**Альдегиды**

**Введение.**

Соединения углерода, которые накапливались в растениях ранних эпох, большей частью подверглись превращениям под влиянием анаэробных бактерий. Из остатков отмерших - растений образовались торф и каменный уголь. Этому процессу способствовало высокое давление минеральных отложений, которые постепенно осаждались на остатках растений. Движение земной коры, связанное с образованием гор, также благоприятствовало появлению угля, поскольку при этом повышались давление и температура.

Нефть и природный газ возникали на дне огромных озер и морей, где было необычайно много водорослей и водных животных. Погибая, они погружались на дно и без доступа воздуха, под влиянием бактерий превращались в гниющий ил. При гниении выделялся ядовитый сероводород, губительно действующий на остальные живые организмы. Из органических веществ возникали вначале жирные кислоты, а позднее -нефть и природный газ. Особенно благоприятными условиями для таких процессов отличался пермский период палеозойской эры. Именно с тех пор существуют многие из крупных месторождений нефти.

Из остатков погибших растений и животных образовался тот самый бурый уголь, который в настоящее время используется во многих отраслях народного хозяйства. Он служит одним из важнейших видов сырья для химической промышленности.

Бензин и бытовой газ, растворители, пластмассы и красители, новые лекарства и духи - все продукты органической химии рождаются из этого сырья. За многие миллионы лет природа накопила богатейшие запасы углерода и его соединений. И если сейчас мы все еще вынуждены сжигать значительную часть этого сырья для получения энергии, то это, в сущности, неразумное расточительство. Будем надеяться, что атомная энергия вскоре позволит нам использовать уголь и нефть только как сырье для химической промышленности.

**Общие свойства карбонильных соединений.**

Карбонильные соединения содержат в молекуле карбонильную группу Карбонильные соединения делятся на альдегиды и кетоны

Строение карбонильной группы C=O.

Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы >C=O.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp2-гибридизации. Углерод своими sp2-гибридными орбиталями образует 3 -связи (одна из них - связь С–О), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp2-орбиталей кислорода участвует в -связи С–О, две другие содержат неподеленнные электронные пары. p-Связь образована р-электронами атомов углерода и кислорода.

Связь С=О сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи С–О в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи С=О, в особенности более подвижные p-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 Н+.

В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) - газ, альдегиды С2–C5 и кетоны С3–С4 - жидкости, высшие - твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Модели простейших карбонильных соединений | | |
| Название | Формула | Модель |
| Формальдегид  (метаналь) | H2C=O |  |
| Ацетальдегид  (этаналь) | СH3-CH=O |  |
| Ацетон  (пропанон) | (СH3)2C=O |  |

Формальдегид. Первым членом гомологического ряда предельных альдегидов является формальдегид НСОН. Его называю также метаналь и муравьиный альдегид. Он представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Хорошо растворяется в воде, образу гидрат СН2О . Н2О. Водный раствор с массовой долей формальдегида 30-40% называется формалином. Формалин является хорошим дезинфицирующим и консервирующим средством.

Ацетальдегид. Ацетальдегид (этаналь, уксусный альдегид) СН3 - СОН представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Хорошо растворяется в воде. В больших количествах вырабатывается химической промышленностью. Основное количество вырабатываемого ацетальдегида окисляют до уксусной кислоты. Ацетальдегид используется и для получения других органических продуктов, в том числе полимеров.

Ацетон. Ацетон (пропанон, диметилкетон) представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Температура кипения ацетона 56,2 С. Хорошо растворим в воде, и сам является растворителем органических соединений. Ацетон - важный продукт химической промышленности. Его получают совместно с фенолом кумольным методом. Ацетон применяется как растворитель. Он также является исходным веществом для синтеза многих органических соединений. Ацетофенон

Генетическая связь альдегидов.

**2. Номенклатура альдегидов и кетонов.**

Систематические названия альдегидов строят по названию соответствующего углеводорода и добавлением суффикса -аль. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода. Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

Номенклатура альдегидов и кетонов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула | Название | |
| систематическое | тривиальное |
| H2C=O | метаналь | муравьиный альдегид (формальдегид) |
| CH3CH=O | этаналь | уксусный альдегид (ацетальдегид) |
| (CH3)2CHCH=O | 2-метил-пропаналь | изомасляный альдегид |
| CH3CH=CHCH=O | бутен-2-аль | кротоновый альдегид |

Альдегиды (алканали). В молекулах альдегидов карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода (или двумя атомами водорода ), т. е. общая формула этих соединений:

Названия альдегидов по заместительной номенклатуре в соответствии с правилами ИЮПАК производят из названия соответствующего углеводорода с добавлением окончания -аль. Перед корнем названия записывают боковые заместители с указанием их положения их числа. Нумерация атомов углерода начинается с углеродного атома карбонильной группы. Примеры: бутаналь 3,4-диметилпентенель

**3. Свойства альдегидов.**

Физические свойства

Первый член гомологического ряда предельных альдегидов НСНО - бесцветный газ, несколько последующих альдегидов - жидкости. Высшие альдегиды - твердые вещества. Карбонильная группа обуславливает высокую реакционную способность альдегидов. Температура кипения альдегидов возрастает с увеличением молекулярной массы. Кипят они при более низкой температуре, чем соответствующие спирты, например пропионовый альдегид при 48,8 оС, а пропиловый спирт - при 97,8 оС. Плотность альдегдов меньше единицы. Муравьиный и уксусный альдегиды хорошо растворяются в воде, последующие - хуже. Низшие альдегиды имеют резкий, неприятный запах, некоторые высшие - приятный запах.

Систематические названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова кетон. Например:

CH3–CO–CH3 - диметилкетон (ацетон);

CH3CH2CH2–CO–CH3 - метилпропилкетон.

В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса -он; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК).

Примеры:

CH3–CO–CH3 - пропанон (ацетон);

CH3CH2CH2–CO–CH3 - пентанон-2;

CH2=CH–CH2–CO–CH3 - пентен-4-он-2.

Слово "альдегид" буквально означает "спирт, лишенный водорода" (от лат. alcohol dehydrogenatus), т. е. окисленный спирт.

Химические свойства альдегидов.

Наличие карбонильной группы определяет большую реакционную способность альдегидов. Двойная связь между кислородом и углеродом в группе С = О в отличие от обычной двойной углерод-углеродной связи сильно поляризована, так как кислород обладает значительно большей электроотрицательностью, чем углерод, и электронная плотность p-связи смещается к кислороду:

Окисление альдегидов оксидом серебра в аммиачном растворе (реакция "серебряного зеркала"). При нагревании оксид серебра окисляет альдегид и сам восстанавливается до чистого серебра:

Восстановленное серебро, покрывая стенки сосуда тонким слоем, образует серебряное зеркало.

Окисление альдегидов гидроксидом меди (II). Свежеприготовленный голубой осадок гидроксила меди (II), окисляя альдегид, при нагревании до кирпично-красного осадка оксида меди (I):

Часто для проведения этой реакции используют темно-синюю жидкость Фелинга - смесь растворов сульфата меди (II) со щелочным раствором сегнетовой соли (калиево-натриевая соль винной кислоты КООН - СНОН - СНОН - СООNa). При нагревании с альдегидом синий цвет реактива исчезает и выпадает в осадок оксид меди (II).

Реакции присоединения. Альдегиды легко присоединяют циановодород HCN и гидросульфит натрия NaHSO3:

Продукты присоединения NaHSO3 - кристаллические вещества, растворимые в воде. При нагревании с кислотами они распадаются с образованием исходного альдегида. Поэтому последняя реакция применяется для очистки альдегидов.

В присутствии никелевых или платиновых катализаторов альдегиды присоединяют водород и восстанавливаются до первичных спиртов, например:

Присоединяя спирты, альдегиды образуют соединения, которые имеют название ацетали. Реакция протекает в присутствии кислот:

Ацетали представляют собой простые эфиры двухатомного спирта. Они легко гидролизуются с образованием исходных веществ.

Реакция полимеризации и конденсации. Эти реакции характерны для альдегидов и обусловлены реакционной способностью карбонильной групы. Процессы полимеризации рассмотрены ниже.

Все молекулы альдегида могут соединяться друг с другом в присутствии щелочи с образованием соединения с более длинной углеродной цепью, которое содержит альдегидную и гидроксильную группы:

Такое вещество называют альдолем. При отщеплении молекулы воды от гидроксибутаналя образуется альдегид, содержащий двойную связь в цепи:

Подобные реакции конденсации альдегидов называются альдольно-кротоновой конденсации. При конденсации других альдегидов реакция также всегда протекает с участием второго углеродного атома одной из молекул, например:

Окисление. При окислении альдегидов, которое протекает очень легко, образуются органические кислоты или их соли. Например при окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота:

Замещение кислорода карбонильной группы. Атом кислорода в молекуле альдегида может быть замещен на галоген при действии галогенидов фосфора PCl5 или PBr5, например:

При действии гидроксиламина NH2OH на альдегиды карбонильный кислород замещается на оксимидную группу =N - OH:

Образующееся азотосодержащее органическое соединение относится к оксимам. Взаимодействие с галогенами. Как уже отмечалось, атом водорода при втором атоме углеводородной цепи альдегидов обладает повышенной подвижностью. При взаимодействии альдегидов с хлором или бромом этот водородный атом легко замещается на галоген, например:

**4. Получение.**

Окисление первичных и вторичных спиртов – классический способ получения соответственно альдегидов и кетонов. Число предложенных в литературе окислителей огромно. Выбраны лишь некоторые:

Бихромат натрия или оксид хрома (IV) в водной серной кислоте ( реактив Джонса). Система бихромат – серная кислота может применяться и в органических средах (ДМСО). Окисление хромовой кислотой, как правило, нежелательно для спиртов, содержащих неустойчивые к действию кислот или легкоокисляющиеся фрагменты (например, С=С, аллильные или бензильные С–Н-связи), а в случае первичных спиртов зачастую вызывает переокисление до карбоновых кислот.

Пиридиния хлорохромат (ПХХ) в дихлорметане (реактив Кори). Благодаря простоте получения и применения ПХХ является важной альтернативой широко используемому комплексу оксида хрома (VI) с пиридином (реактив Коллинза), поскольку в первом случае достигаются лучшие выходы, а неустойчивые к действию кислот спирты можно "гладко" окислить системами ПХХ-ацетат натрия или ПХХ-оксид алюминия.

Пиридиния бихромат (ПБХ) применяется как селективный окислитель для первичных, вторичных, а также аллильных и бензилыных ОН-групп. Последние окисляются также активированные диоксидом марганца.

Еще одним простым и эффективным методом получения альдегидов и кетонов из первичных и соответственно вторичных спиртов является окисление по Кори-Киму (комплекс хлорсукцинимид – диметилсульфид). Кроме того, вторичные спирты окисляются по реакции Оппенауэра алкоксидами алюминия и ацетоном в качестве акцептора гидрид-иона.

Наиболее мягким, а зачастую и самым лучшим методом, особенно синтеза альдегидов, является окисление по Сверну (ДМСО-оксалилхлорид). Правда, этот метод можно применять лишь для небольших загрузок (<0,3 моль). Окисление тетрапропиламмонийперрутенатом и N-метилморфолин-N-оксидом также достаточно мягкие методы.

Первичные алкил- и аллилгалогениды, а также тозилаты первичных спиртов превращаются в альдегиды под действием ДМСО, т. е. окислением по Корнблюму. Первичные спирты могут также окисляться диметилсульфоксидом в присутствии дициклогексилкарбодиимида, что особенно распространено в химии углеводов.

Для восстановления карбоновых кислот и производных карбоновых кислот до альдегидов применяют ряд методов:

а) Хлорангидриды кислот можно наряду с восстановлением по Розенмунду (Pd-BaSO4, улучшенный вариант) легко и препаративно просто превратить в альдегиды посредством Li[Hal(OEt)3].

б) Точно так же используют амиды карбоновых кислот, которые восстанавливаются в виде N,N-диметиламидов посредством Li[Hal(OEt)3] или в виде N-метиланилидов посредством LiAlH4.

в) Прямое восстановление карбоновых кислот, ангидридов карбоновыхх кислот и нитрилов до альдегидов осуществляется с помощью изобутилалюминийгидрида (ДБАГ).

Для получения ароматических альдегидов наряду с окислением метиларенов (по реакции Эгара или аммонийцерий (IV) нитратом) и бензиловых спиртов применяют прямое формилирование (активированных) ароматических соединений диметилформамидом или М-метилформанилидом и оксихлоридом фосфора по Вильсмейеру. Старые методы (синтез альдегидов по Гаттерману или по Гаттерману-Коху), несмотря на усовершенствования (например, синтез Гаттеррмана-Коха без синильной кислоты с применением симм-триазина, теряют свое значение. Система Cl2CH–O–R (R = Ме, Вu) в сочетании с SnCl4 позволяет проводить формилирование таких неустойчивых ароматических соединений, как аннулены. Реакция Вильсмейера может служить методом введения альдегидной группы в гетероароматические соединения.

Кетоны с ароматическими и гетероциклическими заместителями получают ацилированием ароматических и гетероциклических соединений хлорангидридами и ангидридами кислот в присутствии кислот Льюиса. Среди других многочисленных синтетических методов определенное значение имеет реакция Хеша (индуцируемое кислотами присоединение нитрилов к активированным ароматическим и гетероароматическим соединениям). Кроме того, широко используется внутримолекулярное ацилирование по Фриделю-Крафтсу арилалкановых кислот с образованием бензоцикланонов.

Для синтеза альдегидов по Мейеру используют 2-оксазолины (2-оксазины). После N-кватернизации по положению 2 присоединяется реактив Гриньяра и полученное ацетальаминалыюе производное затем гидролизуется до альдегида. Таким образом можно осуществить превращение R–X –> R–CH=O.

Привлечение металлоорганических соединений открывает путь к многосторонним препаративным методам получения кетонов и альдегидов. Принцип ацилирующего расщепления связей С–М (М -металл) хлорангидридами кислот имеет разнообразное применение, как, например, в случае кадмийорганических соединений, оловоорганических соединений SnR4, при катализе палладием и силанами (CH3)3Si–R. Реактивы Гриньяра при особых условиях можно проацилировать с образованием кетонов не только хлорангидридами кислот, но и легкодоступными ацилимидазолидами по Штаабу. Достаточно широкое применение в синтезе кетонов находит реакция присоединения реактивов Гриньяра к нитрилам, прежде всего ароматическим.

Для синтеза альдегидов и кетонов можно использовать и реакции окислительного расщепления. К ним относятся озонолиз, проводимы в особых условиях, а также расщепление гликолей под действием Pb(ОАс)4 в апротонной среде или под действием NaIO4 в водной среде.

Синтетическое значение для получения альдегидов и кетонов имее оксиперегруппировка по Коупу.

Для синтеза высокоактивных диальдегидов (например, малонового и янтарного диальдегидов) и их ацеталей применяют специальные методы.

Окисление

Восстановление

**Применение**

Наибольшее применение имеют метаналь и этаналь. Большое количество метаналя используется для получения фенолформальдегидной смолы, которую получают при взаимодействии метаналя с фенолом. Эта смола необходима для производства различных пластмасс. Пластмассы, изготовленные из фенолформальдегидной смолы в сочетании с различными наполнителями, называются фенопластами. При растворении фенолформальдегидной смолы в ацетоне или спирте получают различные лаки.

При взаимодействии метаналя с карбамидом СО(МНг)2 получают карбамидную смолу, а из нее — аминопласты. Из этих пластмасс изготовляют микропористые материалы для нужд электротехники.

Метаналь идет также на производство некоторых лекарственных веществ и красителей.

Широко применяется водный раствор, содержащий в массовых долях 0,4, или 40%, метаналя. Он называется формалином. Его использование основано на свойстве свертывать белок. Так, например, в кожевенном производстве дубящее действие формалина объясняется свертыванием белка, в результате чего кожа твердеет и не подвергается гниению. На этом же свойстве основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Иногда формалин используется для дезинфекции и протравливания семян.

Этаналь в основном идет на производство уксусной кислоты

Применение альдегидов в медицине.

Формальдегид (формалин), прозрачная бесцветная жидкость со своеобразным острым запахом. Применяют как дезинфицирующее и дезодорирующее средство для мытья рук, обмывания кожи при повышенной потливости (0,5-1 %), для дезинфекции инструментов (0,5 %), для спринцеваний (1:2000 - 1:3000). Входит в состав лизоформа.

Формидрон - жидкость, содержащая раствора формальдегида 10 частей, спирта этилового 95 % 40 частей, воды 50 частей, одеколона 0,5 частей. Применяют для протирания кожи при повышенной потливости.

Мазь формальдегидная, белого цвета со слабым запахом формалина и отдушки. Применяют при повышенной потливости, втирают в подмышечняю впадины один раз в сутки, в межпальцевые складки.

Лизоформ мыльный раствор формальдегида. Состав: формалина 40 частей, мыла калийного 40 частей, спирта 20 частей. Оказывает дезинфицирующее и дезодорирующее действие. Применяют для спринцевания в гинекологической практике, для дезинфекции рук (1-3 % растворы).

Уротропин (гексаметилентетрамин), бесцветные кристаллы без запаха, легко растворимы в воде. Водные растворы имеют щелочную реакцию. Применяют главным образом при инфекционных процессах мочевыводящих путей (циститах, пиелитах).

Действие основано на способности препарата разлагаться в кислой среде с образованием формальдегида. Назначают препарат натощак. Показаниями для его применения служат холециститы, холангиты, аллергические заболевания кожи, глаз (кератиты, иридоциклиты и др.). Препарат может вызвать раздражение паренхимы почек, при этих признаках прием препарата прекращают.

Уросал, таблетки, содержащие по 0,3 г гексаметилентетрамина и фенилсалицилата.

Кальцекс - таблетки белого цвета, солено-горького вкуса, легко растворимы в воде.

Содержат 0,5 г комплексной соли гексаметилентетрамина и кальция хлорида. Применяют по 1-2 таблетки 3-4 раза в день при простудных заболеваниях.

Циминаль, подавляет (местно) грамположительные и грамотрицательные бактерии, способствует эпителизации и заживлению ран. Применяют наружно при лечении ран, пиодермии, трофических язв, ожогов.

Назначают в виде порошка (для припудривания) или 1-3 % суспензии, которую наносят на поврежденную поверхность, перевязки через 3-4 дня. При длительном применении препарата возможно возникновение дерматитов, чувства жжения и зуда.

**Заключение.**

Человек не знакомый с органической химией и в частности со свойствами, особенностями, применением альдегидов и кетонов может быть поражен насколько наша жизнь зависит от группы этих веществ.

Благодаря тому, что получение альдегидов и кетонов возможно различными простыми и доступными способами, мы не испытываем недостатка во многих предметах необходимых для нашего существования. Можно привести огромное число примеров. Вот только некоторые из них: альдегиды необходимы для получения пластмасс, лаков, лекарственных веществ, красителей, уксусной кислоты. Так же они находят применение в медицине и электротехнике, парфюмерии и кулинарии.

**Список литературы**

Ю.А.Овчинников. Биоорганическая химия. М.:Просвещение,1987

А.М.Радецкий. Органическая химия и медицина.//Химия в школе(1995),N3:4043

Ю.А.Овчинников. Химия жизни (Избранные труды). М.:Наука,1990

А.Е.Браунштейн. На стыке химии и биологии. М.:Наука,1987

Г.Б.Шульпин. Химия для всех. М.:Знание,1987

Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия: Органическая химия: учеб. Для 10 кл. ср. шк. – М.: Просвещение, 1991