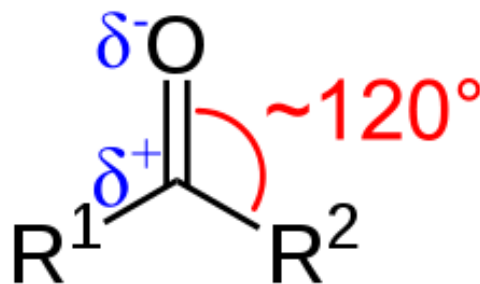
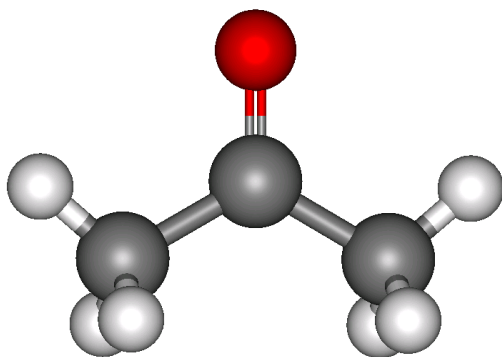




Вступ до Органічної Хімії

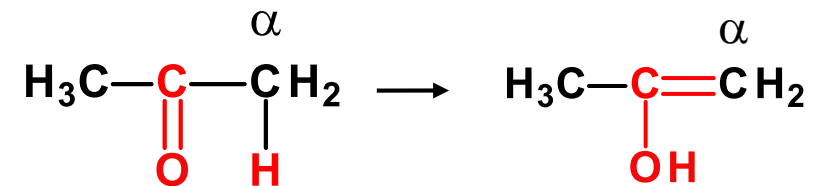
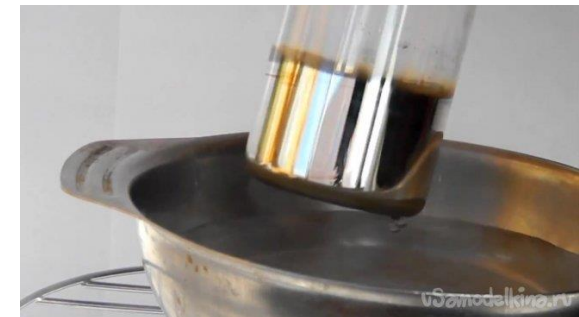
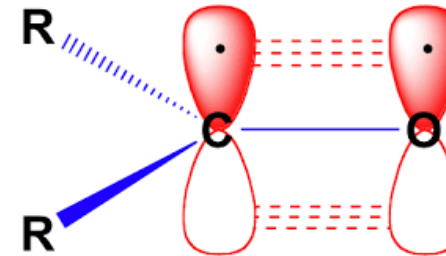
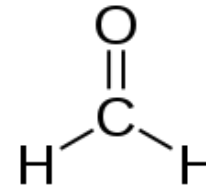


Лекція № 7. Карбонільні сполуки: альдегіди та кетони. Поняття про кето-енольну таутомерію.



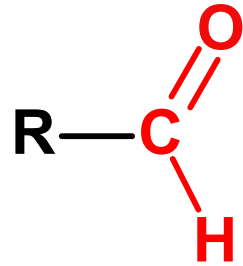
План лекції № 7

- Оксигеновмісні сполуки. Альдегіди та кетони
- Типові представники альдегідів та кетонів. Формальдегід. Ацетон.
- Аліфатичні та ароматичні альдегіди та кетони
- Фізичні властивості альдегідів та кетонів
- Номенклатура та міжкласова ізомерія альдегідів та кетонів
- Лабораторні методи одержання альдегідів та кетонів
- Хімічні властивості альдегідів та кетонів
- Поняття про кето-енольну таутомерію

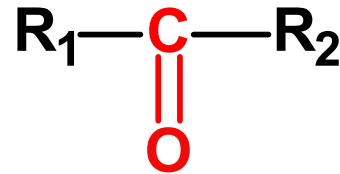


Альдегіди та кетони

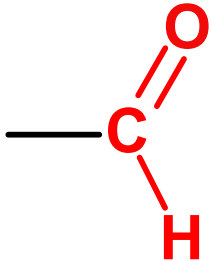
Альдегіди та кетони належать до так званих **карбонільних сполук**, що містять функціональну карбонільну групу **-C=O**. У **альдегідах** ця група сполучена з атомом Гідрогену та з вуглеводним радикалом, а в **кетонах** – з двома вуглеводними групами.



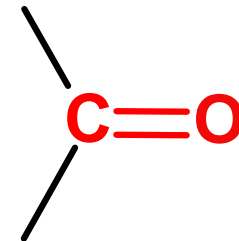
альдегід



кетон



альдегідна група або **-CHO**



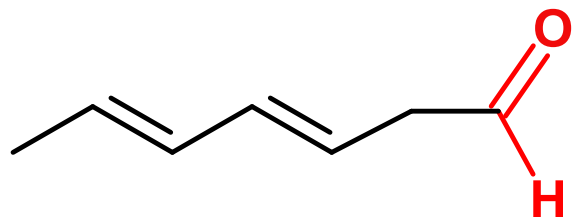
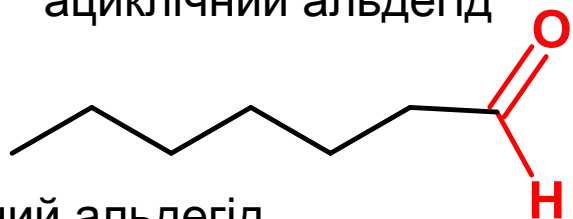
карбонільна група або **-C=O**

Класифікація альдегідів та кетонів

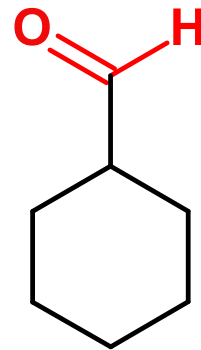
Альдегіди та кетони класифікують за характером вуглецевого радикалу, з яким пов'язана **карбонільна група**, тобто ациклічні-циклічні, насичені-ненасичені-ароматичні

ациклічний альдегід

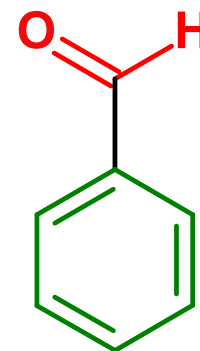
насичений альдегід



ненасичений альдегід



циклічний альдегід

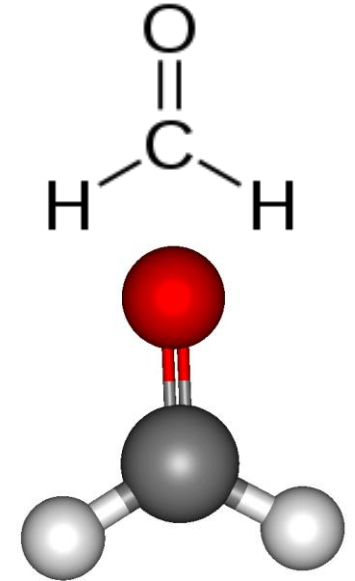


ароматичний альдегід

Формальдегід

Формальдегід — (H_2CO) (інші назви - **метаналь**, **мурашиний альдегід**) найпростіший із альдегідів, перший член гомологічного ряду аліфатичних альдегідів. Чистий мономерний формальдегід при звичайних умовах є *безбарвним газом* із характерним різким запахом. Досить добре розчинний у воді та спиртах. Формальдегід здатен утворюватися в природних умовах, зокрема при фотохімічному окисненні метану. Широко застосовується у промисловості, зокрема для виробництва полімерних матеріалів, багатоатомних спиртів. У медицині використовується як дезінфікуючий, консервуючий та дубильний засіб для анатомічних препаратів.

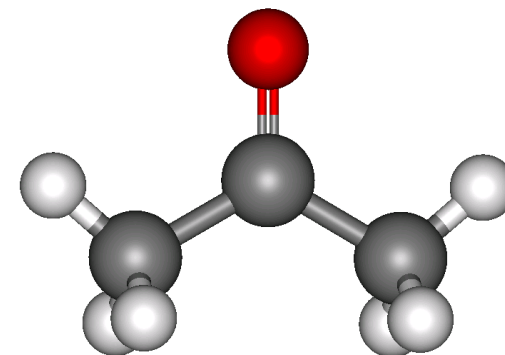
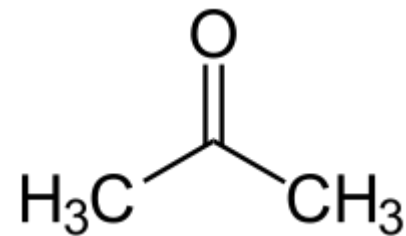
Формалін — водний розчин **формальдегіду з метанолом**, безбарвна прозора рідина з різким подразнюючим запахом



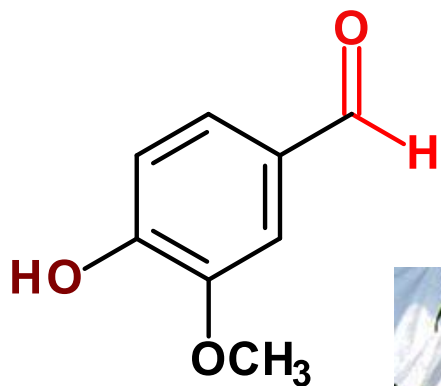
Ацетон

Ацетон — (**пропанон**) перший представник гоіологічного ряду аліфатичних кетонів. Безбарвна летка рідина з характерним запахом. Необмежено змішується з водою та полярними органічними розчинниками, також в обмежених пропорціях змішується з неполярними розчинниками.

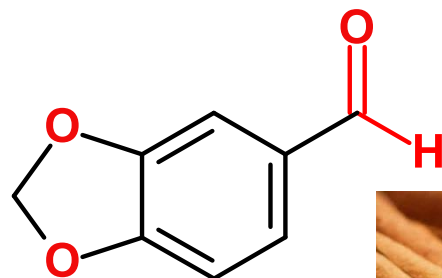
В Україні, відповідно до Постанови Кабінету Міністрів від 5 грудня 2012 р. N 1129 «Про затвердження переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів», **ацетон є прекурсором**, стосовно якого встановлюються заходи контролю. Крім того таким же заходам контролю підлягають речовини, що містять не менш як 50% ацетону.



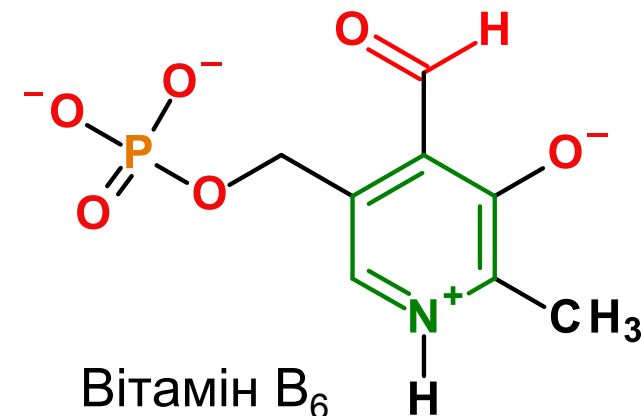
Деякі важливі природні альдегіди та кетони



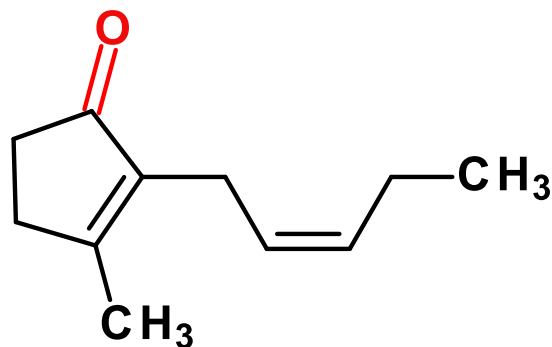
ванілін
(запах ванілі)



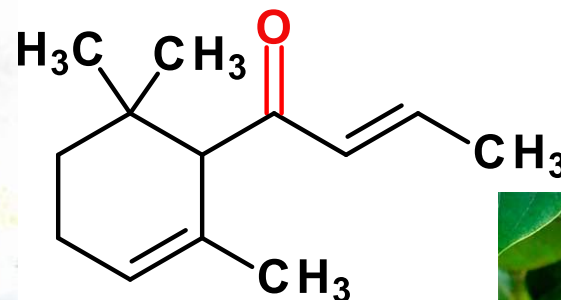
геліотропін
(запах кориці)



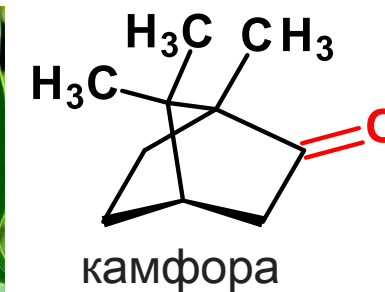
Вітамін B₆



Z-жасмон
(запах жасміну)



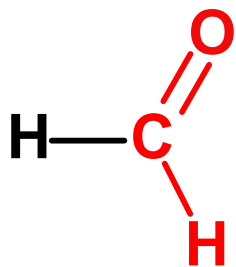
α-дамаскон
(запах рози)



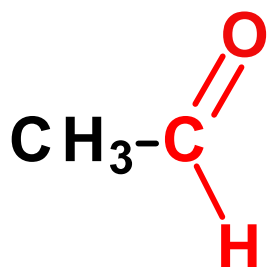
камфора

Тривіальні назви альдегідів

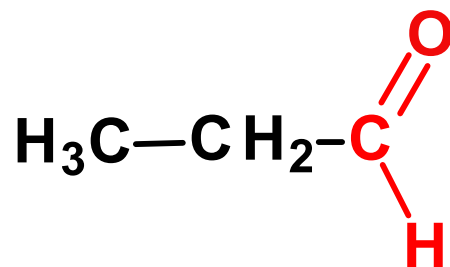
Для альдегідів допускаються тривіальні назви, якщо відповідна кислота має тривіальну назву.



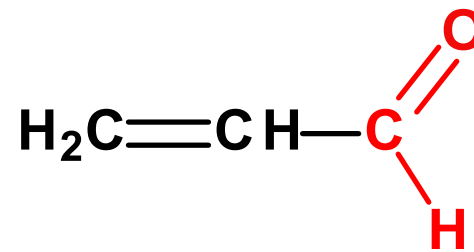
формальдегід



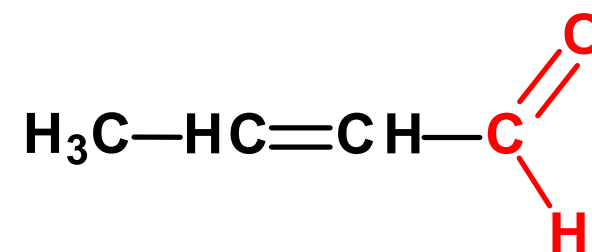
ацетальдегід



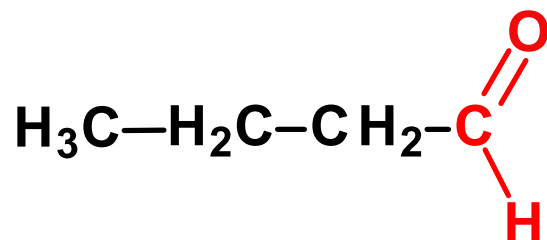
пропіональдегід
(пропіоновий альдегід)



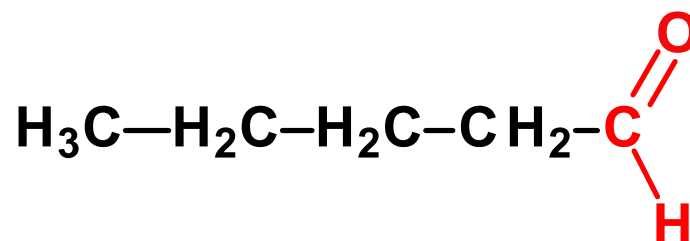
акролеїн
(акриальдегід)



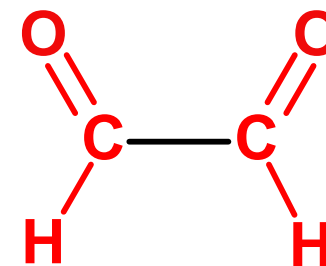
кротональдегід



масляний альдегід



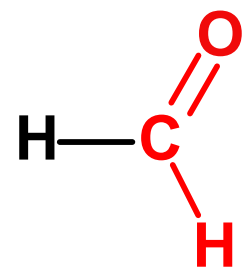
валер'яновий альдегід



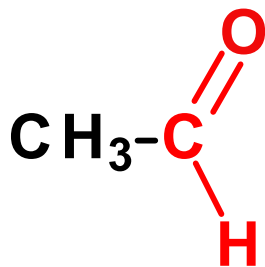
гліоксаль

Систематична номенклатура альдегідів

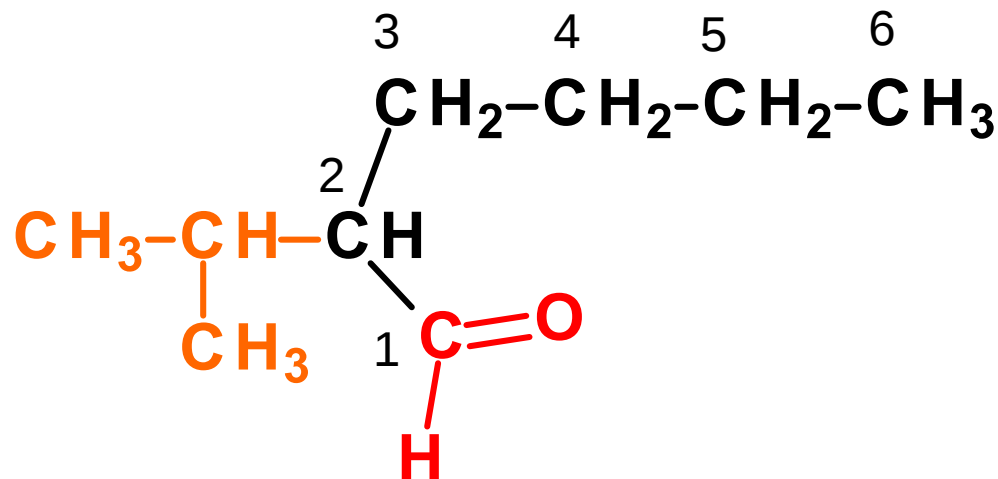
За номенклатурою ІЮПАК назви **аліфатичних альдегідів** будуються за назвою вуглеводню з найдовшим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення **-аль**. Наявність в з'єднанні двох альдегідних груп позначається закінченням **-діаль**. Нумерацію ланцюга починають з вуглецевого атома, який належить альдегідній групі. В назві номер при альдегідній групі, як правило, не ставлять.



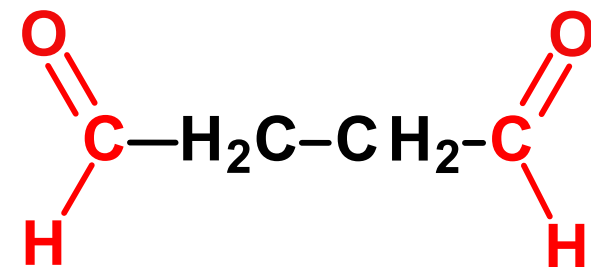
метаналь



етаналь



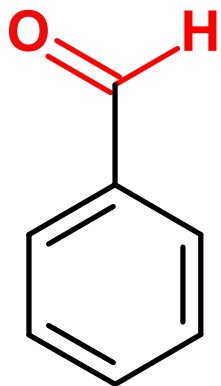
2-ізопропилгексаналь



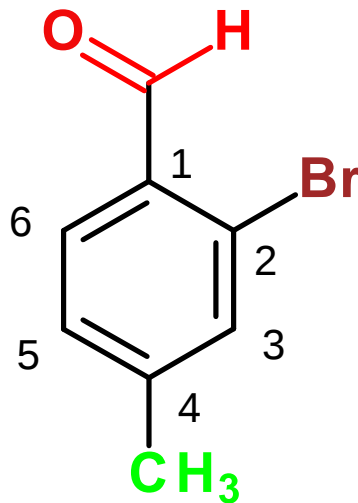
бутандіаль

Номенклатура ароматичних альдегідів

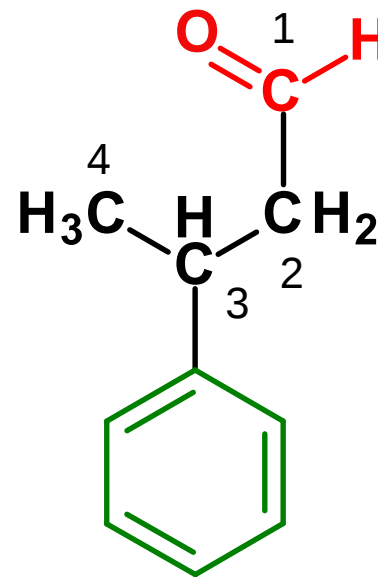
Назви ароматичних альдегідів утворюють від назви бензальдегіду. Циклічні сполуки з альдегідною групою в боковому ланцюгу розглядають як заміщені аліфатичні альдегіди. Назву утворюють від назви аліфатичного альдегіду і радикала в якості префікса.



бензальдегід



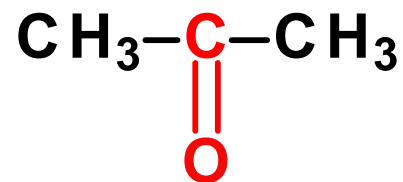
2-бромо-4-метилбензальдегід



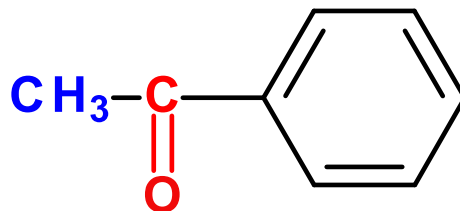
3-фенілбутаналь

Тривіальні назви кетонів

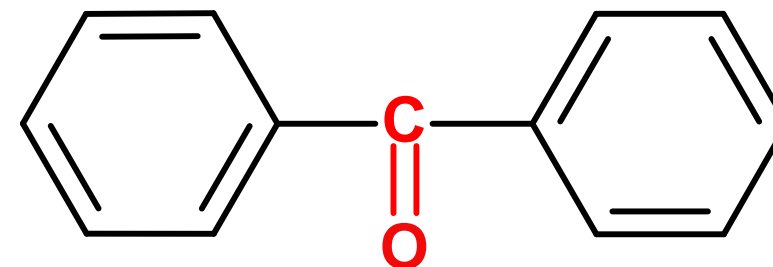
Допускаються назви кетонів за радикальним принципом, при тому називають радикали біля кетогрупи в порядку зростання складності і в кінці назви ставлять слово "кетон".



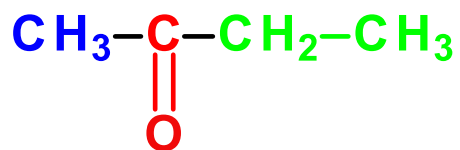
диметилкетон
(ацетон)



метилфенілкетон
(ацетофенон)



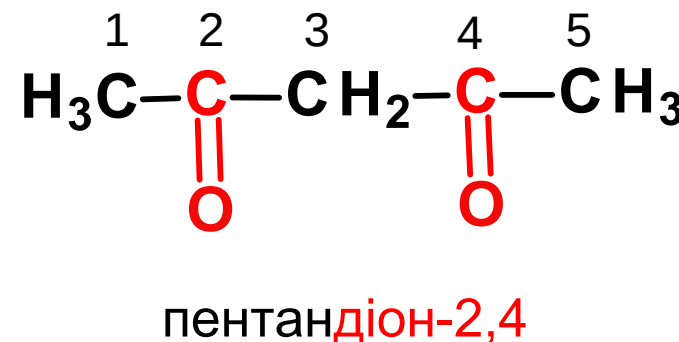
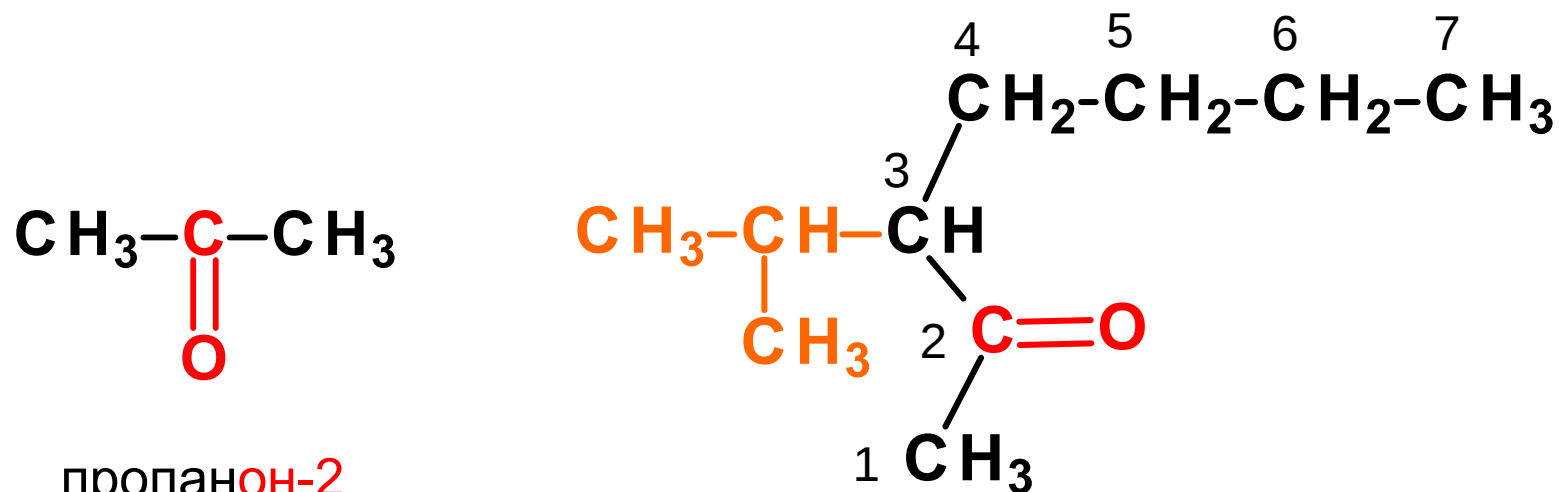
дифенілкетон
(бензофенон)



метилетилкетон

Систематична номенклатура кетонів

За номенклатурою ІЮПАК назви **аліфатичних кетонів** будуються за назвою вуглеводню з найдовшим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення **-он**. Наявність в з'єднанні двох карбонільних груп позначається закінченням **-діон**. За основний ланцюг обирається найдовший нерозгалужений ланцюг вуглецевих атомів, до складу якого входить атом вуглецю, пов'язаний із карбонільною групою.

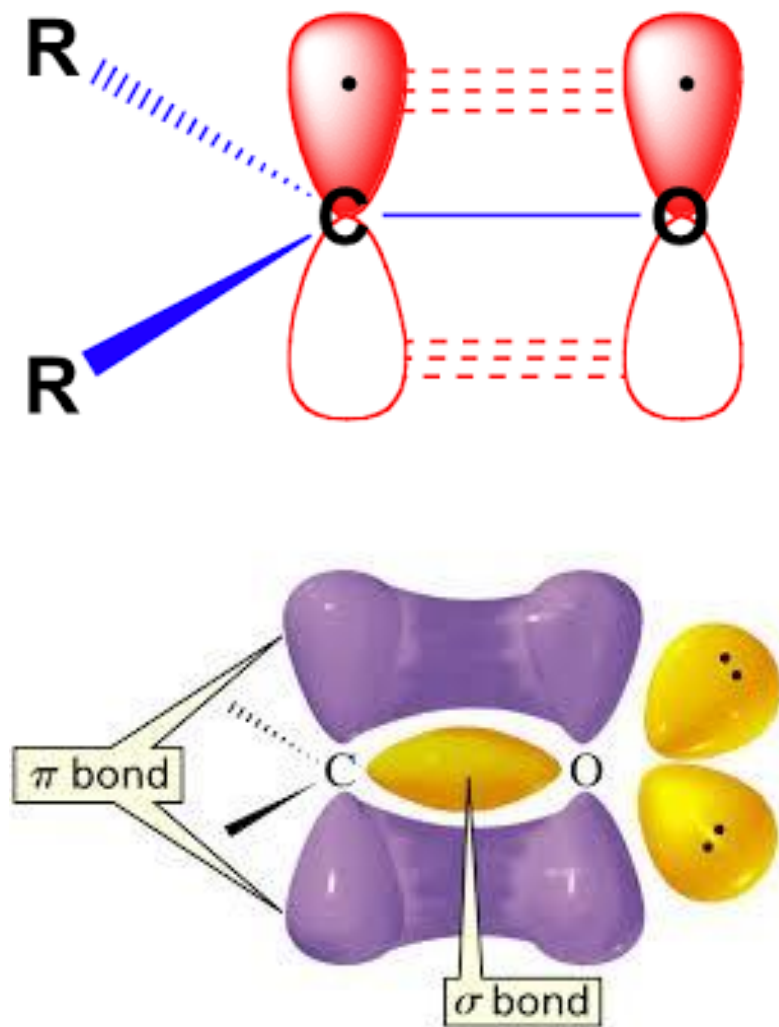


Фізичні властивості альдегідів та кетонів

В молекулах альдегідів і кетонів на відміну від спиртів немає рухливих атомів водню (відсутній водневий зв'язок), їх молекули не асоційовані і температури кипіння значно нижчі, ніж у відповідних спиртів

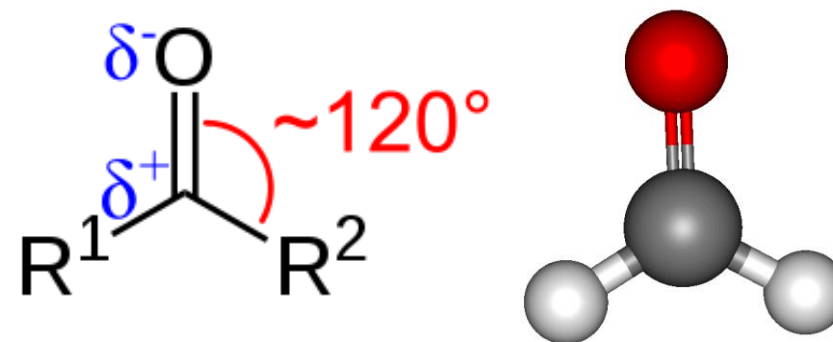
№	Формула	Назва	Температура кипіння, ° С	Агрегатний стан
1	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	формальдегід (метаналь)	-22	газ
2	CH_3CHO	ацетальдегід (етаналь)	21	рідина
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	пропіоновий альдегід (пропаналь)	49	рідина
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	масляний альдегід (бутаналь)	79	рідина
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	валеріановий альдегід (пентаналь)	103	рідина
1	CH_3COCH_3	ацетон (пропанон)	56	рідина
2	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	метилетилкетон (бутанон-2)	80	рідина
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	дифенілкетон	306	тверда речовина

Будова карбонільної групи

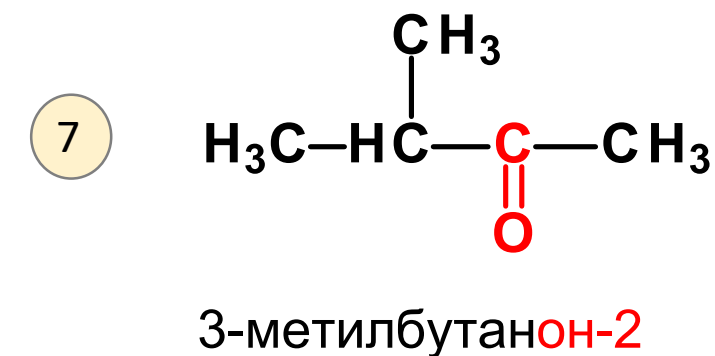
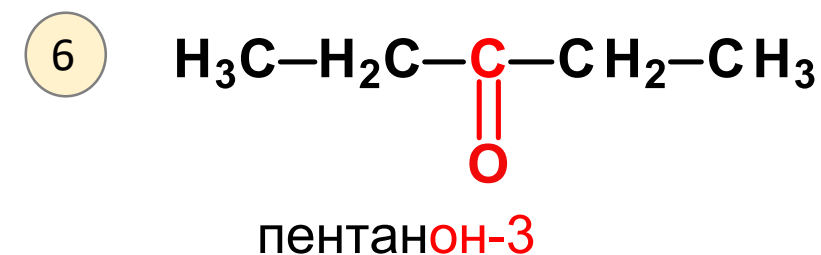
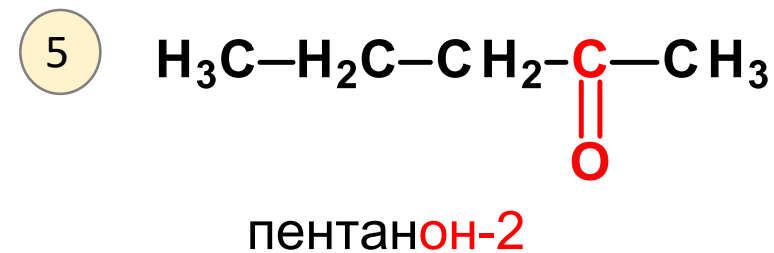
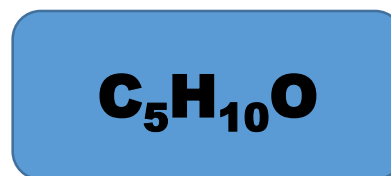
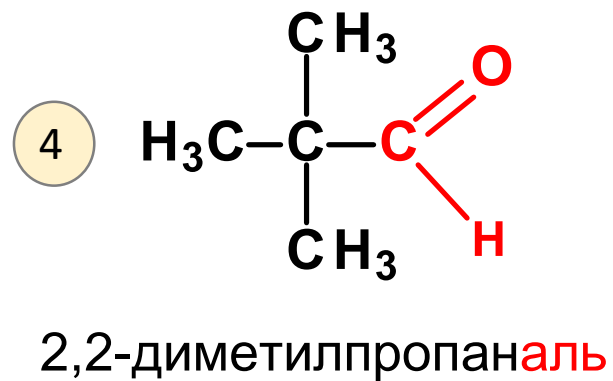
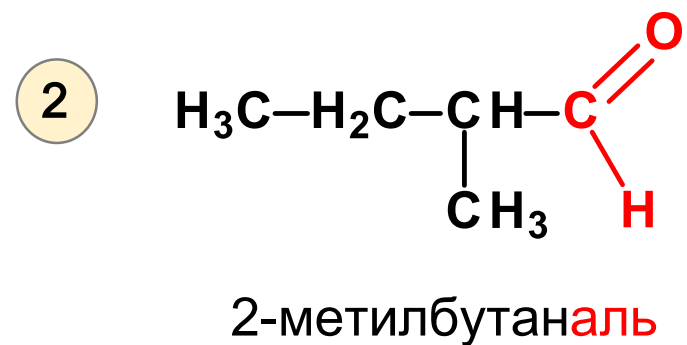
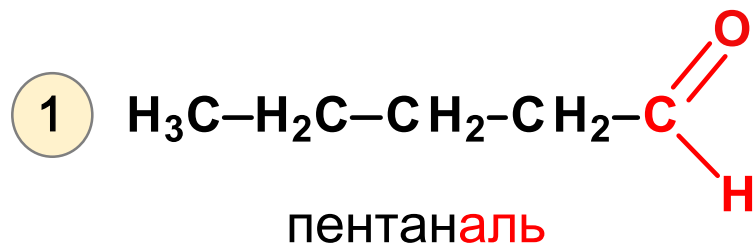


Атом вуглецю карбонільної групи знаходиться у стані sp^2 -гібридизації і зв'язаний з оточуючими його атомами трьома σ -зв'язками, розташованими в одній площині під кутом $\sim 120^\circ$.

Негібридизована р-орбіталь атома вуглецю перекривається з р-орбіталлю атома кисню, утворюючи р-зв'язок. Атом кисню як більш електронегативного елементу притягує до себе σ - та р-електрони (останні більш рухливі, тому що значно слабше утримуються ядрами). В результаті цього подвійний зв'язок карбонільної групи сильно поляризований, на атомі кисню виникає частковий негативний заряд, а на атомі вуглецю — частковий позитивний.

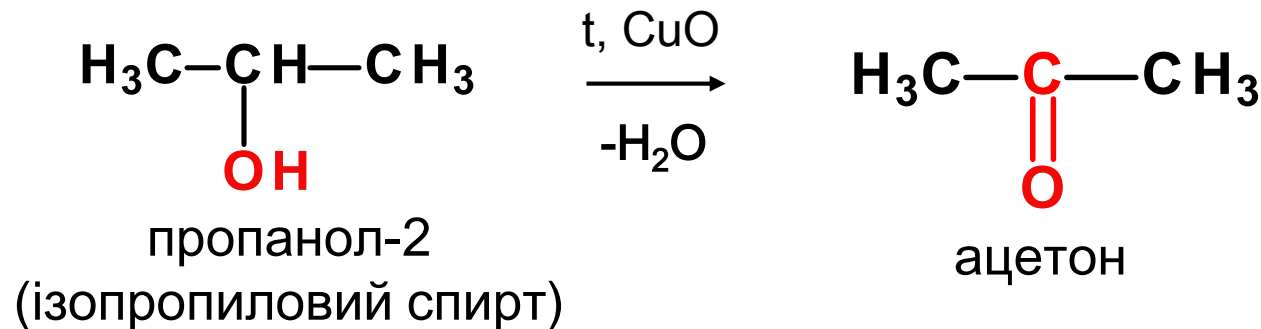
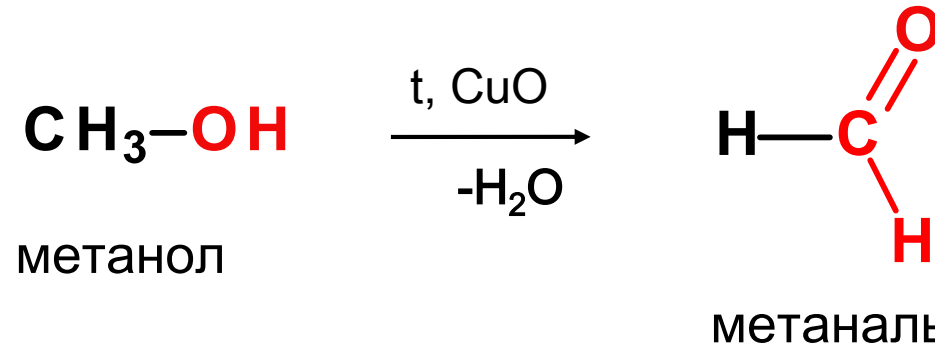


Міжкласова ізомерія альдегідів та кетонів



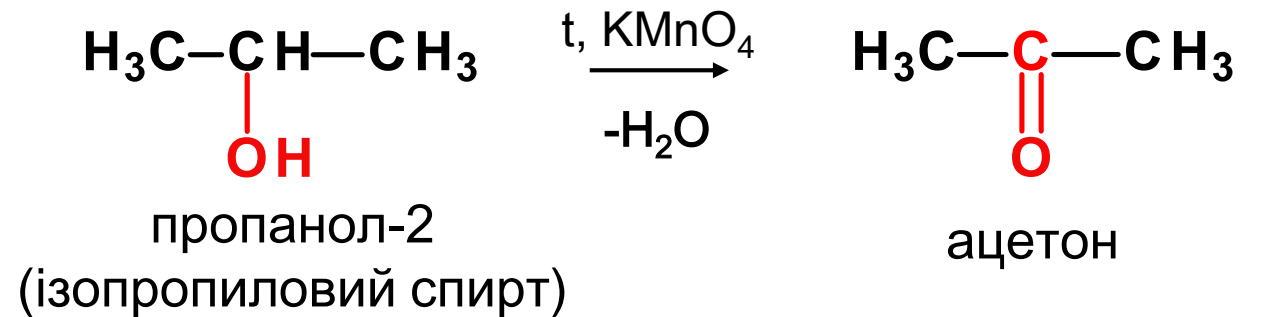
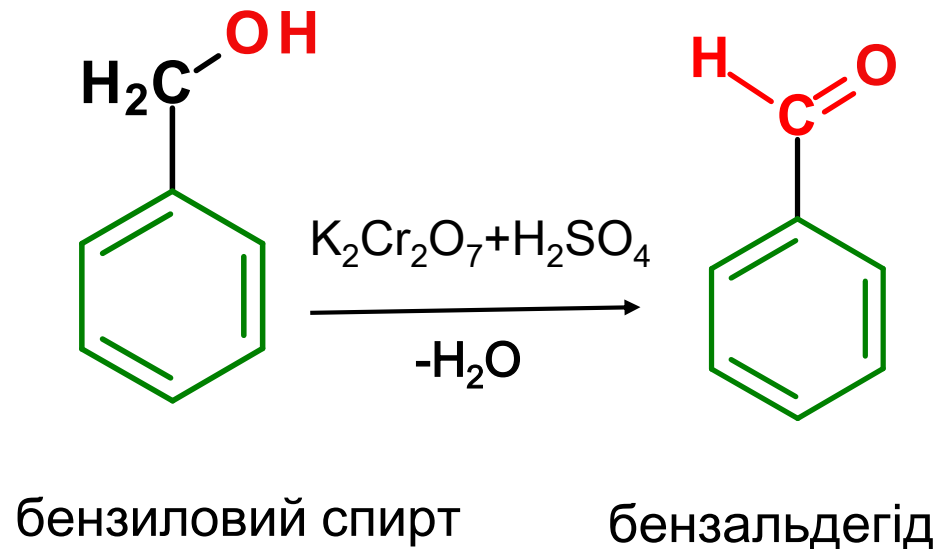
Способи утворення альдегідів та кетонів

1) Каталітичне дегідрування спиртів. В газовій фазі відбувається шляхом відокремлення водню від молекули спирту в присутності каталізатора (мідна сітка). Частина водню спалюють киснем, спеціально пропускаючи повітря для підтримки необхідної температури 523 K. За цим методом в промисловості добувають мурашиний альдегід із метанолу.



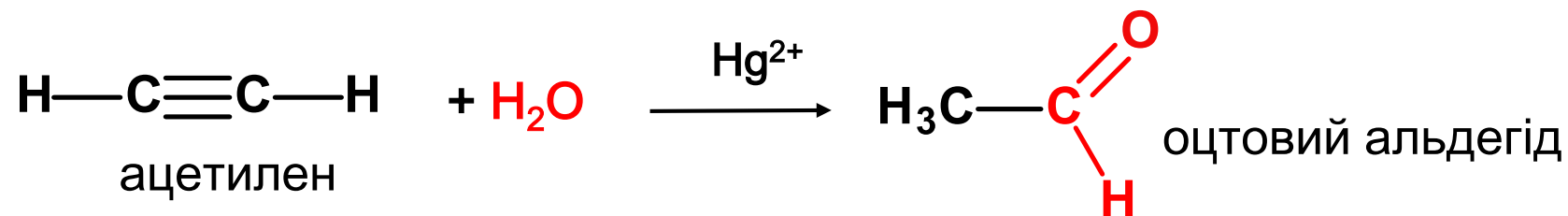
Способи утворення альдегідів та кетонів

2) Часткове окиснення спиртів. Альдегіди і кетони можуть бути отримані окисненням спиртів, причому при окисненні первинних спиртів утворюються альдегіди, а при окисненні вторинних - кетони. Окислення може відбуватись в рідкій та газовій фазах. Під час окислення в рідкій фазі широко використовують хромові кислоти, хромову суміш, а також водні та лужні розчини перманганату калію.

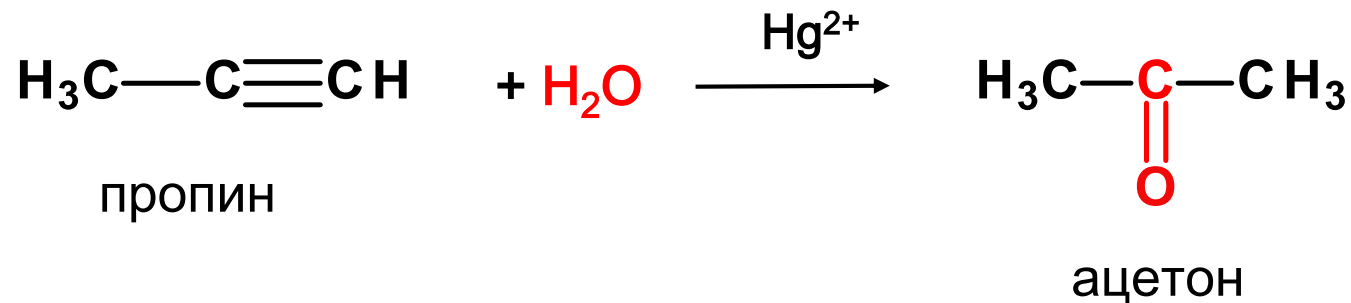


Добування альдегідів та кетонів

3) Гідратація ацетиленів. Ацетилен і його гомологи при дії води в присутності каталізатора (солей двовалентної ртуті) перетворюються в оксосполуки. При цьому тільки ацетилен утворює альдегід, а саме ацетальдегід (реакція Кучерова). Цей спосіб є одним із головних промислових способів добування ацетальдегіду

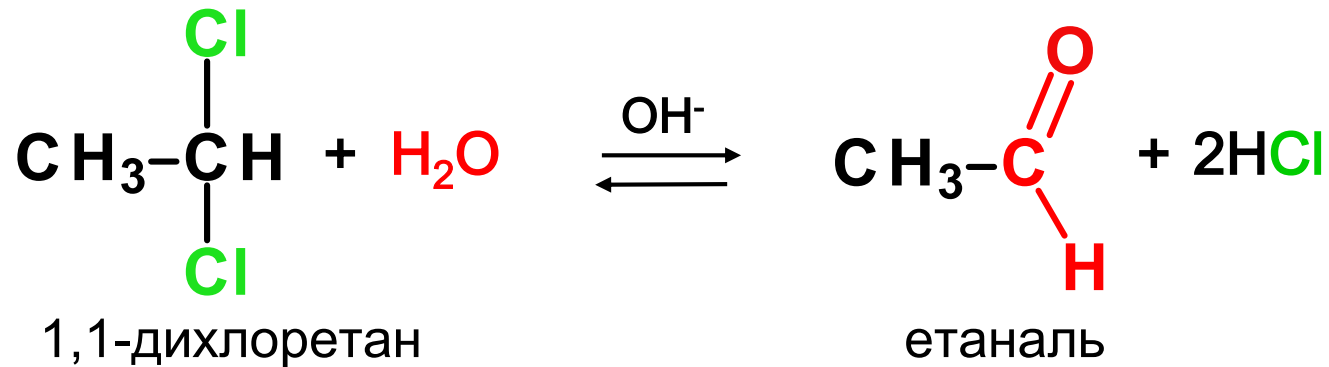


приєднання води проводять в присутності сірчаноокислої ртуті (реакція М.Г. Кучерова, 1881)
Лекція № 3.

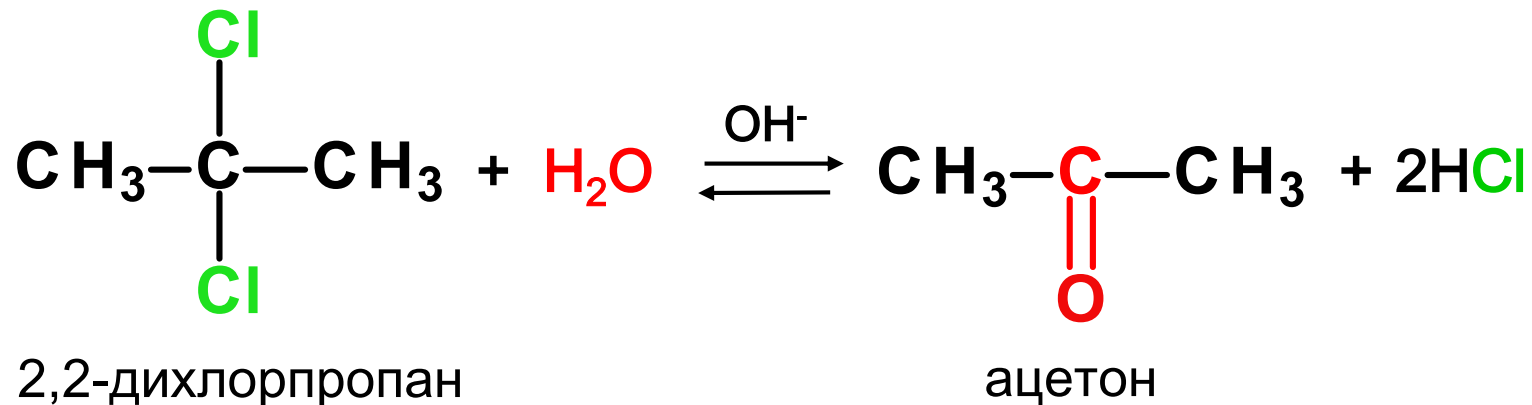


Добування альдегідів та кетонів

4) Гідроліз гемінальних дигалогеналканів. Гідроліз дигалогеналканів (в присутності лугів), у яких обидва атоми галогену стоять біля первинного вуглецю, дає альдегід:

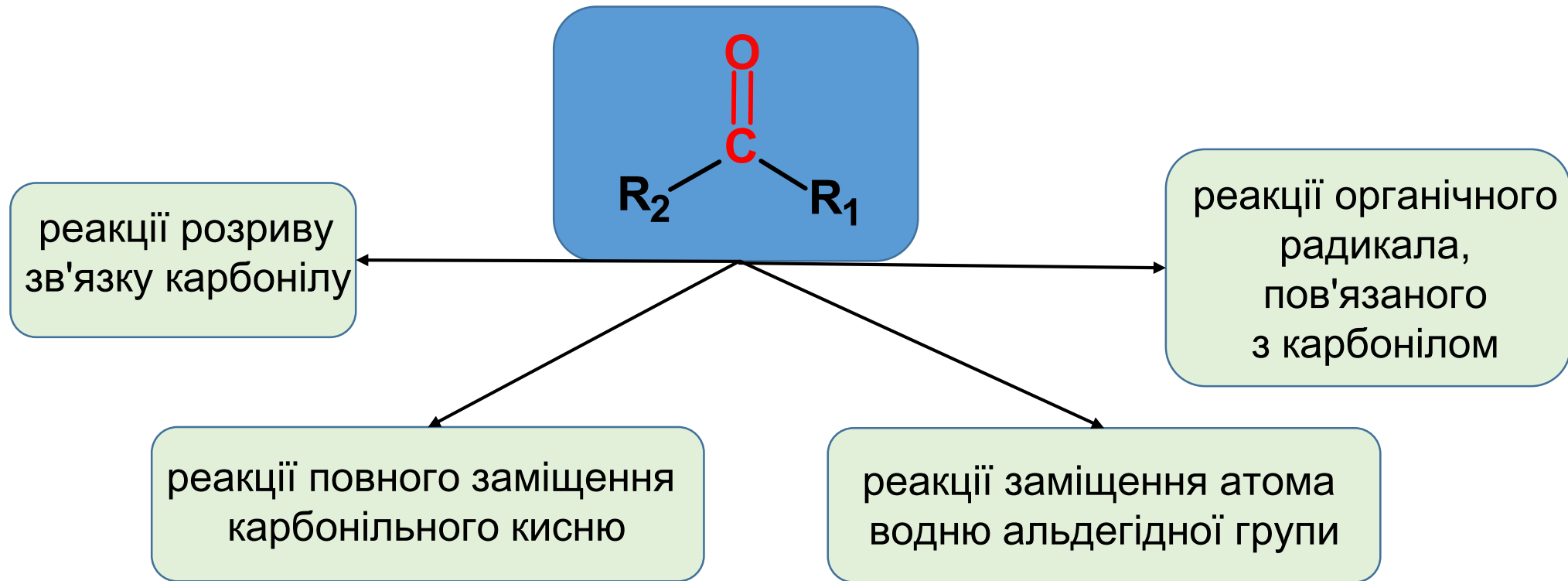


Якщо атоми галогену стоять біля вторинного вуглецю, тоді при гідролізі утворюється кетон:



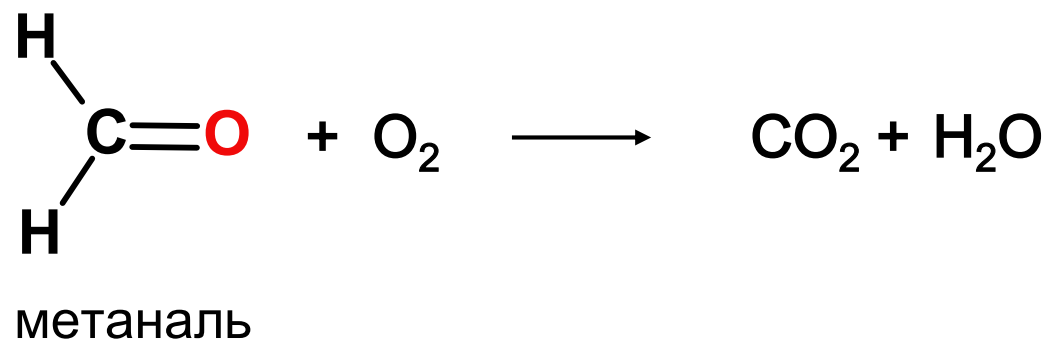
Реакційна здатність карбонільних сполук

Сполуки, що містять карбонільну групу, відносяться до найбільш реакційноздатних органічних речовин, причому альдегіди більш реакційноспроможні, ніж кетони. Карбонільна група альдегідів та кетонів робить всю молекулу хімічноактивною, підвищено реакційноздатною.

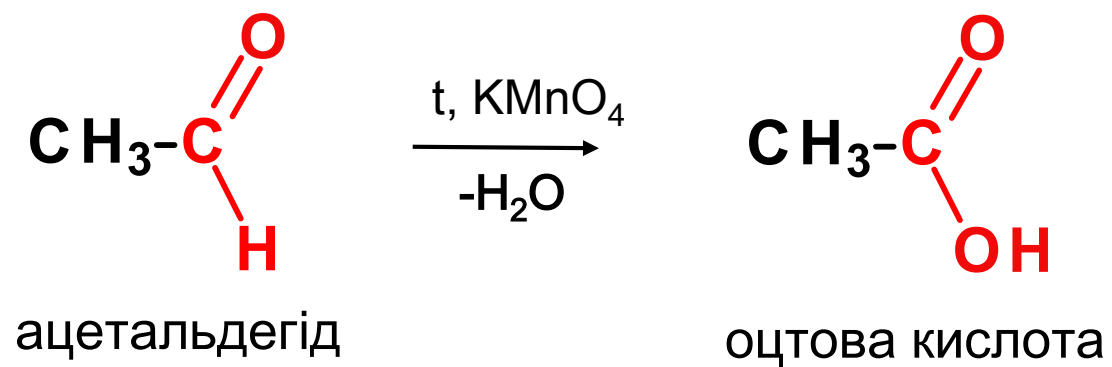


Хімічні властивості альдегідів та кетонів

1) Повне окиснення (горіння)

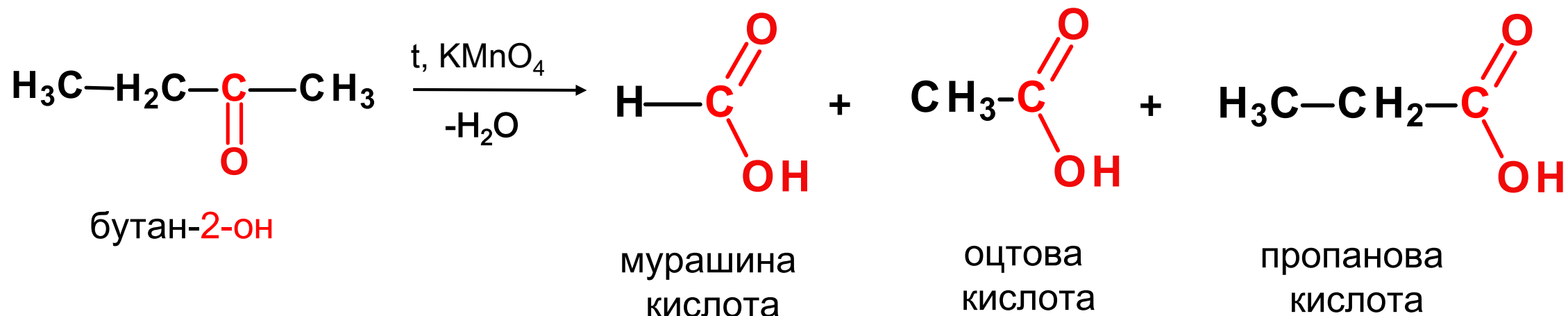


2) Часткове окиснення альдегідів



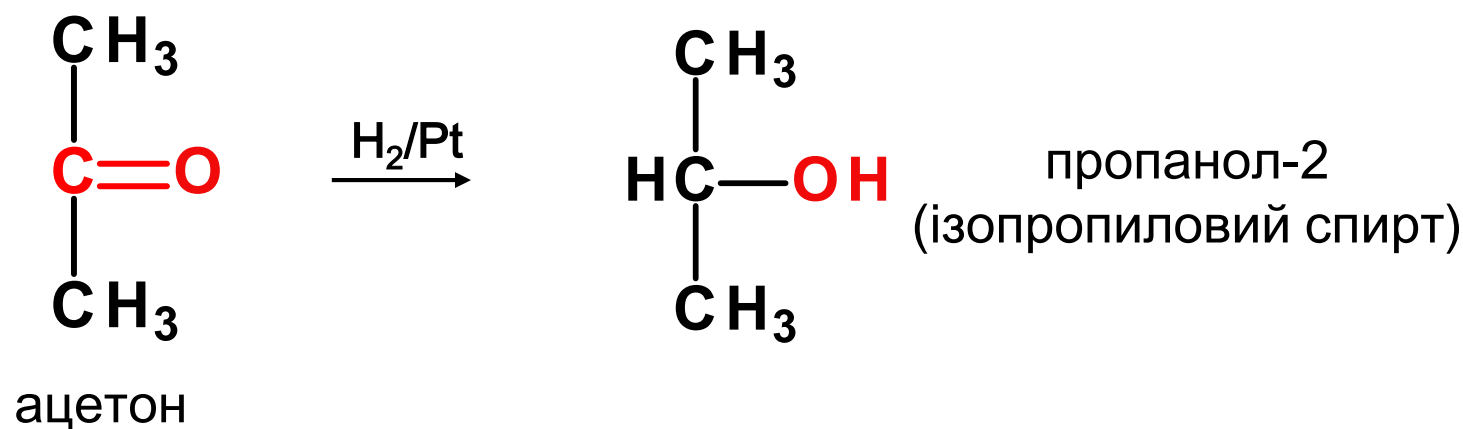
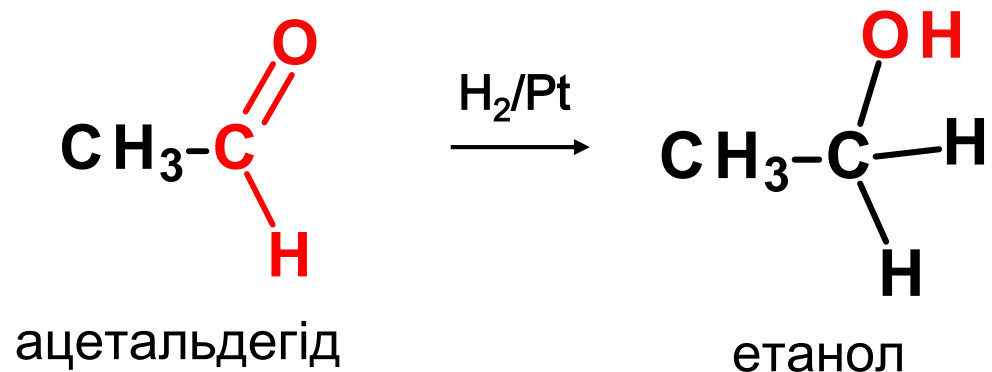
Хімічні властивості кетонів

2) Часткове окиснення кетонів - кетони значно стійкіші до окислення, ніж альдегіди, тому що поруч з карбонільної групою у них немає атома водню. Сильні окислювачі, такі як перманганат калію і азотна кислота окислюють кетони з розривом вуглецевого ланцюга з утворенням суміші кислот.



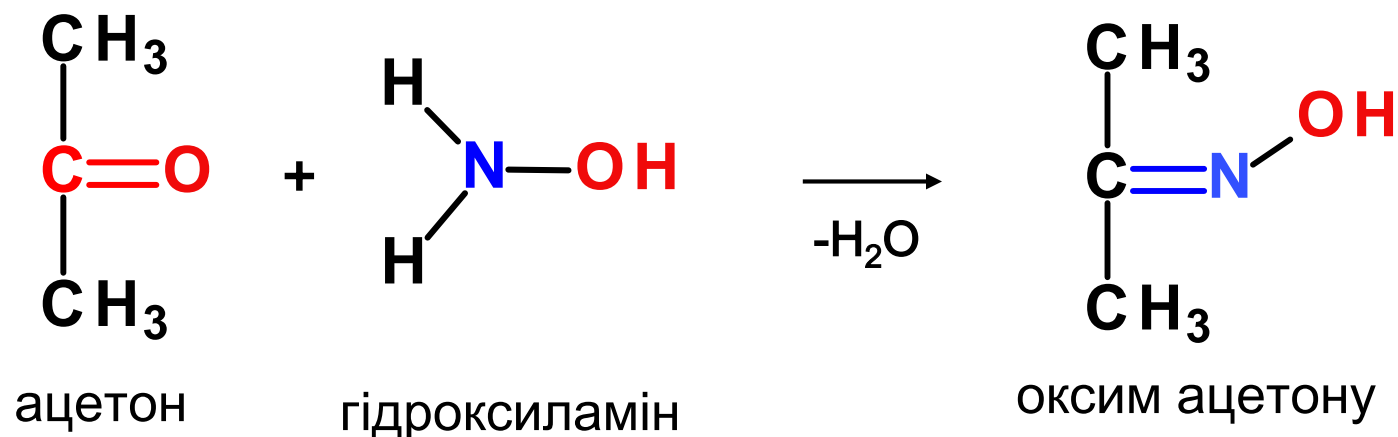
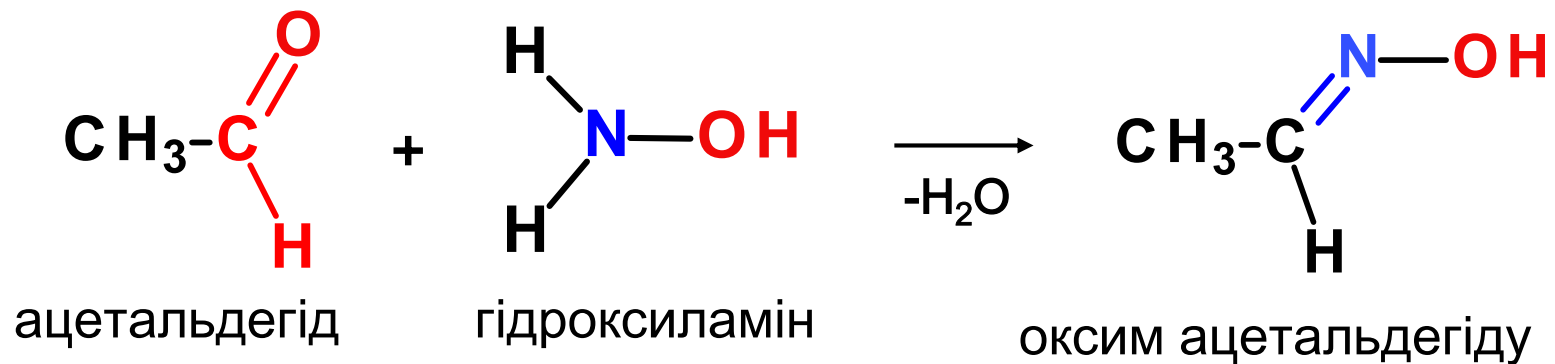
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

3) Відновлення альдегідів і кетонів воднем – приєднуючи водень за подвійним зв'язком, альдегіди дають первинні спирти, кетони – вторинні спирти.



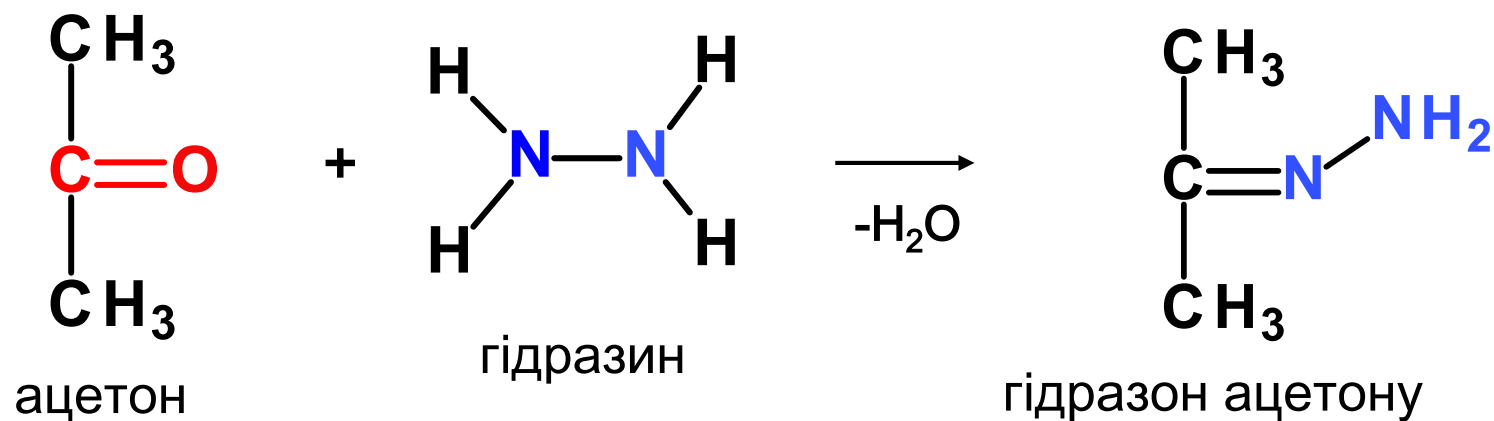
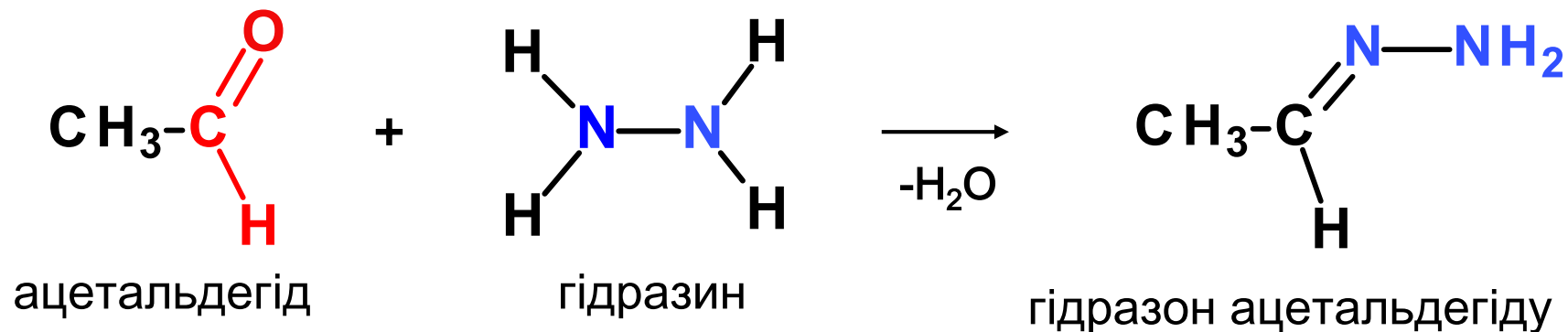
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

4) Реакція с гідроксиламіном (реакція повного заміщення карбонільної групи) – В реакції з гідроксиламіном альдегіди та кетони дають **ОКСИМИ**.



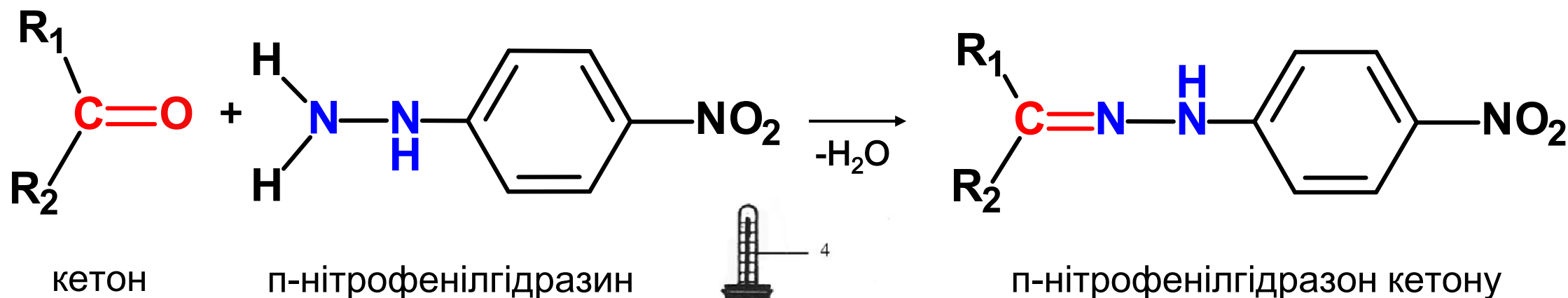
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

5) Реакція с гіdraзином (реакція повного заміщення карбонільної групи) – в реакції з гіdraзином альдегіди та кетони дають **гіdraзони**.

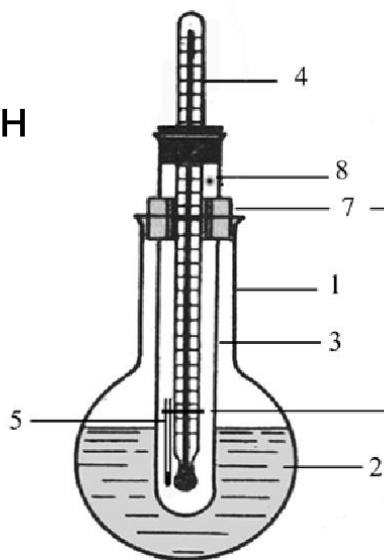


Хімічні властивості альдегідів та кетонів

5) Реакція с гіdraзином (якісна реакція на карбонільну групу) – фенолгідрозони здебільшого кристалічні речовини з характерними температурами плавлення. Реакцією їх утворення користуються для ідентифікації того чи іншого альдегіду або кетону чи для того, щоб виділити альдегіди і кетони із суміші з речовинами іншого класу.

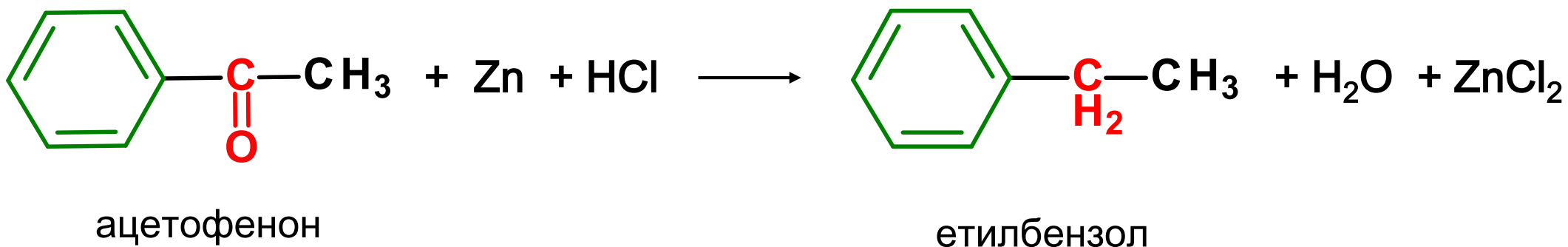


прилад для вимірювання
температури плавлення



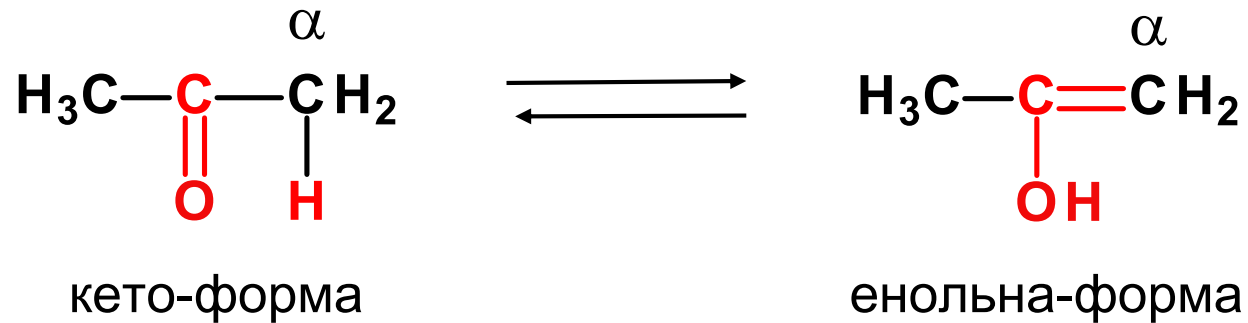
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

6) Відновлення карбонільних сполук до вуглеводнів (реакція повного заміщення карбонільної групи) – здійснюється за реакцією Клеменсена (головним чином для ароматичних кетонів) воднем в момент виділення.



Кето-енольна таутомерія

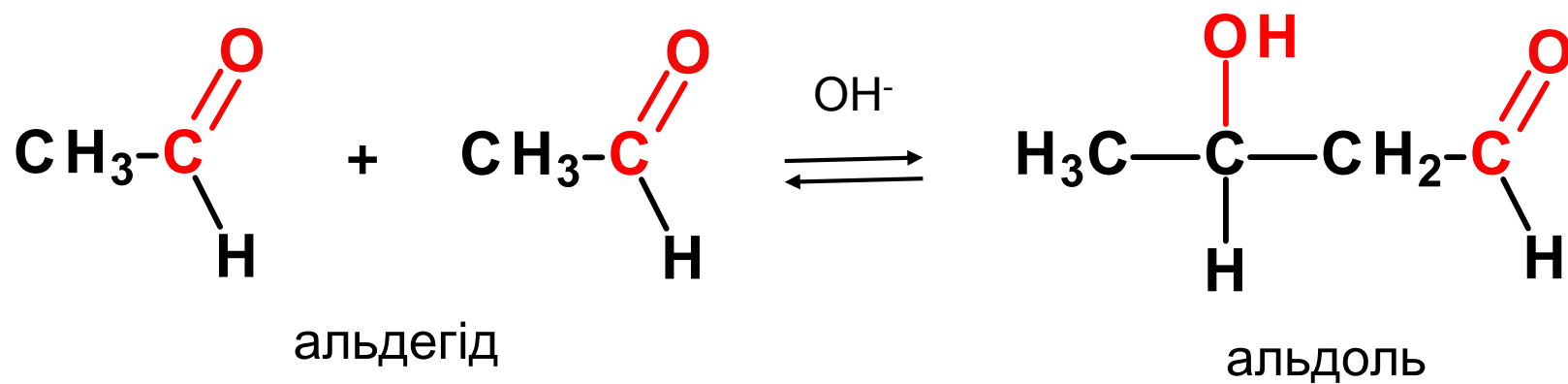
7) Кéто-енóльна таутомерія — вид таутомерії, що проявляється у рівноважному співіснуванні кетонної та енольної форм карбонільних сполук. Кето-енольна таутомерія належить до класу прототропних перетворень — вона зумовлена великою рухливістю атома Гідрогену на сусідньому до карбонільної групи α -атомі Карбону та може пояснюватися протіканням через стадію утворення стійкого карбаніону після відщеплення атома H від α -C.



Зазвичай рівновага процесу сильно зсунута у бік кето-форми. Так, співвідношення форм *енол:кетон* (константа рівноваги) для ацетону становить $1,5 \cdot 10^{-7}$.

Хімічні властивості альдегідів та кетонів

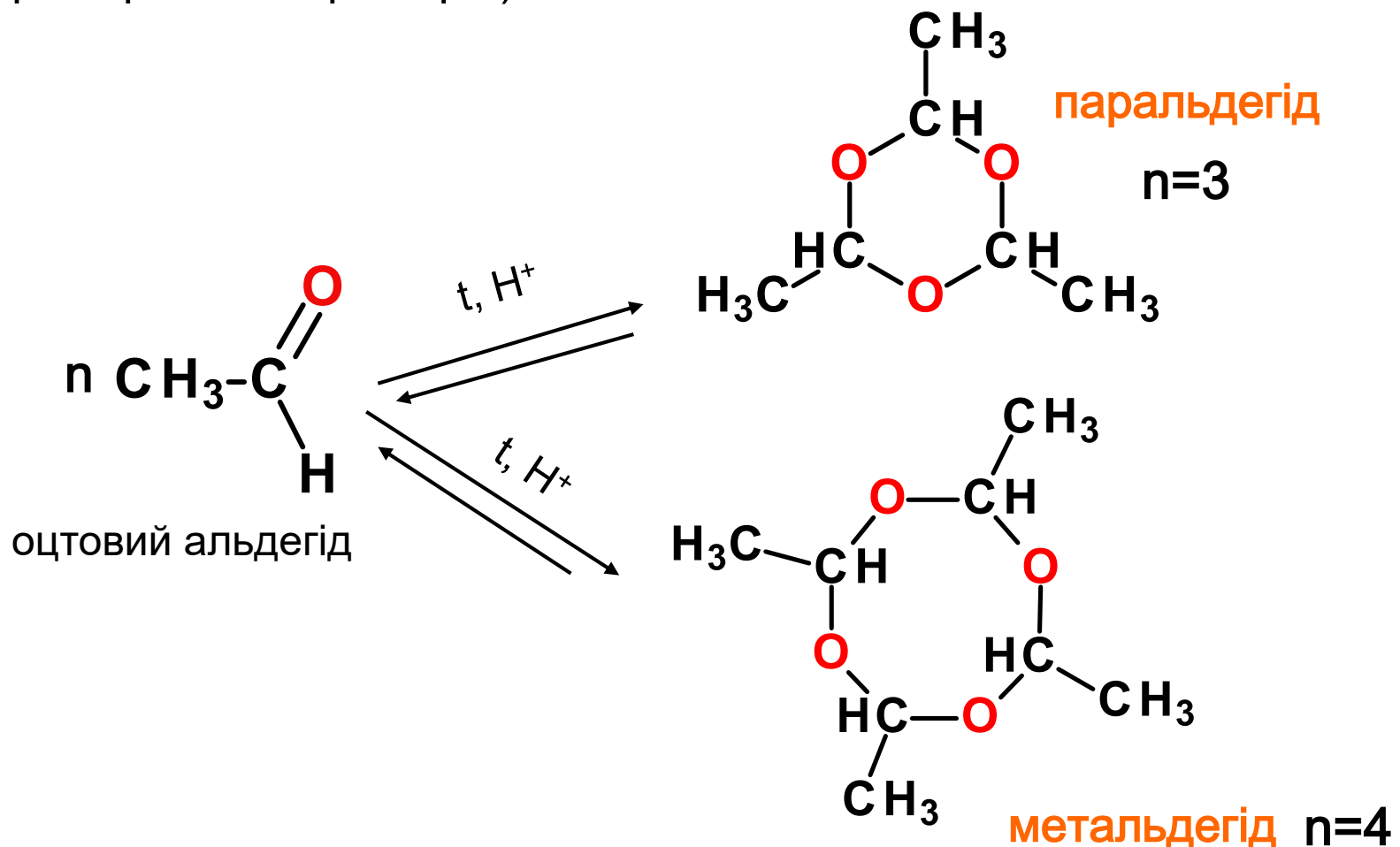
8) Реакція альдольної конденсації - при конденсації оксозв'язків одночасно залучаються до реакції α -метилова група однієї молекули і оксогрупа другої молекули. Альдегіди вступають в ці реакції значно легше, ніж кетони - вже під впливом слабкого лугу або розбавленої кислоти.



В реакції конденсації із двох молекул ацетальдегіду одержують **альдоль**
(**альдегідалкоголь**)

Хімічні властивості альдегідів та кетонів

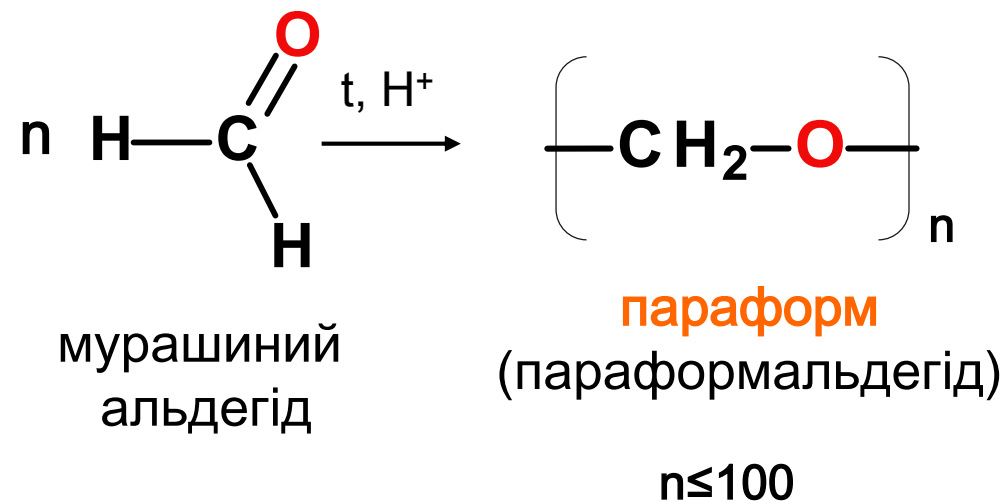
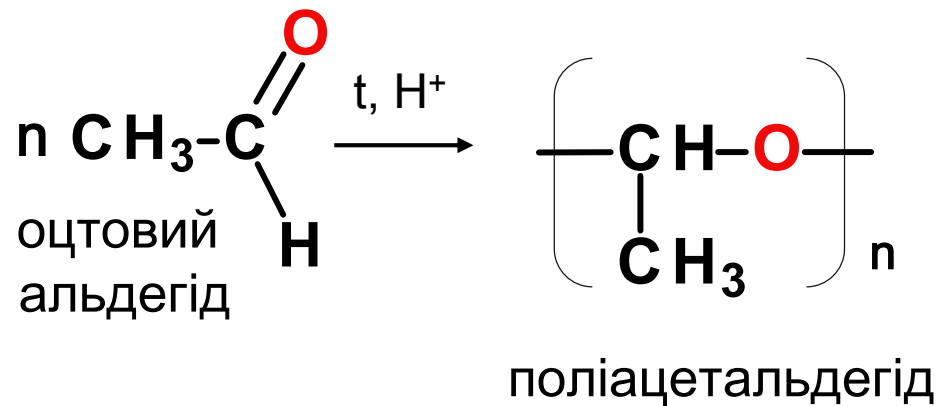
9) Реакції конденсації - ця реакція характерна тільки для альдегідів. Під впливом мінеральних кислот альдегіди здатні полімеризуватися з утворенням циклічних продуктів (тримерів та тетрамерів).



Метальдегід
використовується як
сухе паливо під назвою
“сухий спирт”

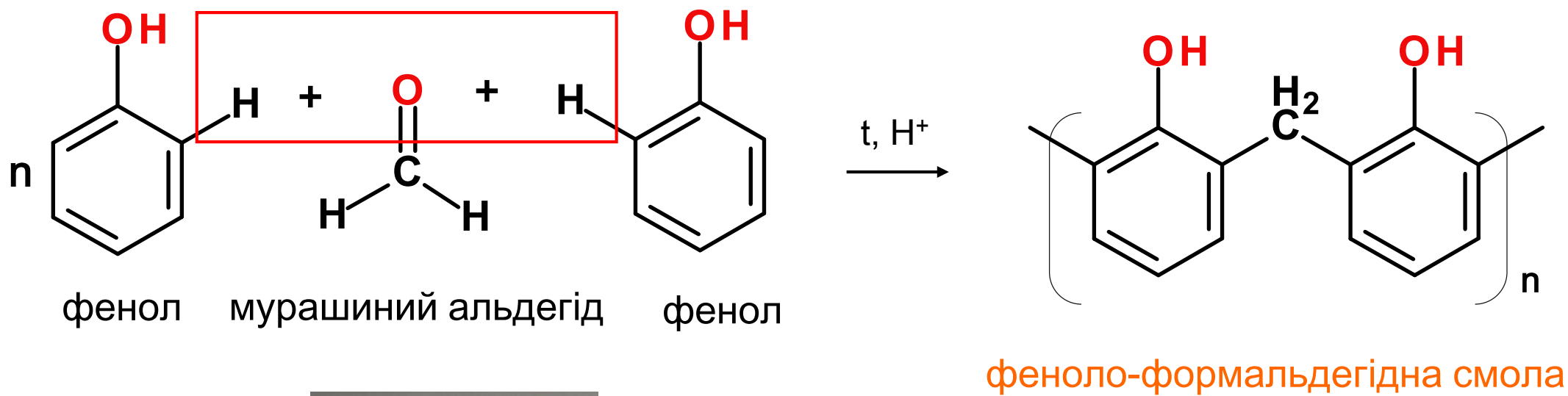
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

10) Реакція поліконденсації - під дією мінеральних кислот також можливо утворення лінійних полімерних сполук. У результаті цієї реакції, крім високомолекулярної сполуки (смоли), утворюється також низькомолекулярна сполука (вода). Ця реакція поліконденсації відрізняється від реакції полімеризації.



Хімічні властивості альдегідів та кетонів

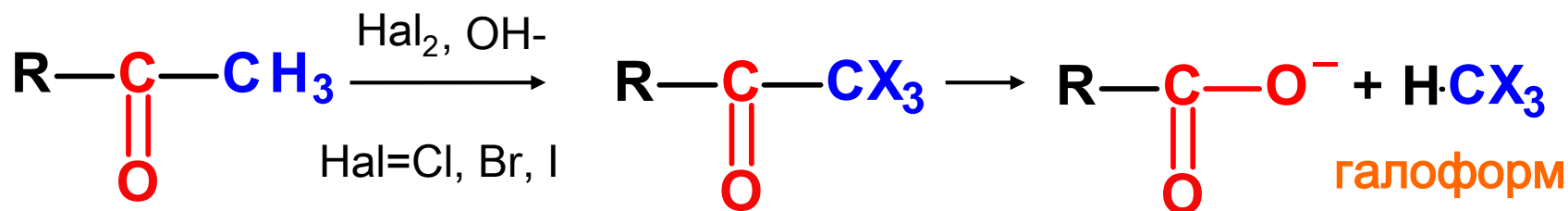
10) Реакція поліконденсації. Реакція між формальдегідом та фенолом використовується для синтезу цінного полімеру - **феноло-формальдегідної смоли**.



Деревностружкова плита (ДСП) - листовий композиційний матеріал, вироблений гарячим пресуванням деревинних частинок, переважно стружки, із введенням спеціальних добавок та смол.

Якісна реакція на метилкетони

11) Галоформна реакція - хімічна реакція в якій шляхом вичерпного галогенування метилкетони (молекули, що містять $R-CO-CH_3$ групу) в присутності основи утворюється **галоформ** (CHX_3 , де X - галоген). R може бути воднем, алкілом або арилом. З цієї реакції можна отримувати $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHI_3 .

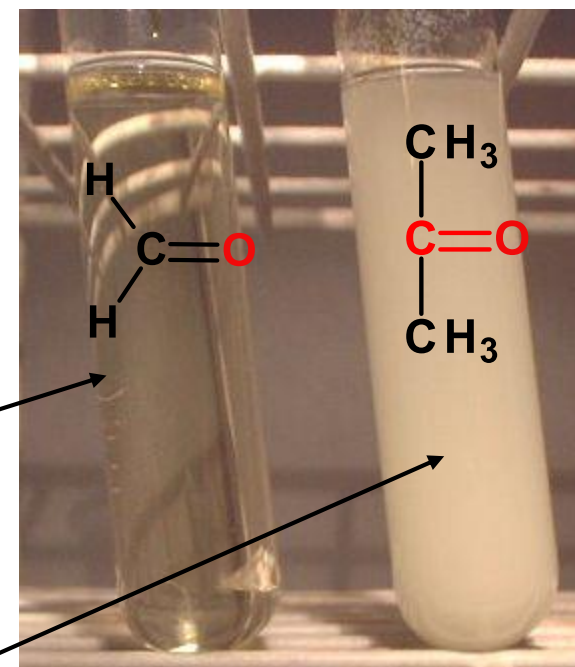


$H\cdot CCl_3$
хлороформ

$H\cdot CBr_3$
бромформ

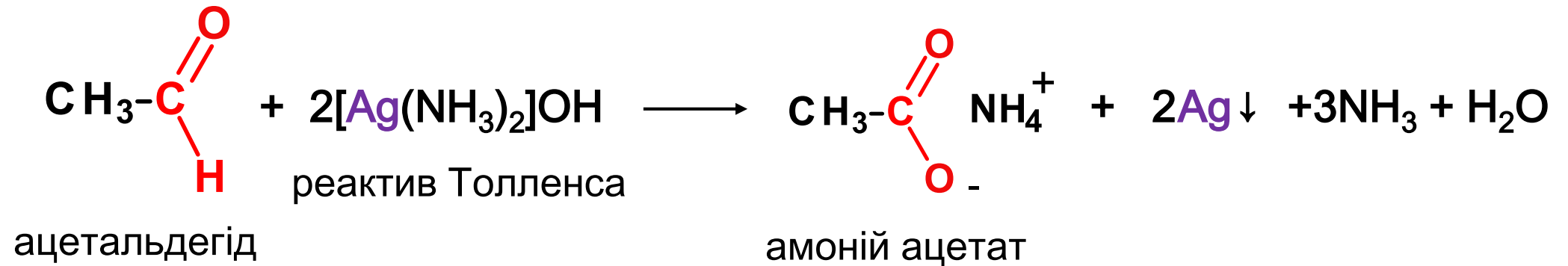
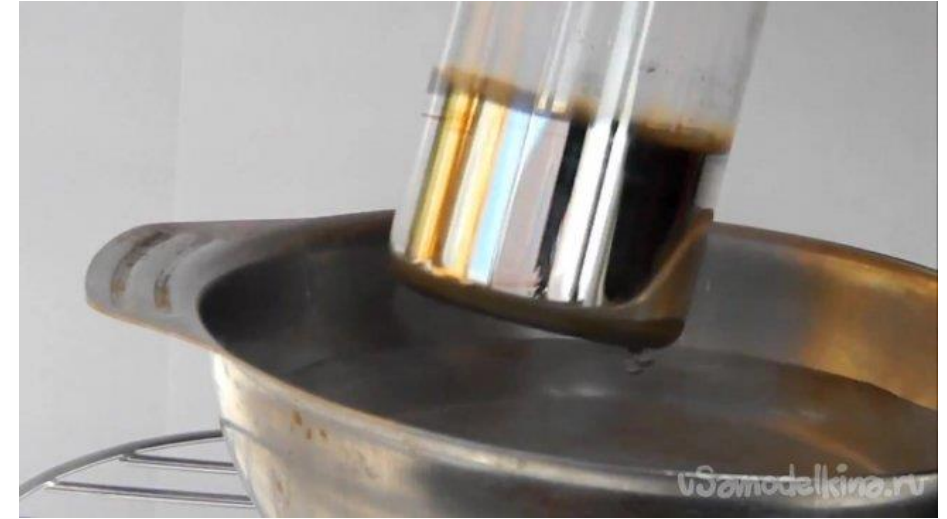
негативна йодоформна проба

позитивна йодоформна проба



Якісна реакція на альдегіди

12) Реакція «срібного дзеркала» — це реакція водно-аміачного розчину аргентум оксиду $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (реактив Толленса) із відновниками при слабкому нагріванні, внаслідок якої утворюється срібло у вигляді або блискучого дзеркала на стінках пробірки.



Наступна Лекція № 8. Карбонові кислоти. ...