноалдехиди		
Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
HCHO		метанал (формалдехид, мравчен алдехид)
CH_3CHO		етанал (ацеталдехид)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	пропанал
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	бутанал
.	.	.
.	.	.
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$		алканал
$\text{R} - \text{CHO}$		

Ред от органични съединения с еднакъв качествен състав, сходен строеж, закономерно изменящи се физични и химични свойства и общи методи за получаване, на който два съседни члена се различават с една метиленова група, се нарича **хомоложен ред**.

Членовете на този ред се наричат **хомолози**, а явлението - **хомология**.

Всички хомолози от хомоложния ред на алдехидите съдържат **алдехидна група**, а от хомоложния ред на кетоните - **кетонна група**.

Хомоложен ред на мастни, наситени монокетони		
Молекулна формула	Рационална формула	Наименование
CH ₃ COCH ₃		2-пропанон (диметилкетон, ацетон)
CH ₃ COC ₂ H ₅	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	2-бутанон (етилметилкетон)
CH ₃ COC ₃ H ₇	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-пентанон (метилпропилкетон)
.	.	.
.	.	.
C _n H _{2n+1} COC _m H _{2m+1}		алканон
R - CO - R'		

IV. Строеж на алдехиди и кетони

1. Химични връзки

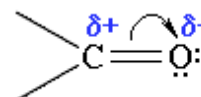
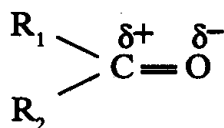
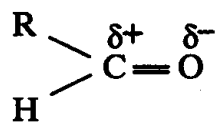
Според електронната теория на Люис химичните връзки в алдехидите и кетоните са ковалентни. Карбонилният С-атом е в **sp²- хибридно състояние** и участва с трите си sp²-хибридни орбитали в образуването на три σ-връзки. Нехибридираната р-орбитала на въглеродния атом с р-орбиталата на кислородния атом образува π-връзка между тях. Това определя равнинна структура на карбонилната група с валентен ъгъл приблизително 120°. Двойната връзка C = O е по-реактивоспособна от двойната връзка C = C.

При кетоните карбонилният С-атом образува две σ-връзки с две sp³-хибридни АО на С-атоми от въглеводородните остатъци и една σ-връзка с sp²-хибридна АО на О-атом.

При алдехидите карбонилният С-атом образува една σ-връзка с sp³-хибридна АО на С-атом от въглеводородният остатък, втора σ-връзка с s-АО на Н-атом и трета σ-връзка с sp²-хибридна АО на О-атом.

С двете си нехибридни р-АО въглеродът и кислородът образуват π-връзка.

Равнината на π-връзката е перпендикулярна на тази на σ-връзките.



Въглеродният атом на карбонилната група има значителен частичен положителен заряд, което е причина за подчертано електрофилния му характер. Голямата полярност на двойната връзка в карбонилната група определя и по-голямата реактивоспособност на тази връзка в сравнение с двойната въглерод-въглеродна връзка.

2. Електронни ефекти

α: положителен индукционен ефект на алкиловия въглеводороден остатък, който погасява част от положителния заряд на карбонилния С-атом и намалява полярността на връзката

C = O

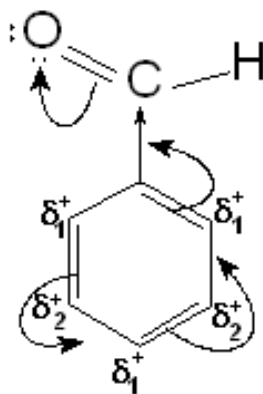
б: p-π спрягане между неподделените електронни двойки на кислородния атом и π-електроните в карбонилната група. π-връзката силно се поляризира. Засилват се частичния отрицателен заряд на кислорода и частичния положителен заряд на карбонилния C-атом

в: отрицателен индукционен ефект на ароматното ядро

г: отрицателен индукционен ефект и отрицателен мезомерен ефект на алдехидната група. Тя изтегля електронната плътност от ядрото към себе си. В резултат на това при всички C-атоми в ароматното ядро възникват частични положителни заряди, но най-малки те са на мета-място. **Карбонилната група - СНО е мета ориентант.** Тя дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции.

Активността на карбонилната група по отношение на реакциите на нуклеофилно присъединяване е толкова по-голяма, колкото по-малък е броят на въглеродните остатъци заместители, защото те отчасти компенсират частичния положителен товар при въглеродния атом. Освен това по-големият брой на заместителите предизвиква и **“пространствено пречене”** и намаляват достъпа до карбонилния въглероден атом. Ето защо **алдехидите са значително по-реактивоспособни от кетоните.**

Ароматните алдехиди са по-малко реактивоспособни от мастните, защото π-електроните на ароматното ядро в по-голяма степен са изтеглени към карбонилната група и в значителна степен компенсират електронния недостиг на карбонилния въглероден атом. Това взаимодействие стабилизира молекулите и ги прави по-слабо активни, а от друга страна обемистото бензеново ядро упражнява в по-значителна степен ефекта **“пространствено пречене”**.



Изводи:

1. Алдехидите са по-активни от кетоните

2. Мастните карбонилни производни са по-активни от мастно-ароматните и ароматните.

V. Изомерия

1. Структурна изомерия

а: верижна изомерия

Верижната изомерия се определя от последователността и начина на свързване на атомите в молекулата, от нейния химичен строеж.

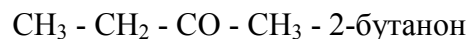
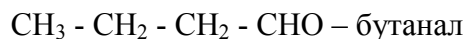
б: позиционна изомерия - само за кетони

При една и съща въглеродна верига позиционната изомерия се определя от мястото на карбонилната група. Тя е характерна само за кетони.



в: функционална изомерия

Алдехиди и кетони с права въглеродна верига и с един и същ брой С-атоми са функционални изомери



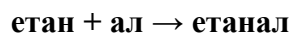
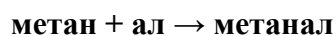
Към функционалната изомерия спада и **кето-енолната тавтомерия**. Дължи се на "прескачане" на водороден атом в молекулата на един структурен изомер - **енол**, при което се оформя друг структурен изомер - **кетон**.

VI. Номенклатура

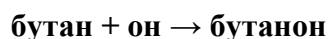
Наименованията на наситените моноалдехиди и монокетони се образуват като към наименованието на съответния алкан със същия брой С-атоми в молекулата се прибави окончанието "ал" - за алдехиди и "он" - за кетони, като с арабска цифра пред наименованието се означава мястото на кетонната група.

Въглеродният атом на алдехидната група е винаги в началото на въглеродната верига, т.е. означава се като първи.

За алдехиди:

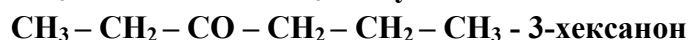
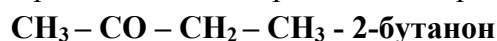


За кетони:



При алдехидите номерирането на веригата започва винаги от алдехидната група.

При кетоните номерацията на веригата започва от края по близък до кето-групата.



При наличие на заместител се номерира главната верига. Мястото на заместителя са посочва с цифра, поставена пред названието на съответния алдехид или кетон, но карбонилната група трябва да бъде с най-малък номер. Карбонилната група е по-старша от алкиловия остатък.

$\text{CH}_3 - \text{CHCH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ - 3-метилбутанал

$\text{CH}_3 - \text{CHCH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ - 4-метил-2-пентанон

Някои алдехиди имат и тривиални наименования, произлизащи от латинското наименование на съответната карбоксилна киселина със същия брой въглеродни атоми.

HCHO - формалдехид от HCOOH - мравчена киселина

CH_3CHO - ацеталдехид от CH_3COOH - оцетна киселина

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ - бензалдехид от $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - бензоена киселина

От кетоните тривиално наименование има първият член - ацетона.

Кетоните могат да се именуват също така и чрез названието на въглеводородните остатъци (радикалите), свързани с карбонилната група (кето-групата) и думата "кетон":

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ - диметилкетон (ацетон)

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ - метилетилкетон

При ароматните и мастно-ароматните кетони се използват също и наименования, образувани от представката за съответния киселинен остатък и наставката "фенон".

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ - бензофенон

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ - ацетофенон

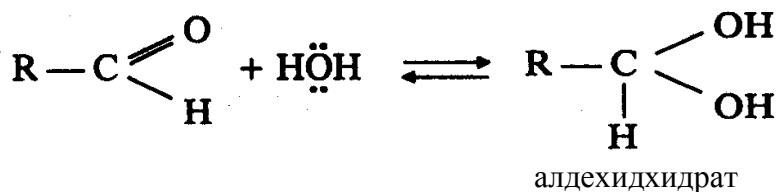
VII. Физични свойства

По хомоложни редове физичните свойства плътност, температура на топене и кипене на алдехидите и кетоните с нормална верига се изменят правилно. С нарастването на молекулната маса на алдехидите агрегатното състояние, при обикновени условия, се изменя от газообразно (HCHO е газ) през течно и твърдо. Първите членове от хомоложния ред на кетоните са течности, а висшите кетони са твърди вещества. Нисшите алдехиди и кетони имат неприятна или специфична миризма, а висшите имат специфична приятна миризма на цвят или плод. Разтворимостта на алдехидите и кетоните във вода е по-голяма от тази на съответните въглеводороди и намалява с нарастването на молекулната им маса, защото се засилва влиянието на въглеводородния остатък. Нисшите кетони са отлични разтворители на множество органични и на някои неорганични съединения. Висшите алдехиди и кетони са почти неразтворими във вода.

Температурата на топене и кипене са по-ниски от тези на съответните алкохоли, което се обяснява с обстоятелството, че връзката ($>\text{C} = \text{O}$) е полярна, а свободната електронна двойка при кислородния атом образува водородни връзки, но само с полярни молекули на разтворители, като водата или нисшите алкохоли.

Водородни връзки помежду си молекулите на алдехидите и кетоните не образуват!

С нарастване на молекулната маса, разтворимостта на алдехидите и кетоните намалява.

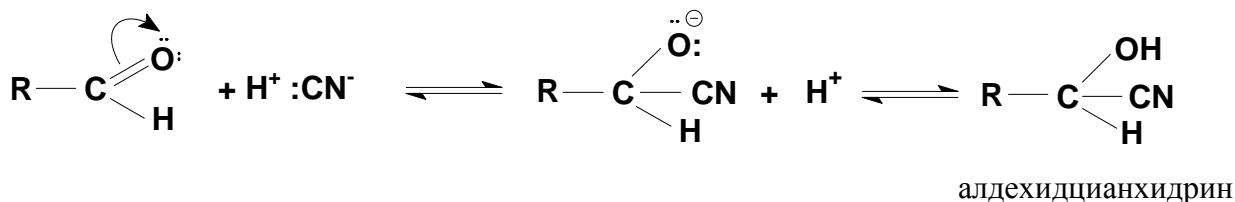


- присъединяване на циановодород

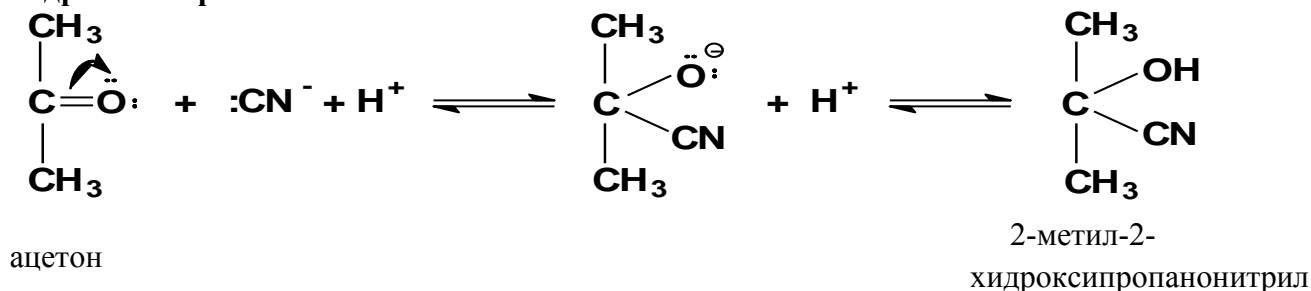
Присъединяването на циановодород е метод за удължаване на въглеродната верига. Полученият продукт (нитрил) съдържа един въглероден атом повече от изходното карбонилно съединение.

При номерация на главна верига въглеродът от групата $\text{C}\equiv\text{N}$ е с номер 1, а нитрилите се разглеждат като производни на въглеводородите.

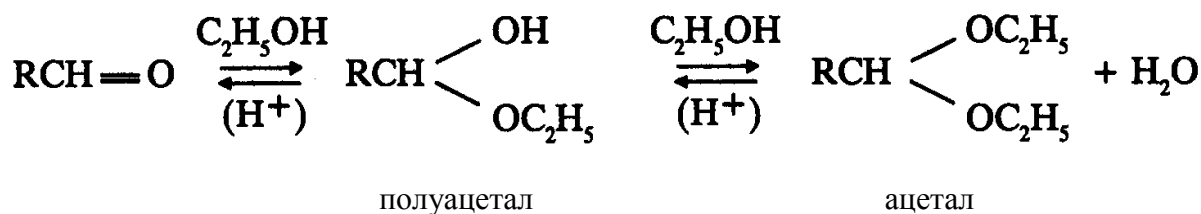
Присъединяването на циановодород става в присъствие на на алкална основа като катализатор, която осигурява образуването на CN^- , играещ ролята на нуклеофил:



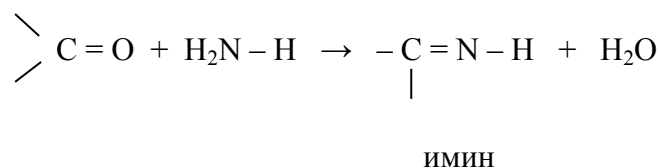
Присъединяването на циановодород е характерно и за кетоните – получават се хидроксинитрили



- присъединяване на алкохол – присъединяват се към карбонилната група на алдехидите с образуване на **полуацетали** и **ацетали** и към кетоните с образуване на **полукетали** и **кетали**.



в: присъединяване на полярни молекули с получаване на два продукта, единият от които е вода.



При взаимодействие с амоняк се образуват съединения наречени **имини**. Ако карбонилното съединение е алдехид, иминът се нарича **алдимин**, а ако е кетон се нарича **кетимин**.

Карбонилните производни могат да взаимодействат и с амини, с хидроксиламин, с хидразин, с фенилхидразин и др. Като получените продукти са съответно алкилимини, оксими, хидразони и фенилхидразони.

Реакционната способност на алдехидите и кетоните в нуклеофилното присъединяване е различна. Тя се определя главно от два фактора - **електронни ефекти** и **наличие на обемисти заместители**. В нуклеофилното присъединяване алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните. Най-реактивоспособен е формалдехидът. С увеличаване на молекулната маса на алканалите реакционната им способност намалява поради нарастване на положителния индукционен ефект на алкиловите остатъци.

Ароматните алдехиди и кетони са по-слабо реактивоспособни от съответните мастни алдехиди и кетони.

Отрицателният мезомерен ефект е по-ефективен от положителния индукционен ефект, затова частичният положителен заряд на карбонилният С-атом при ароматните алдехиди и кетони е по-малък от този при мастните алдехиди и кетони.

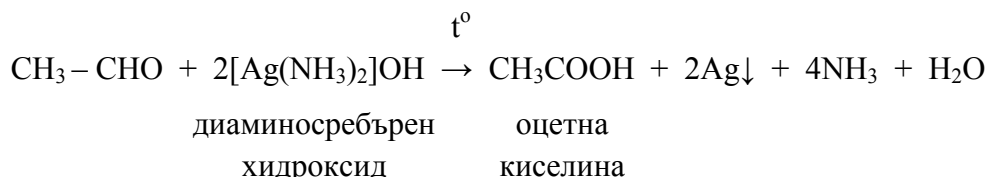
В сравнение с алкени, присъединителните реакции при карбонилните производни протичат с по-голяма лекота.

2. Окисление

а: окисление на алдехиди

- реакция на Толенс - "сребърно огледало"

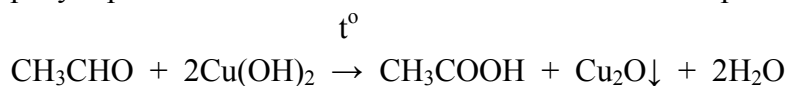
Извършва се с диаминосребърен хидроксид. Сребърният хидроксид се получава при смесване на разтвор от сребърен нитрат и амонячна вода. Сребърният хидроксид се редуцира до сребро (сребърно огледало). **Това е качествена реакция за откриване на алдехиди.**



- реакция "медно огледало"

Извършва се с фелингов разтвор, който съдържа медни катиони. Медните катиони Cu^{2+} се

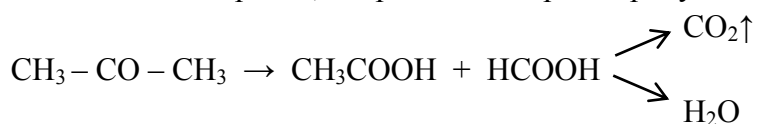
редуцират до медни катиони Cu^+ . Също качествена реакция за откриване на алдехиди.



Алдехидите се окисляват лесно, т.е. **те са органични редуцтори**. Слаби окислителни като диаминосребърен хидроксид или прясно утаен меден дихидроксид ги окисляват до съответната карбоксилна киселина.

б: окисление на кетони

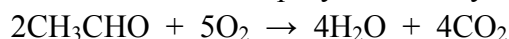
Кетоните се окисляват само от силни окислителни, какъвто е KMnO_4 . Това е качествена реакция за откриване на кетони. Разтворът се обезцветява. Окислението винаги е свързано и с разкъсване на връзката С-С при карбонилната група. Винаги се получава смес от органични киселини. Изключение прави окислението на ацетон, защото едната киселина е минерална, неорганична - краен продукт на окислението.



Б. Реакции до цялата молекула. Горене

Запалени алдехидите и кетоните горят с образуване на въглероден диоксид и вода.

Нисшите кетони образуват с въздуха взривоопасни смеси.

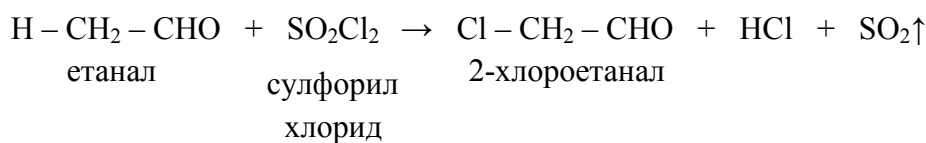


В. Реакции до въглеводородния остатък

1. Реакции до мастния въглеводороден остатък

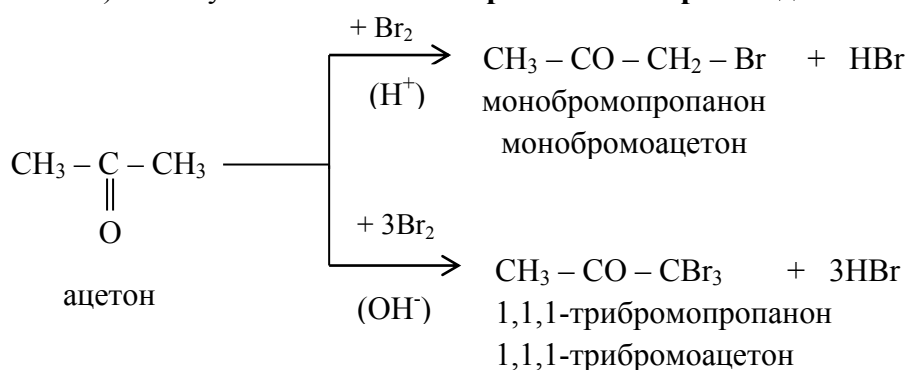
а: халогениране на алдехиди - засяга Н-атома в α -положение, който е по-подвижен.

Обяснява се с електронните ефекти.



б: халогениране на кетон

Кетоните също се халогенират заместително. В зависимост от катализатора (киселина или основа) се получават **моно-** или **три-халогенопроизводни**:

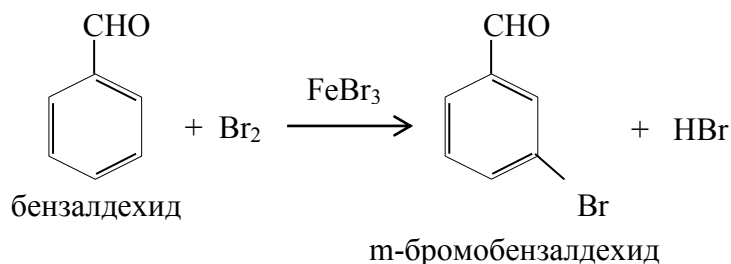


Ако единият алкилов радикал до кето-групата е метилов, то халогенирането винаги се извършва при него.

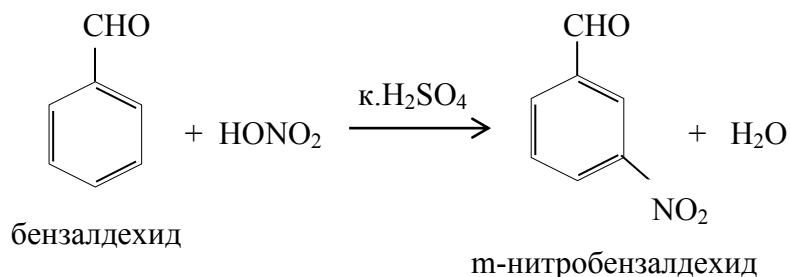
2. Реакции до ароматния въглеводороден остатък - електрофилни субституции в ароматното ядро

Алдехидната група е мета-ориентант.

- бромиране на бензалдехид:



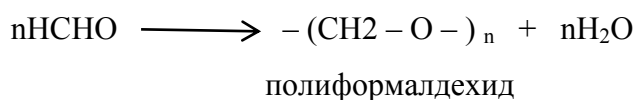
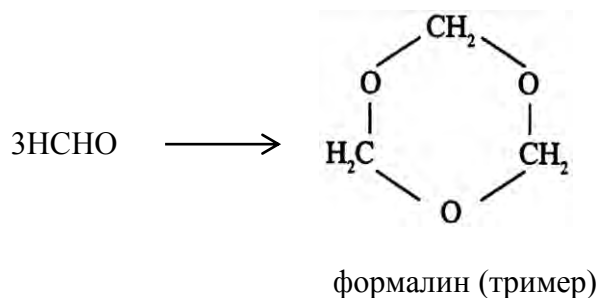
- нитриране на бензалдехид:



Алдехидната група дезактивира ароматното ядро в електрофилните субституции, затова тези реакции протичат по-трудно при бензалдехида отколкото при бензена, хомолозите му, анилин и фенол.

Г. Полимеризация

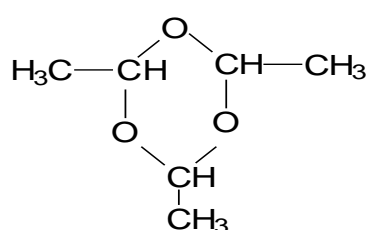
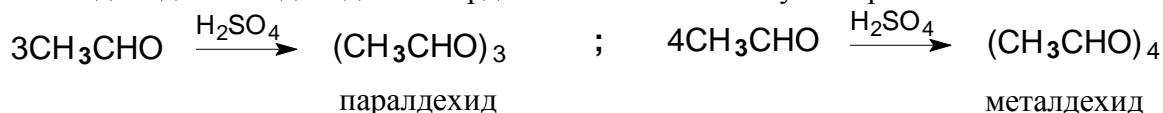
1. Полимеризация на формалдехид



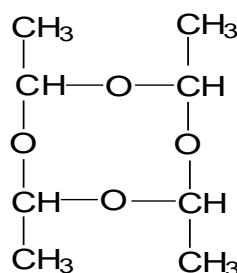
Формалдехида може да полимеризира с амоняк при което се получава веществото уротропин (хексаметилентетраамин) с молекулна формула $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Получава се при реакция между 6 мола формалдехид и 4 мола амоняк. Използва се за дезинфектор на пикочните пътища.

2. Полимеризация на етанал

При полимеризация на етанал в присъствие на катализатор H_2SO_4 се получава тример, наречен **паралдехид** (има сънотворно и противогърчово действие) и тетрамер - **металдехид**. Металдехидът е твърд и се използва като сух спирт.



паралдехид



металдехид

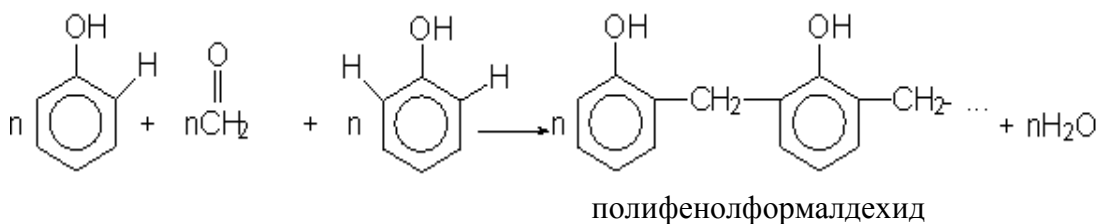
Кетоните не полимеризират.

Д. Поликондензация на формалдехид

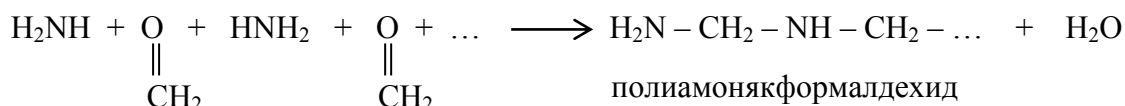
Формалдехида може да поликондензира с фенол, анилин, карбамид, амоняк.

Поликондензацията е метод за получаване на полимери, в резултат на който се получават и нискомолекулни съединения (вода, амоняк). Обикновено в процеса участват два вида молекули.

Поликондензация на формалдехид с фенол – получава се полифенолформалдехидна смола



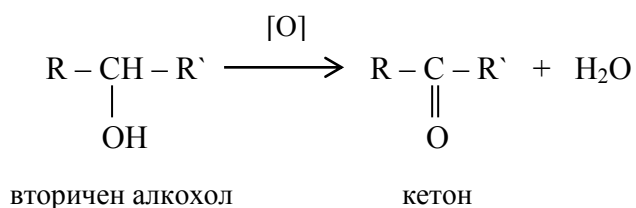
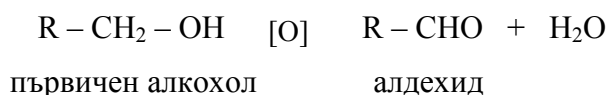
Поликондензация на формалдехид с амоняк:



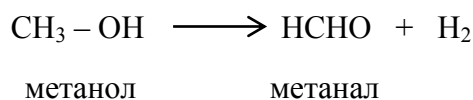
От изложеното става ясно, че алдехидите са по-реактивоспособни от кетоните, поради това и окислението на кетоните става при по-твърди условия в сравнение с алдехидите. Или: Всички реакции, валидни за кетоните, са валидни и за алдехидите. Обратното не е вярно.

IX. Получаване

1. Получаване на карбонилни производни от алкохоли чрез окисление.



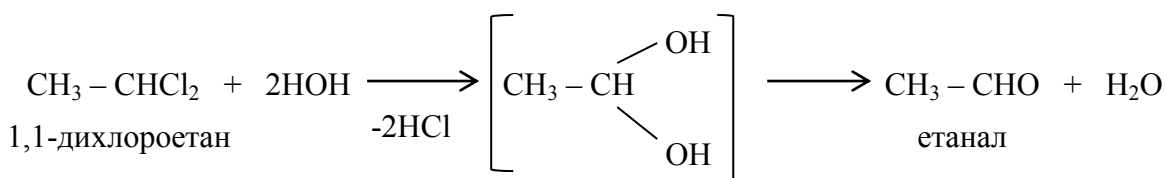
2. Дехидриране в присъствие на катализатор Pt, Cu.



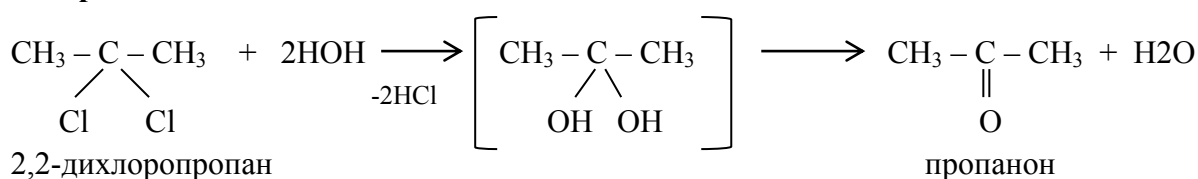
Под действие на катализатори алкохолът се дехидрира.

3. Хидролиза на дихалогеноалкан

- първичен дихалогеноалкан



- вторичен дихалогеноалкан



X. Употреба

Алдехидите се използват за производство на лакове, пластмаси, лекарства, багрила и др. Някои от средните алдехиди влизат в състава на различни етерични масла и намират приложение в парфюмерията.

Метаналът има силно бактерицидно действие. Неговият 40%-ен разтвор се нарича формалин, се използва за дезинфекция на помещения, при обработка на семена преди посев и др.

Етаналът се използва за получаване на оцетна киселина и други органични съединения.

Кетоните намират приложение като разтворители и като изходни вещества в органичния синтез. Някои кетони с приятна миризма се използват в парфюмерията.

Пропанонът или ацетон е лесно летлива течност с характерна миризма. Използва се като разтворител при производство на лакове, пластмаси, лепила и др. Парите на ацетона са умерено отровни, а с въздуха образува експлозивни смеси.