

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

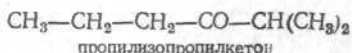
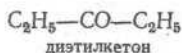
К классу оксосоединений относятся органические вещества, содержащие группу >C=O (карбонильную группу), причем две валентности атома углерода карбонила заняты алкильными радикалами $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ (в кетонах) или алкильным радикалом и атомом водо-

рода $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (в альдегидах).

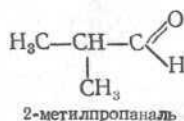
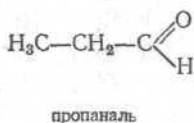
В целом реакции альдегидов и кетонов весьма похожи, что и позволяет рассматривать их в общем классе оксосоединений. Впрочем, довольно часто их подразделяют на два отдельных класса: альдегиды и кетоны. Общая формула гомологического ряда предельных алифатических альдегидов и кетонов одинакова: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

1. НОМЕНКЛАТУРА

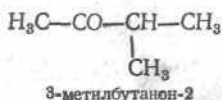
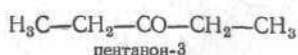
Исторически названия альдегидов связаны с наименованиями кислот, в которые эти альдегиды легко переходят при окислении: муравьиный альдегид, уксусный, пропионовый, масляный и т. д. Наименования простых кетонов обычно составляются из названий радикалов, связанных с карбонильной группой, и слова *кетон*:



По номенклатуре ЮПАК наличие альдегидной группы обозначается окончанием *-аль* (реже *-ал*):

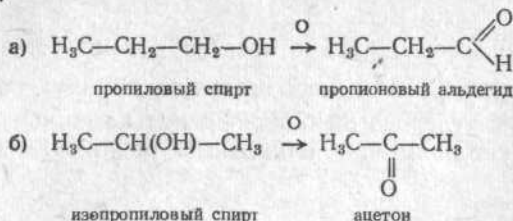


Наличие кетонной группы обозначается суффиксом *-он*:



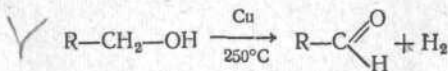
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Дегидрирование и окисление спиртов. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны:

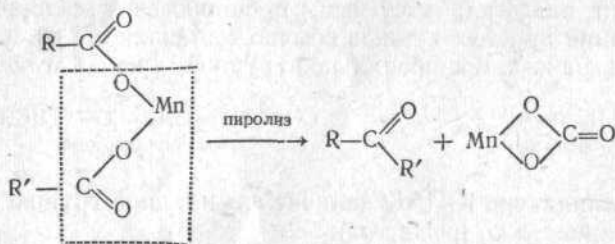


Окисление проходит легко, однако образующиеся оксосоединения (особенно альдегид) необходимо быстро удалять из реакционной смеси, так как вследствие их окисляемости и неустойчивости к действию кислот и щелочей могут идти вторичные процессы.

При каталитическом действии меди и высоких температурах переход от спиртов к альдегидам и кетонам можно проводить и в отсутствие кислорода (дегидрирование):



2. Получение из кислот. При пиролизе солей (марганцевых или ториевых) карбоновых кислот образуются оксосоединения и карбонат металла:

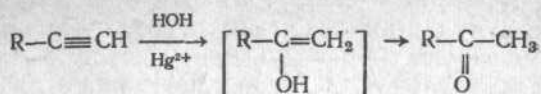


В зависимости от строения соли можно получить симметричные кетоны (если $\text{R}=\text{R}'$), несимметричные ($\text{R}\neq\text{R}'$). Если одна из кислот — муравьиная кислота ($\text{R}'=\text{H}$), то образуются альдегиды.

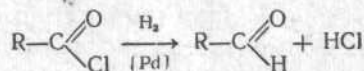
При получении несимметричных кетонов из смеси RCOOH и R'COOH образуется, естественно, три кетона: RCOR , R'COR' и RCOR' .

В настоящее время этот метод усовершенствован: смесь кислот пропускают над катализатором, содержащим MnO или ThO , при высокой температуре образуются соли, затем идет пиролиз, а карбонат Mn или Th снова разлагается до MnO или ThO и CO_2 .

3. Кетоны получают из алкилацетиленов при гидратации, проходящей по правилу В. В. Марковникова:

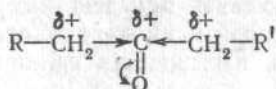


4. Альдегиды получают восстановлением хлорангидридов кислот водородом в присутствии палладия (Роземунд):



3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В молекуле любого альдегида или кетона в связи с большей электроотрицательностью атома кислорода по сравнению с углеродным атомом подвижные электроны π -связи в группе $>C=O$ сдвинуты в сторону атома кислорода. Этот сдвиг вызывает появление избыточной электронной плотности на атоме кислорода ($-\delta$) и соответственное уменьшение электронной плотности на карбонильном атоме углерода ($+\delta$). Это вызывает в свою очередь смещение σ -электронов соседних углерод-углеродных связей:



Таким образом, альдегиды и кетоны — полярные вещества (дипольные моменты их около 2,5 D) с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Практически все химические реакции окислосоеди-

Таблица 22

Физические свойства альдегидов и кетонов

Название	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Формальдегид	$H_2C=O$	-92	-21	—	—
Ацетальдегид	CH_3CHO	-122	21	0,7812	1,3312
Пропионовый альдегид	CH_3CH_2CHO	-81	49	0,8068	1,3636
Масляный альдегид	$CH_3(CH_2)_3CHO$	-99	76	0,8174	1,3843
Изомаляный альдегид	$(CH_3)_2CHCHO$	—	62	0,7942	1,3730
Валериановый альдегид	$CH_3(CH_2)_4CHO$	-92	103	0,8096	1,3944
Акролеин	$CH_2=CHCHO$	-87	52	0,8410	1,3998
Бензальдегид	C_6H_5CHO	-26	180	1,0484	1,5456
Ацетон	CH_3COCH_3	-95	56	0,7921	1,3636
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	-86	80	0,8054	1,3814
Метилпропилкетон	$CH_3COC_3H_7$	-78	102	0,8094	1,3895
Диэтилкетон	$C_2H_5COC_2H_5$	-42	103	0,8159	1,3885
Окись мезитила	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	-59	129	0,8580	1,4440
Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5$	49	306	—	—
Ацетофенон	$C_6H_5COCH_3$	20	202	1,0256	1,5342

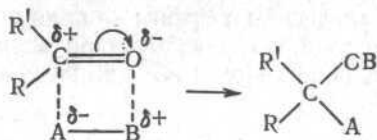
нений определяются этим исходным распределением электронной плотности в молекуле.

Так как в молекулах альдегидов и кетонов в отличие от спиртов нет подвижных атомов водорода, их молекулы не ассоциированы и температуры кипения их значительно ниже, чем соответствующих спиртов (см. табл. 22). В целом температура кипения кетонов немного выше, чем изомерных им альдегидов. Разветвление цепи вызывает закономерное понижение температуры кипения. Низшие члены ряда: ацетон, формальдегид, ацетальдегид — растворимы в воде, высшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в большинстве обычных органических растворителей (спирты, эфир и т. п.). Низшие альдегиды имеют резкий запах, у альдегидов с C_3-C_6 неприятный запах, высшие альдегиды обладают цветочными запахами и применяются в парфюмерии.

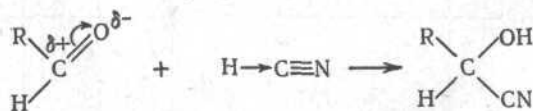
4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кетоны и особенно альдегиды — весьма реакционноспособные соединения, вступающие в реакции самого различного типа.

Реакции присоединения. Реакции присоединения к альдегидам и кетонам обусловлены тем, что двойная связь между атомами кислорода и углерода в карбонильной группе сильно поляризована и легко переходит в простую связь при действии полярных агентов; в результате у атомов углерода и кислорода освобождается по единице валентности, которые и насыщаются единицами валентности других атомов:

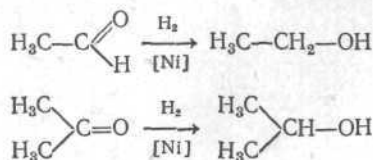


1. Альдегиды и кетоны присоединяют синильную кислоту в присутствии следов щелочей с образованием *оксинитрилов* (циангидринов):



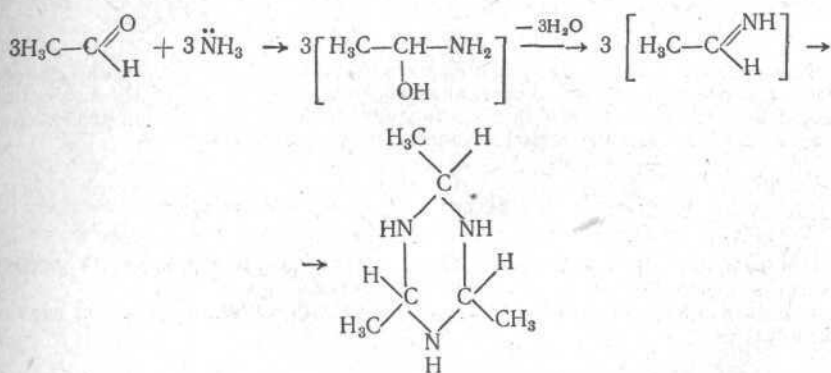
Оксинитрилы легко могут быть превращены в α -оксикислоты и α -аминокислоты (см. гл. XIX и XXII).

2. Альдегиды и кетоны способны присоединять водород по двойной связи; альдегиды дают при этом первичные спирты, кетоны — вторичные:



Эту реакцию можно осуществить, пропуская над мелкодробленным никелем, платиной и палладием смесь водорода с парами альдегида или кетона или действуя водородом в момент выделения.

3. С аммиаком альдегиды образуют кристаллические соединения — *альдегидаммиаки*:

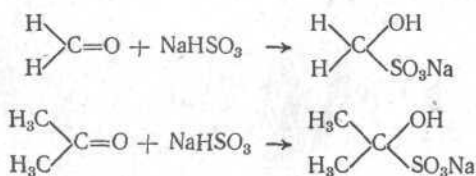


При действии разбавленных кислот альдегидаммиаки дают исходные альдегиды и аммонийные соли.

Кетоны с аммиаком в более жестких условиях дают продукты сложных превращений.

4. Альдегиды и те из кетонов*, которые содержат метильную группу, связанную с карбонилем, т. е. группу $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$, способны при-

соединять кислый сернистокислый натрий (гидросульфит или бисульфит натрия). В результате получают так называемые *бисульфитные соединения*. В этих веществах углерод непосредственно связан с серой:

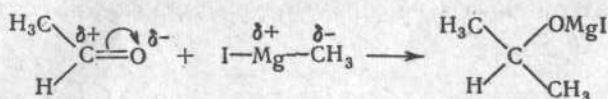


Реакцию проводят, взбалтывая альдегид или кетон с возможно более концентрированным раствором NaHSO_3 .

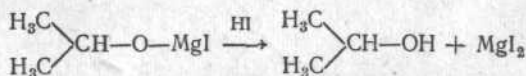
Бисульфитные соединения — кристаллические вещества, расщепляющиеся при нагревании с раствором соды или разбавленными кислотами с образованием исходных альдегидов и кетонов. Они служат для выделения альдегидов и кетонов из их смесей с другими веществами и получения их в чистом виде.

* Ациклические кетоны тоже реагируют с бисульфитом.

5. Альдегиды и кетоны способны присоединять магниорганические соединения. Так, при прибавлении уксусного альдегида к эфирному раствору метилмагнийиодида выделяется осадок продукта присоединения:

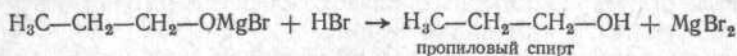
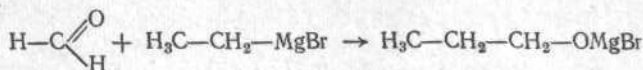


Как видно из уравнения, радикал магниорганического соединения присоединяется к атому углерода, а остальная часть молекулы — к атому кислорода. Продукт реакции присоединения представляет собой алколят. При разложении его водным раствором кислоты получается изопропиловый спирт:



Эта реакция позволяет исходя из альдегида получить вторичный спирт с большим количеством атомов углерода в молекуле.

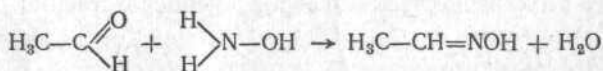
Если взять муравьиный альдегид, в результате реакции образуется первичный спирт:



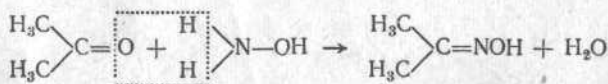
Совершенно аналогично идут реакции с кетонами; при этом образуются третичные спирты.

Реакции замещения. Из реакций замещения рассмотрим те, в результате которых происходит замещение атома кислорода карбонильной группы.

1. С гидросиламином (NH_2-OH) альдегиды и кетоны дают оксимы:

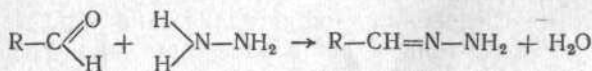


оксим уксусного альдегида

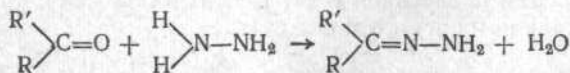


оксим ацетона

2. При действии на альдегиды и кетоны гидразина (NH_2-NH_2) получаются гидразоны:

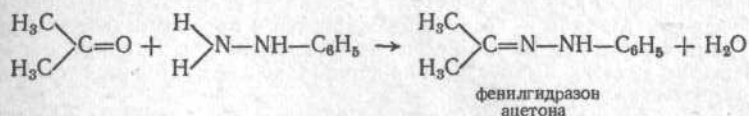
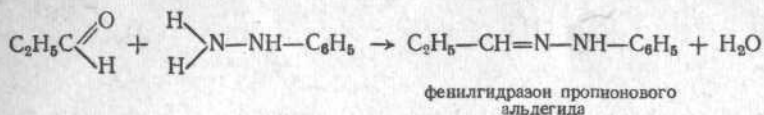


гидразон альдегида

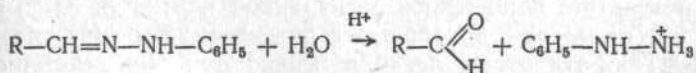


гидразон кетона

3. Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с фенилгидразином, образуют *фенилгидразоны*:

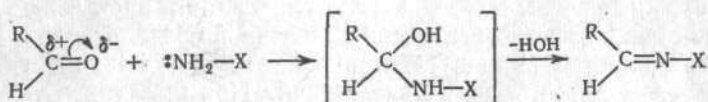


Оксимы, гидразоны или фенилгидразоны гидролизуются водными растворами кислот с образованием исходных соединений. Например,

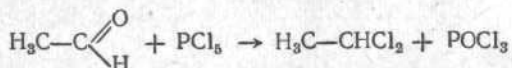


Оксимы и фенилгидразоны большей частью являются кристаллическими веществами с характерными температурами плавления. Реакцией их образования пользуются для идентификации того или иного альдегида или кетона или для того, чтобы выделить альдегиды и кетоны из смеси с веществами других классов.

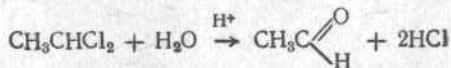
Первой стадией этих процессов образования производных альдегидов или кетонов является нуклеофильное присоединение по двойной связи. Образующийся неустойкий продукт присоединения затем стабилизируется за счет отщепления воды:



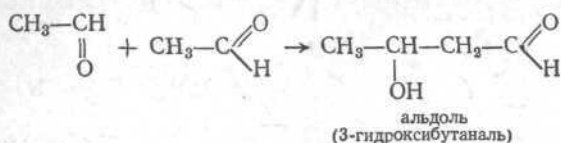
4. При действии пятихлористого или пятибромистого фосфора атом кислорода в молекуле альдегида или кетона замещается двумя атомами галогена:



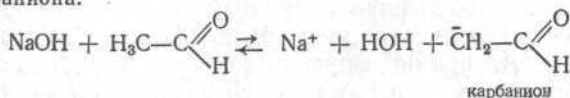
Таким образом, получают галогенопроизводные углеводородов с двумя атомами галогена при одном атоме углерода. Такие дигалогенопроизводные, реагируя с водой в присутствии кислот, способны опять давать исходные альдегиды или кетоны:



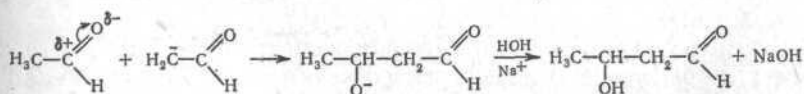
рах. Так, например, уксусный альдегид при действии на холоду слабых растворов щелочей превращается в *альдоль*:



Каталитическое действие щелочи состоит в том, что она способствует образованию карбаниона:

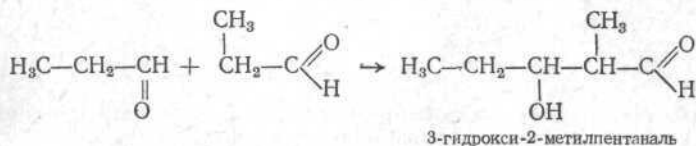


Последний присоединяется к двойной связи >C=O второй молекулы:

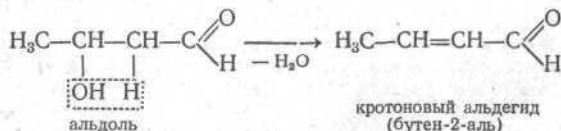


Продукт реакции — жидкость, смешивающаяся с водой, перегоняется без разложения только при уменьшенном давлении. Как видно из формулы, это соединение содержит в молекуле как альдегидную группу, так и спиртовую (отсюда название: *альд-оль*).

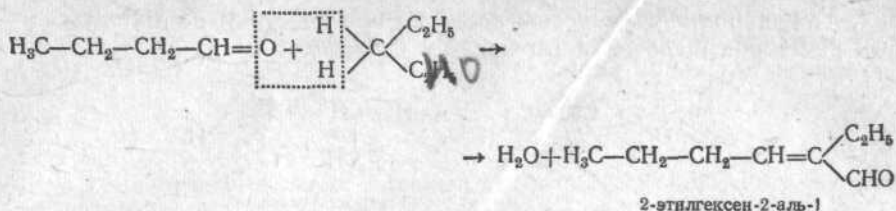
Аналогичные альдоли получают и из гомологов уксусного альдегида. Такая реакция называется *альдольной конденсацией*. Необходимо заметить, что альдольная конденсация идет за счет подвижного атома водорода в α -положении к карбонильной группе. Для пропионового альдегида реакция выразится следующим уравнением:



Альдоли — малоустойчивые соединения; они легко теряют элементы воды, образуемой в результате отщепления гидроксильной группы и оставшегося α -атома водорода:



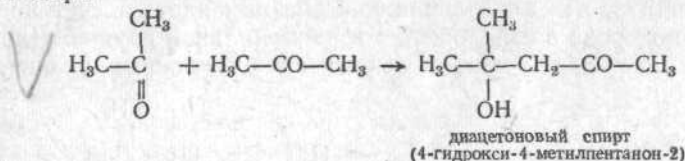
Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется *кротоновой*. Она легко идет и с гомологами уксусного альдегида, имеющими свободную метиленовую группу >CH_2 в α -положении к карбонилу. Так, с масляным альдегидом протекает следующая реакция:



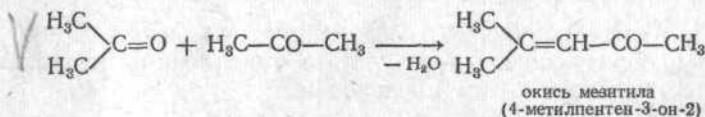
При действии на альдегиды крепких щелочей процесс конденсации проходит очень энергично и приводит к образованию смолообразных продуктов — смеси высокомолекулярных соединений. Это объясняется тем, что при образовании как альдоля, так и кротонового альдегида сохраняются альдегидные группы, которые далее могут вступать во взаимодействие друг с другом и с молекулами исходных альдегидов по типу альдольной и кротоновой конденсации. С кетонами такие процессы происходят с трудом.

Реакциями конденсации принято называть такие реакции, которые приводят к образованию новых углерод-углеродных связей. Реакция может идти без выделения простых молекул (воды, аммиака), как при образовании альдолей, или же с выделением их, как в кротоновой конденсации.

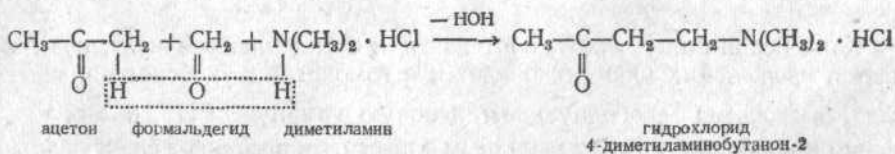
Аналогично альдегидам, наиболее активные кетоны способны к альдольной и кротоновой конденсации. Так, например, ацетон при действии гидроокиси бария уплотняется по типу альдольной конденсации, давая так называемый диацетоновый спирт:



Под действием сильных щелочей реакция протекает по типу кротоновой конденсации и приводит к образованию окиси мезитила:

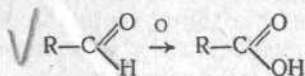


3. Кетоны, а также альдегиды, имеющие подвижный α-атом водорода, конденсируются в присутствии формальдегида с солями вторичных аминов с образованием β-аминокетонов (реакция Манниха):

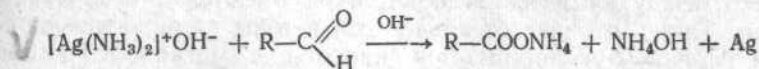
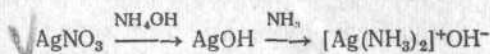


Реакция проходит в водном или спиртовом растворе.

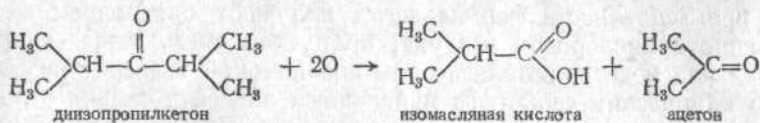
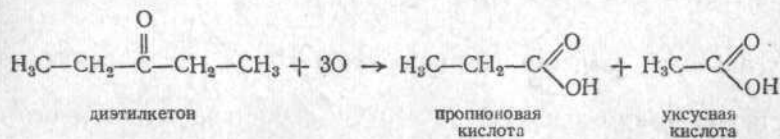
✓ **Окисление альдегидов и кетонов.** Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Они могут окисляться даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор окиси серебра:



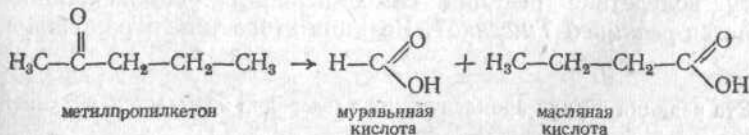
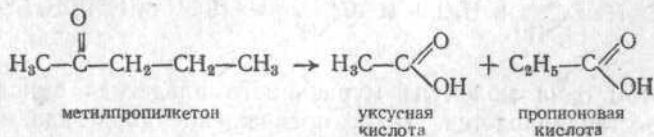
Реакцию альдегидов с аммиачным раствором гидроксида серебра называют «реакцией серебряного зеркала». Ее используют для обнаружения альдегидов:



Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни слабыми окислителями, не восстанавливают аммиачный раствор гидроксида серебра. Они окисляются лишь под действием более сильных окислителей, например марганцевокислого калия, причем окисление происходит иначе, чем окисление альдегидов. При окислении молекула кетона расщепляется с образованием молекул кислот или кислоты и кетона, менее сложного, чем первоначальный. Разрыв цепи углеродных атомов происходит рядом с карбонильным атомом углерода:



Если в молекуле кетона содержится два различных радикала, то распад молекулы при окислении может идти по двум возможным направлениям, например:



Таким образом, произведя окисление кетона и узнав, какие кислоты получились в результате окисления, мы можем определить строение кетона.

Сравнение свойств альдегидов и кетонов. Как альдегиды, так и кетоны могут присоединять водород, синильную кислоту, магнийорганические соединения, гидросульфит (бисульфит) натрия. Из кетонов с бисульфитом натрия реагируют только те, которые содержат одну метильную или две метиленовые группы в непосредственном соседстве с карбониллом. С гидроксиламином и фенилгидразином альдегиды и кетоны реагируют с образованием оксимов и фенилгидразинов; при действии пятихлористого фосфора атом кислорода в молекулах альдегидов и кетонов замещается двумя атомами хлора.

Однако между альдегидами и кетонами имеются и существенные различия. Так, в отличие от альдегидов кетоны не окрашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты, в мягких условиях не конденсируются под действием щелочей, за редкими исключениями, и не дают со спиртами ацеталей.

Окисляются кетоны труднее, чем альдегиды, причем при их окислении происходит разрушение молекулы; труднее для кетонов протекают и реакции конденсации.

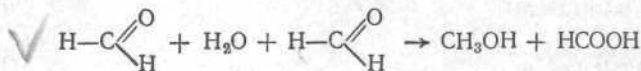
5. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Муравьиный альдегид (формальдегид) $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ — газообразное

вещество с резким запахом. 30—40%-ный раствор муравьиного альдегида известен под названием формалина.

В промышленности формальдегид получают окислением метилового спирта кислородом воздуха, пропуская смесь паров спирта и воздуха над медным катализатором при высокой температуре.

По химическим свойствам муравьиный альдегид сильно отличается от других альдегидов. В то время как большинство альдегидов жирного ряда конденсируется под действием щелочей, муравьиный альдегид со щелочью дает метиловый спирт и муравьиную кислоту:



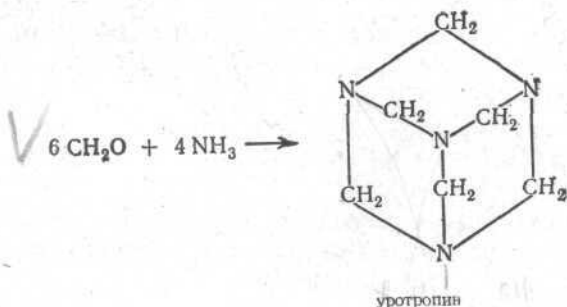
При этом одна молекула муравьиного альдегида окисляется, а другая восстанавливается. Такое превращение альдегида в спирт и кислоту вследствие реакции самоокисления — самовосстановления называется *реакцией Тищенко**. Реакции этого типа играют значитель-

* Эта реакция в ряду ароматических альдегидов называется реакцией *Канницаро*.

ную роль во многих биологических процессах и протекают в природе при участии энзимов.

Конденсацией формальдегида с фенолом, мочевиной или меламином получают фенольные, или карбамидные, смолы. Изготовленные на их основе пластические массы были одним из первых синтетических материалов, получивших широкое распространение. С появлением поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена и других пластических масс они утратили прежнее значение, но все еще продолжают производиться в громадных количествах для изготовления различных предметов бытового и технического назначения и строительных материалов.

Весьма своеобразно проходит реакция формальдегида с аммиаком в водных растворах (А. М. Бутлеров):

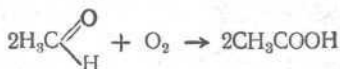


Комплекс уротропина с CaCl_2 — *кальцекс* — применяется в медицине.

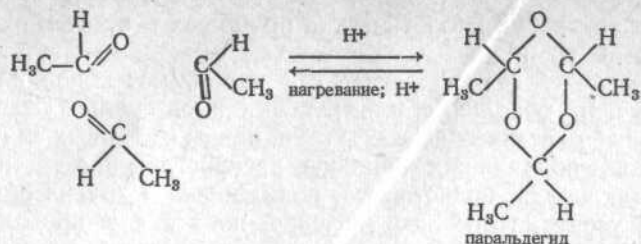
Водный раствор муравьиного альдегида — формалин — ядовит и является сильным дезинфицирующим средством. Он применяется для дезинфекции помещений и для протравливания зерна (убивает споры головни). В формалине сохраняют анатомические препараты.

При стоянии или выпаривании водных растворов формальдегида он полимеризуется, превращаясь в *параформ* $\text{HOCH}_2(-\text{OCH}_2-)_n\text{OH}$. Поэтому при длительном хранении формалина его консервирующие свойства ухудшаются.

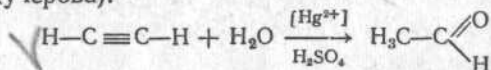
Уксусный альдегид, или *ацетальдегид*, — жидкость с резким запахом, кипящая при 21°C . В присутствии катализаторов, например солей марганца, он легко окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту:



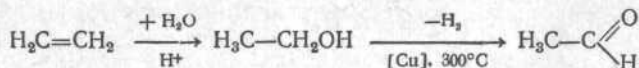
При действии даже очень малых количеств концентрированной серной кислоты уксусный альдегид переходит в вещество, кипящее при 124°C , т. е. при температуре гораздо более высокой, чем уксусный альдегид. Это вещество называется *паральдегидом*. Обратный процесс происходит при нагревании паральдегида в присутствии следов кислот:



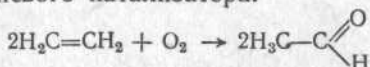
Существует несколько промышленных методов получения уксусного альдегида. В одном из них исходят из ацетилена (метод основан на реакции Кучерова):



В более новых методах исходным сырьем является этилен. Присоединением воды к этилену получают этиловый спирт, который затем подвергают дегидрированию:

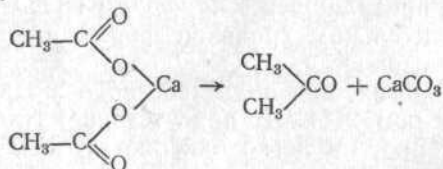


В последние годы разработан метод прямого окисления этилена в ацетальдегид кислородом или воздухом в жидкой фазе в присутствии медно-палладиевого катализатора:



Ацетон. Из кетонов наибольшее промышленное значение имеет ацетон (пропанон-2) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Ацетон образуется при сухой перегонке дерева, но выделение его из продуктов перегонки затруднительно. Поэтому обычно уксусную кислоту, также получающуюся при сухой перегонке, переводят в ацетат кальция, который при нагревании разлагается на ацетон и углекислый кальций:

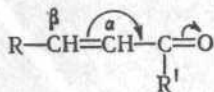


Раньше этот способ получения ацетона был практически единственным.

Получение ацетона может быть осуществлено непосредственно из уксусной кислоты — пропуская ее пары над нагретыми катализаторами (Al_2O_3 , TiO_2). В настоящее время ацетон получают окислением синтетического изопропилового спирта или из газов крекинга нефти: пропиленом алкилируют бензол и из образовавшегося кумола получают ацетон и фенол (см. стр. 202).

6. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Из соединений этого класса особый интерес представляют α , β -непредельные оксосоединения, содержащие сопряженную систему связей:

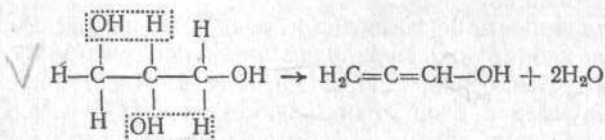


Если двойная углерод-углеродная связь отделена от карбонильной группы более чем одной С—С-связью, то молекула содержит две независимые группировки, мало влияющие друг на друга.

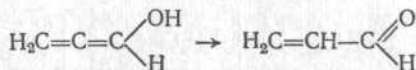
Акролеин (пропеналь) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ — простейший непредельный альдегид — бесцветная жидкость, кипящая при 52°C .

Акролеин обладает чрезвычайно острым запахом, отсюда и его название: асге — острое, oleum — масло. Образованием ничтожных количеств акролеина объясняется резкий запах подгоревших жиров и масел.

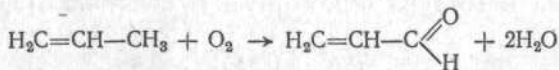
Акролеин получается отщеплением от глицерина двух молекул воды при помощи водоотнимающих средств. Так как водород и гидроксил отнимаются от соседних атомов углерода, то в результате реакции должен был бы получиться спирт с гидроксилом при атоме углерода, связанном двойной связью:



Но такой спирт неустойчив и в момент образования он изомеризуется в альдегид:



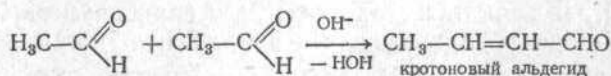
В технике акролеин получают прямым каталитическим окислением пропилена:



а также как промежуточный продукт при промышленном получении синтетического глицерина.

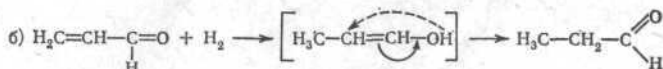
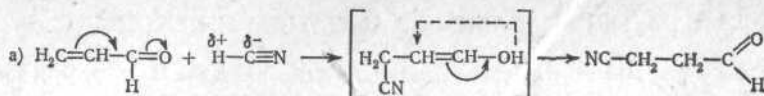
Акролеин применяется в производстве некоторых синтетических смол.

Гомологи акролеина получают кротоновой конденсацией:



α , β -Непредельные кетоны также могут быть получены с помощью кротоновой конденсации (см. стр. 335).

Присоединение к α , β -непредельным соединениям происходит чаще всего в положении 1,4 сопряженной системы. При этом следует учитывать, что максимальная электронная плотность находится на более электроотрицательном атоме кислорода, что и определяет порядок присоединения. Например:



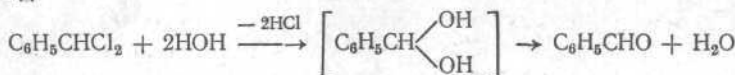
Некоторые соединения этого класса широко распространены в растительном мире и связаны биогенетически с изопреноидами.

Цитраль $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ содержится во многих эфирных маслах, в частности в лимонном, и обладает приятным цитрусовым запахом. Цитраль может быть синтезирован из изопрена.

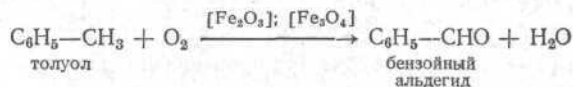
7. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Простейшим ароматическим альдегидом является *бензойный альдегид* (бензальдегид) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$. Он встречается в природе в виде глюкозида *амигдалина*, который содержится в горьком миндале и листьях лавровишни.

В промышленности бензойный альдегид получают из толуола. Для этого толуол хлорируют. Первоначальным продуктом хлорирования является хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, при дальнейшем хлорировании которого получается хлористый бензилиден $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$. При нагревании последнего с водой и небольшим количеством гидроокиси кальция или серной кислоты идет гидролиз и образуется бензойный альдегид:

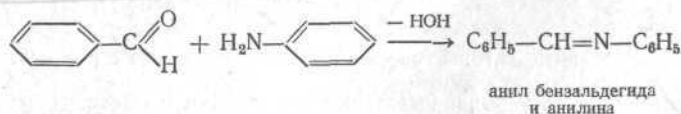


Другой способ получения бензойного альдегида — непосредственное окисление толуола пропусканием при повышенной температуре паров толуола и воздуха через трубку с катализаторами (окислы железа):

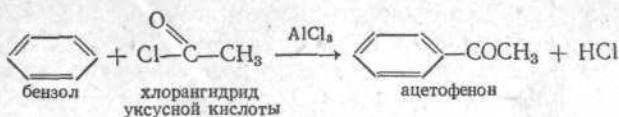


Реакции альдегидной группы бензальдегида очень похожи на реакции альдегидной группы альдегидов жирного ряда.

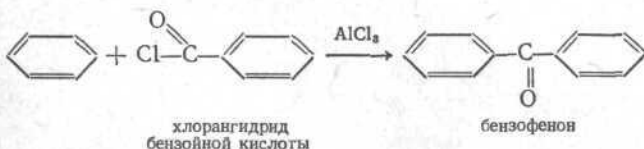
Важной для ароматических альдегидов является реакция с ароматическими аминами, приводящая к анилам (*шиффовым основаниям*):



Простейшим жирноароматическим кетоном является *ацетофенон*, легко получаемый по реакции Фриделя—Крафтса (см. стр. 147):



Представителем чисто ароматических кетонов может служить *бензофенон*, получаемый аналогичным способом:



В общем для кетонов ароматического ряда характерны те же реакции, что и для кетонов жирного ряда, хотя последние значительно более активны в этих реакциях.

Оксипроизводные бензофенона применяются в качестве веществ, защищающих материалы от жесткого ультрафиолетового излучения. Их молекулы поглощают жесткие кванты $h\nu$, переходя в возбужденное состояние, а затем медленно возвращают энергию в виде более длинноволнового флуоресцентного излучения. Этим свойством объясняется применение их в качестве сенсбилизаторов в фотохимических процессах.

8. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Присутствие оксогрупп в соединениях легко устанавливается по реакциям с гидросиламином или 2,4-динитрофенилгидразином. Труднее установить — альдегидом или кетоном является исследуемое вещество. Для этого используют обычно следующие реакции:

- 1) более легкую окисляемость альдегидов (реакция серебряного зеркала);
- 2) при нагревании альдегиды выделяют красный осадок закиси меди из раствора Фелинга (смесь сегнетовой соли и щелочного раствора медного купороса);
- 3) альдегиды окрашивают раствор фуксинсернистой кислоты в сине-фиолетовый цвет.

Карбонильная группа альдегидов и кетонов очень сильно поглощает в ИК-спектре в области $1650\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что положение этой полосы зависит от наличия сопряжения карбонильной группы. При сопряжении полоса поглощения сдвигается в низкочастотную область на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$.

В УФ-области поглощение карбонильной группы альдегидов и кетонов проявляется около 270 нм . Это поглощение связано с $n\text{--}\pi^*$ -переходами неподеленной пары электронов атома кислорода. Интенсивность этой полосы поглощения весьма мала ($\epsilon \approx 15\text{--}80$).

В ПМР-спектрах альдегидов альдегидный протон поглощает в очень слабых полях (около 9 м. д.). Карбонильная группа смещает сигнал соседних атомов водорода в слабые поля приблизительно на $1\text{--}1,2\text{ м. д.}$ Так, в ПМР-спектре альдегида, приведенном на рис. 50,