

Лекція за темою «Альдегіди та кетони»

Альдегідами та кетонами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму

складі карбонільну групу (або оксогрупу) $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$. Тому вони ще мають назву карбонільні сполуки (або оксосполуки).

В альдегідах карбонільна група зв'язана з вуглеводневим радикалом і атомом

Гідрогену. Загальна формула альдегідів $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$. Угрупування $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ дістало назву альдегідна група. В кетонах карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими

радикалами. Загальна формула кетонів $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$. Карбонільну групу в кетонах часто називають кетогрупою. В залежності від будови вуглеводневого радикала альдегіди та кетони підрозділяють на аліфатичні, аліциклічні та ароматичні. Серед аліфатичних альдегідів та кетонів розрізняють насичені та ненасичені.

НАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

Номенклатура та ізомерія

В номенклатурі альдегідів та кетонів вживають тривіальні та систематичні назви. **Тривіальні назви** альдегідів походять від назв кислот, на які вони перетворюються при окисненні. Наприклад, альдегід, при окисленні котрого одержують мурашину кислоту, має назву мурашиний альдегід, або формальдегід; альдегід, при окисленні якого утворюється оцтова кислота, — оцтовий альдегід, або ацетальдегід і т. д.

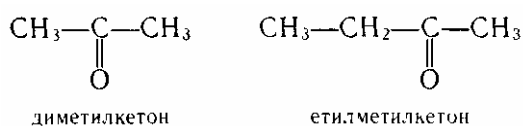
За **замісничовою** номенклатурою ІЮПАК назви альдегідів утворюють від назви вуглеводню з тим самим числом атомів Карбону у головному ланцюзі (включаючи Карбон альдегідної групи) додаванням суфікса **-аль**.

Нумерацію головного карбонового ланцюга починають з атома Карбону альдегідної групи. Приклади назв альдегідів за тривіальною та замісничовою номенклатурою наведено в таблиці.

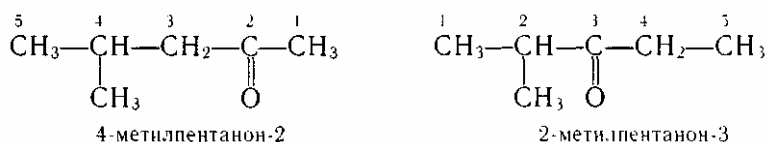
Номенклатура деяких представників альдегідів аліфатичного ряду

Структурна формула	Назва за номенклатурою	
	тривіальною	замісничовою
	Мурашиний альдегід, формальдегід	Метаналь
	Оцтовий альдегід, ацетальдегід	Етаналь
	Пропіоновий альдегід	Пропаналь
	Масляний альдегід, бутиральдегід	Бутаналь
	Ізомасляний альдегід	2-Метилпропаналь
	Валеріановий альдегід	Пентаналь
	Ізовалеріановий альдегід	3-Метилбутаналь

Для назв кетонів широко застосовують **радикало-функціональну** номенклатуру, згідно з якою до назв в алфавітному порядку вуглеводневих радикалів при карбонільній групі додають суфікс **-кетон**, наприклад:



При утворенні назв кетонів за **замісничовою** номенклатурою обирається найдовший карбоновий ланцюг, до складу якого входить кетогрупа. Нумерацію атомів Карбону проводять таким чином, щоб атом Карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер. Потім до назви насиченого вуглеводню, що містить ту саму кількість атомів Карбону, додають суфікс **-он** і цифрою позначають атом Карбону, який входить до кетогрупи, наприклад:

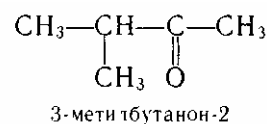
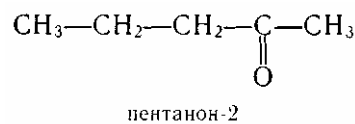
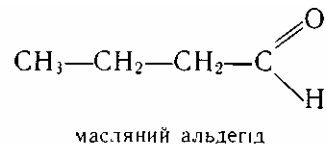


Для деяких кетонів збереглися тривіальні назви, наприклад диметилкетон

частіше називають ацетон. Приклади назв кетонів за радикало-функціональною і замісничковою номенклатурою подано в таблиці.

Для карбонільних сполук характерна **структурна ізомерія**. Альдегіди та кетони, які містять однакову кількість атомів Карбону, ізомерні між собою. Так, пропанон

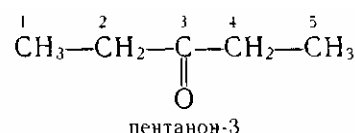
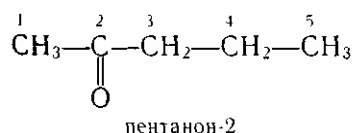
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ і пропаналь $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ є структурними ізомерами. Ізомерія альдегідів та кетонів пов'язана з різною структурою карбонового ланцюга:



Номенклатура деяких представників кетонів аліфатичного ряду

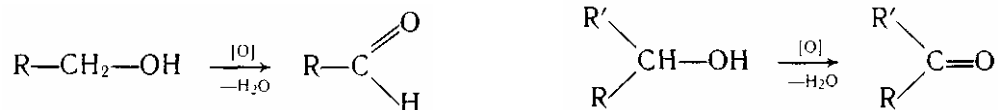
Структурна формула	Назва за номенклатурою	
	радикало-функціональною	замісничковою
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	Диметилкетон	Пропанон
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Етилметилкетон	Бутанон
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Метилпропілкетон	Пентанон-2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Детилкетон	Пентанон-3

Для кетонів є характерною також ізомерія, зумовлена положенням карбонільної групи, наприклад:

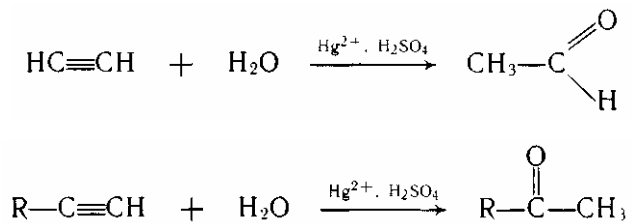


Способи добування

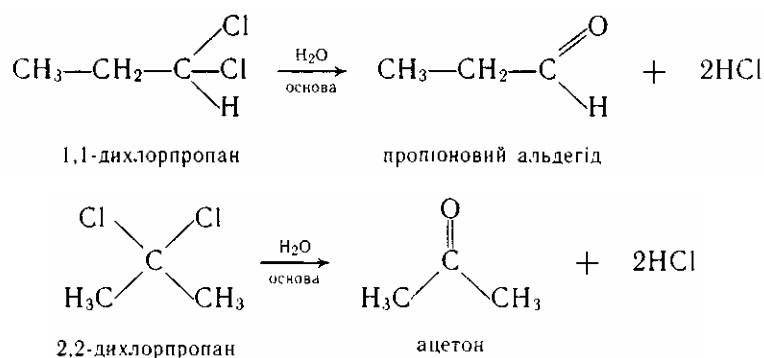
1) *Окиснення спиртів*. Первинні спирти окиснюються до альдегідів, а вторинні — до кетонів:



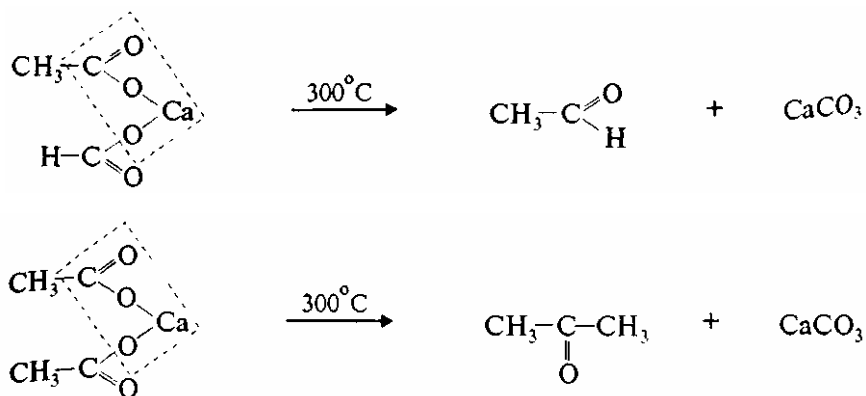
2) *Гідратація алкінів (реакція Кучерова)*. З ацетилену за умов реакції утворюється оцтовий альдегід, усі інші алкіни дають кетони:



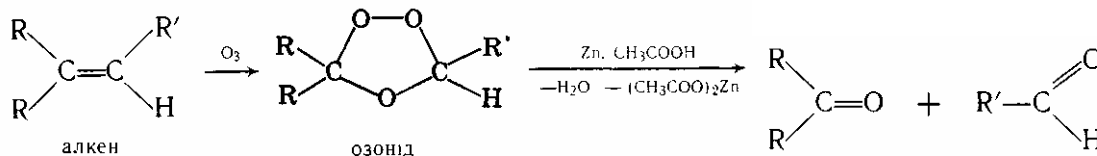
3) *Гідроліз гемінальних дигалогеналканів*. При гідролізі гем-дигалогеналканів з атомами галогену при первинному атомі Карбону утворюються альдегіди, а при вторинному — кетони:



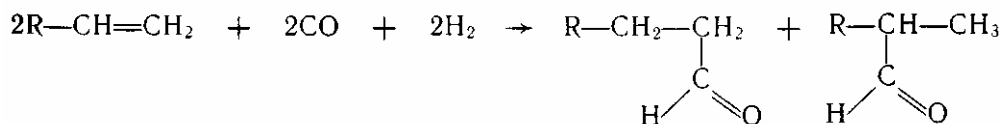
4) *Піроліз солей карбонових кислот*. При піролізі (термічний розклад) кальцієвих, барієвих або торієвих солей карбонових кислот утворюються відповідні карбонільні сполуки. Зі змішаної солі мурашиної та іншої карбонової кислоти добувають альдегіди, а у решті випадків утворюються кетони:



5) *Озonoліз алкенів*. При взаємодії алкенів з озоном утворюються озоніди — циклічні пероксидні сполуки, котрі легко розщеплюються цинком в оцтовій кислоті з утворенням альдегідів або кетонів:



б) *Оксосинтез*. В промисловості альдегіди добувають взаємодією алкенів з карбон (II) оксидом і воднем при підвищеній температурі та тиску в присутності платинового, нікелевого або кобальтового каталізатора. Звичайно утворюється суміш ізомерів:



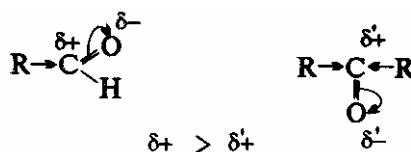
Фізичні властивості

Мурашиний альдегід — газ, нижчі альдегіди та кетони — леткі рідини. Киплять вони при нижчій температурі, ніж відповідні спирти, бо не здатні утворювати водневі зв'язки. Температура кипіння кетонів трохи вища, ніж в ізомерних до них альдегідів.

Хімічні властивості

Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи.

Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні, ніж кетони. Алкільні радикали за рахунок $+I$ -ефекту зменшують позитивний заряд на атомі Карбону карбонільної групи. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні приводить до більшого зниження позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду:

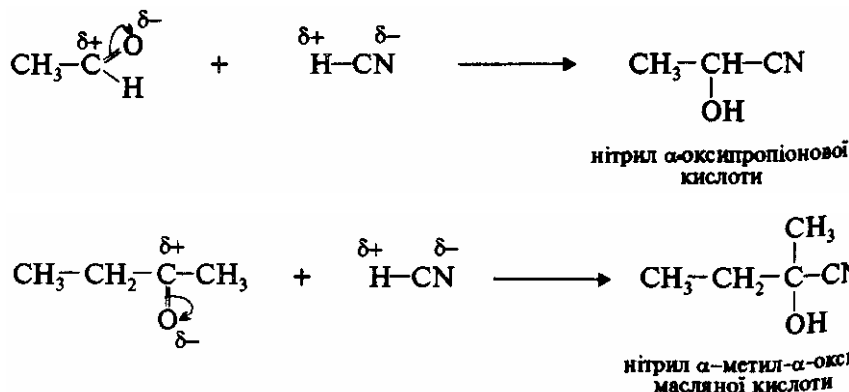


Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону більшою мірою ускладнюють підхід нуклеофілу до карбонільної групи.

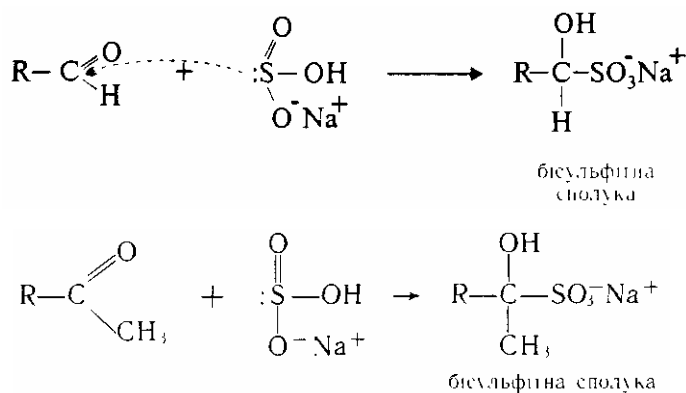
Поряд з реакціями, що проходять за участю карбонільної групи, для альдегідів та кетонів характерні також перетворення по α -атому Карбону.

I. Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)

1) *Приєднання синильної кислоти*. Синільна (ціановоднева) кислота приєднується до карбонільних сполук, утворюючи ціангідрини, або α -гідроксинітрили:

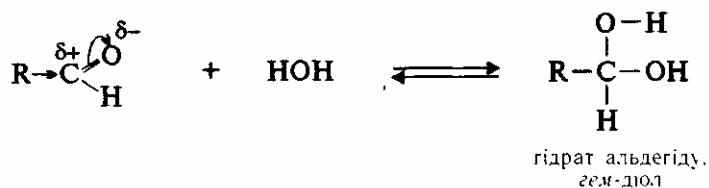


2) *Приєднання натрій гідрогенсульфіту.* Альдегіди та вміщуючі угруповання $\text{CH}_3\text{-CO-}$ кетони реагують з натрій гідрогенсульфітом (бісульфітом), утворюючи бісульфітні сполуки:



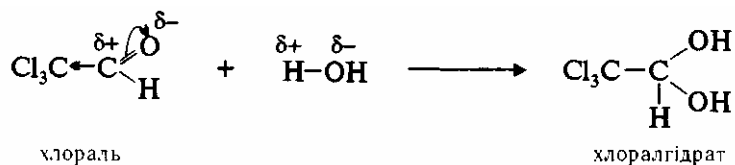
Кетони більш складної будови цієї реакції не дають.

3) *Приєднання води.* Розчинення альдегідів у воді супроводжується утворенням **гідратів**, котрі являють собою продукти приєднання молекули води по карбонільній групі. Як правило, гідрати альдегідів нестійкі. У водних розчинах вони знаходяться в динамічній рівновазі з альдегідом:

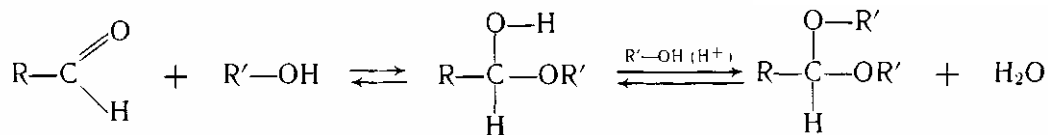


Гідрати альдегідів існують тільки в розчині та виділити їх неможливо; при перегонці вони розкладаються.

У деяких випадках, коли карбонільна група зв'язана з сильним електроноакцепторним замісником, можна виділити гідрат, що утворився. Наприклад, трихлорацетальдегід, або хлораль, приєднуючи молекулу води, перетворюється на хлоралгідрат, який є стійкою кристалічною речовиною:



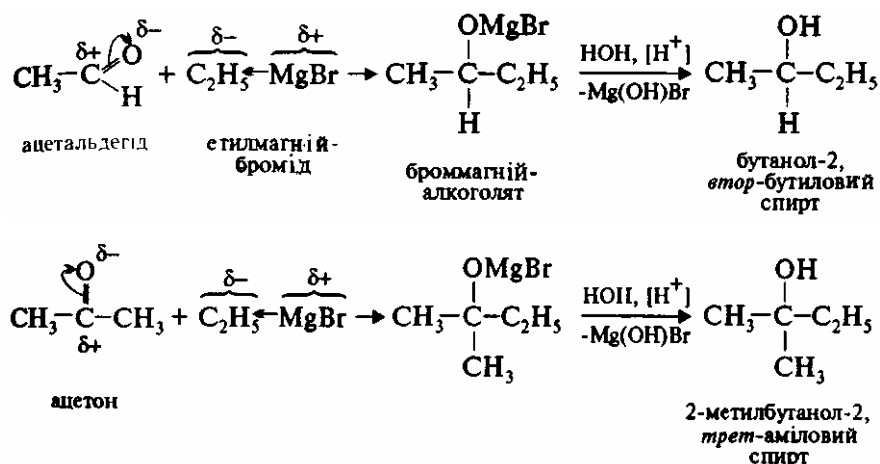
4) *Приєднання спиртів.* При взаємодії альдегідів зі спиртами утворюються **напівацеталі**, а в присутності слідів мінеральних кислот — **ацеталі**:



Напівацеталі, як правило, малостійкі. Ацеталі стійкі в лужному середовищі, але легко гідролізуються до вільного альдегіду в розбавлених кислотах.

Кетони через низьку реакційну здатність і просторові перешкоди зі спиртами не взаємодіють, тому кеталі добувають, використовуючи інші синтетичні методи.

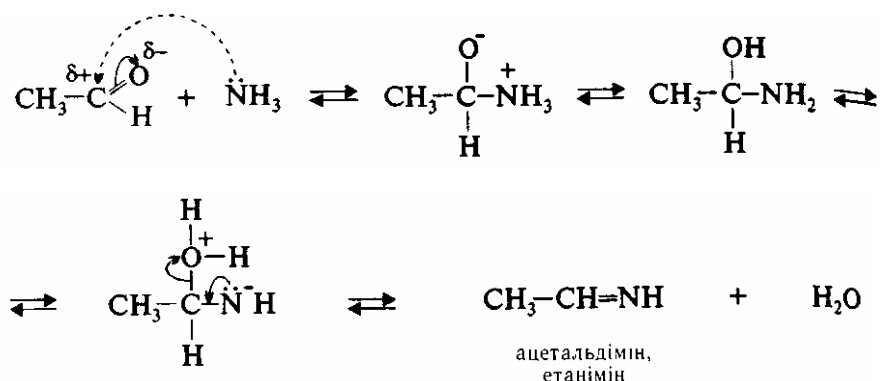
5) *Взаємодія з магнійорганічними сполуками.* Альдегіди та кетони реагують з алкіл- і арилмагнійгалогенідами (реактивами Грін'єра):



У випадку формальдегіду утворюється первинний спирт, решта альдегідів дає вторинні спирти, а кетони — третинні.

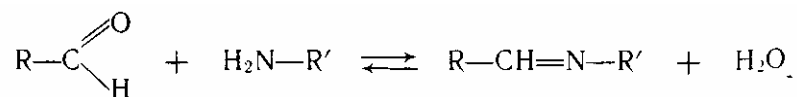
II. Реакції приєднання-відщеплення

1) *Взаємодія з амоніаком:*

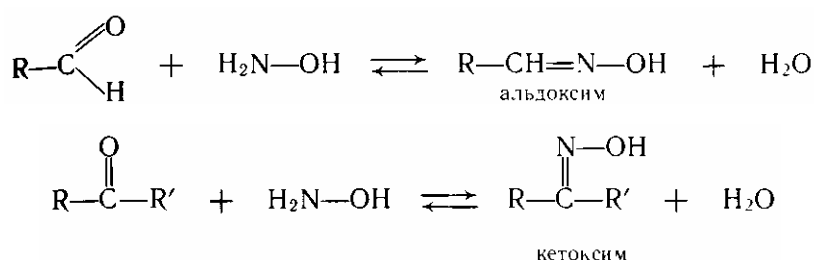


Кетони також взаємодіють з амоніаком, але при цьому утворюються продукти складнішої будови.

2) *Взаємодія з амінами.* Первинні аміни ($R-NH_2$), приєднуючись до альдегідів або кетонів, дають **іміни**:

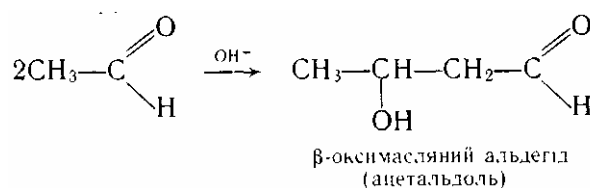


3) *Взаємодія з гідроксиламіном.* Продукти конденсації карбонільних сполук з гідроксиламіном називаються **оксимами**, у випадку альдегідів їх ще називають **альдоксимами**, кетонів — **кетоксимами**:

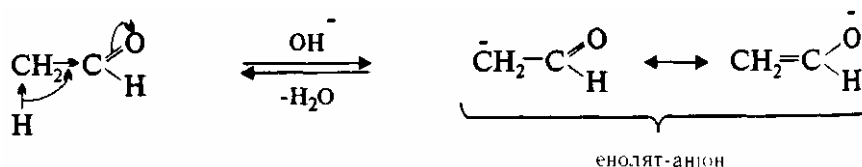


III. Реакції конденсації

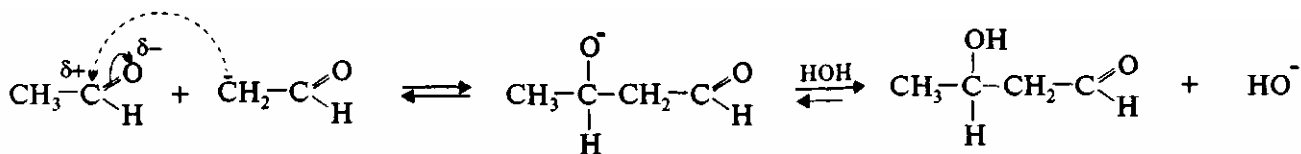
1) *Альдольна конденсація.* Альдегіди, які містять атоми Гідрогену при α -карбонівому атомі, в присутності каталітичних кількостей основи, здатні вступати в реакцію альдольної конденсації. При цьому молекули альдегідів сполучаються одна з одною за допомогою зв'язків $C-C$ і утворюють **альдоль** — сполуку зі спиртовою та альдегідною групами:



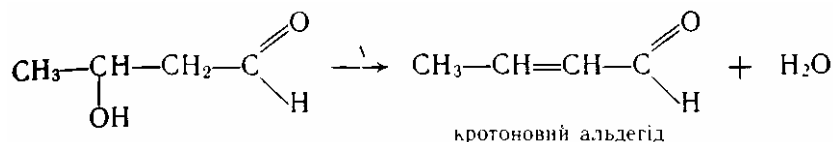
У слаболужному середовищі гідроксид-іон відщеплює протон від α -карбонівому атома альдегіду з утворенням спряженого енолят-аніона:



Енолят-аніон має сильні нуклеофільні властивості та атакує атом Карбону карбонільної групи другої молекули альдегіду з утворенням альдолю:

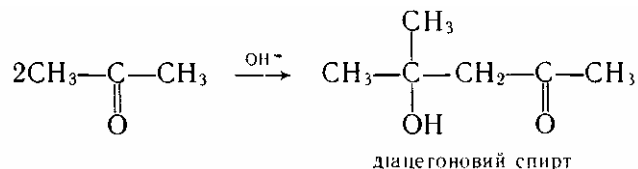


Продукти альдольної конденсації — β -оксіальдегіди при нагріванні легко втрачають воду, перетворюючись на α, β -ненасичені альдегіди:

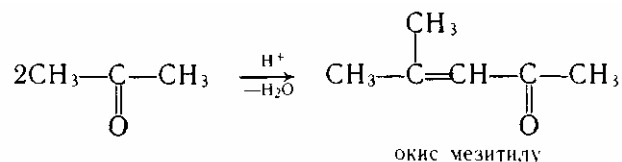


Реакція відщеплення молекули води від альдолю з утворенням ненасиченого альдегіду відома в органічній хімії під назвою **кротонова конденсація**.

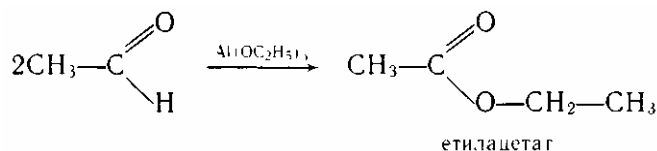
В реакцію альдольної конденсації вступають і кетони, проте через нижчу реакційну здатність кетогрупи реакція проходить за більш жорстких умов:



У сильнокисломому середовищі кетони вступають у реакцію кротонової конденсації з утворенням ненасичених кетонів:

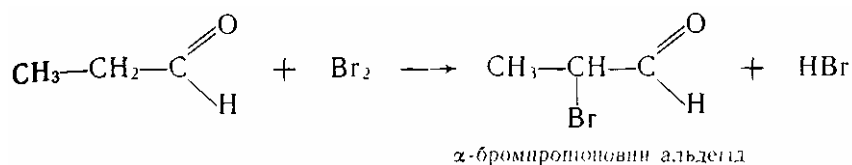


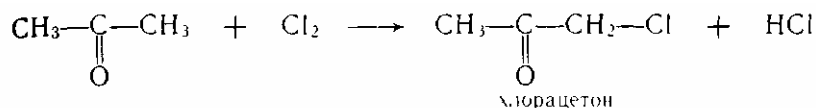
2) *Складноєфірна конденсація (реакція Тищенко)*. У 1906 р. російський хімік В.С. Тищенко виявив, що при нагріванні альдегідів з алюміній етилатом утворюються естери карбонових кислот, наприклад:



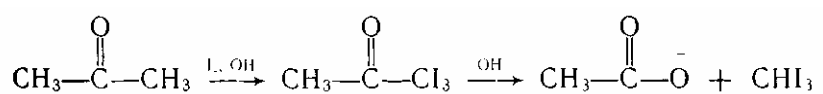
IV. Реакції за участю α -карбонового атома

Реакція галогенування:





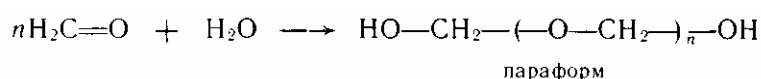
α -Галогенопохідні альдегідів і кетонів виявляють сльозоточиву дію і називаються **лакриматорами**. У лужному середовищі відбувається дальше заміщення атомів Гідрогену при α -карбонівому атомі й можна одержати ди- і тригалогенозамішені альдегіди та кетони. Тригалогенокарбонільні сполуки в лужному середовищі розщеплюються з утворенням кислоти і тригалогенометану ($\text{C}\text{H}\text{Nal}_3$). Наприклад, у випадку йодування в лужному середовищі реакція йде з виділенням жовтих кристалів йодоформу:



Реакція утворення йодоформу використовується в аналітичній практиці під назвою «йодоформна проба». Вона застосовується для виявлення груп $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ та $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$. Спирти, що містять угруповання $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$, за умов реакції спочатку окислюються до відповідного альдегіду або кетону і лише потім піддаються йодуванню.

V. Реакції полімеризації

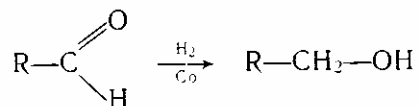
Альдегіди, на відміну від кетонів, здатні полімеризуватися. Реакція полімеризації проходить за звичайних умов і прискорюється у присутності мінеральних кислот. Так, вже при стоянні 40 %-ного водного розчину формальдегіду (формаліну), особливо при температурі, нижчій за 9 °С, спостерігається випадання білого осаду продукту лінійної полімеризації—параформу:



Реакція полімеризації є оборотною, при нагріванні продуктів реакції з мінеральними кислотами відбувається їх деполімеризація.

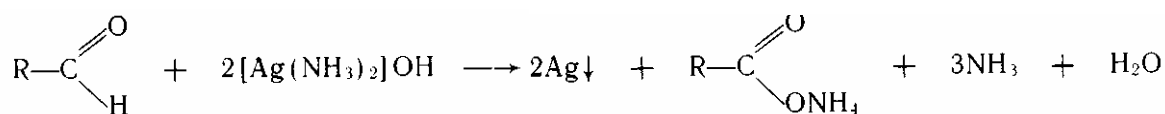
VI. Реакції відновлення та окислення.

Реакції відновлення:

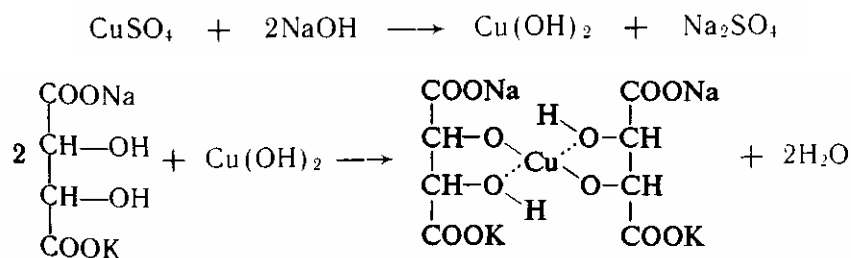


Реакції окиснення. Альдегіди та кетони по-різному відносяться до дії окисників. Альдегіди дуже легко окиснюються, навіть при дії таких слабких окисників, якими є йони Ag^+ і Cu^{2+} , вони перетворюються на карбонові кислоти.

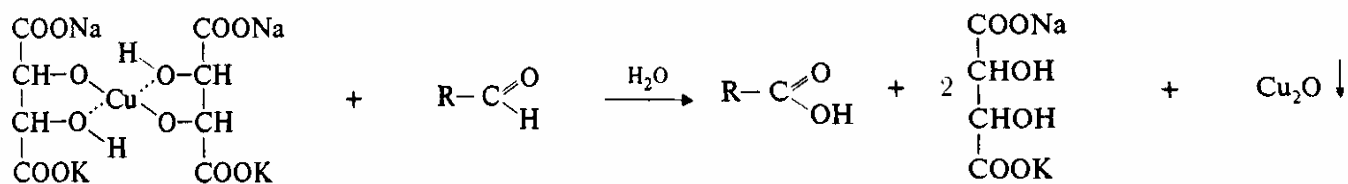
Реакцію окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум (I) нітрату (реактив Толленса) називають часто реакцією «срібного дзеркала». Йон аргентуму в цій реакції відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки:



Альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину купрум (II) сульфату з лужним розчином калій-натрієвої солі виннокам'яної кислоти):



При нагріванні альдегідів з фелінговою рідиною утворюється червоний осад купрум (II) оксиду:

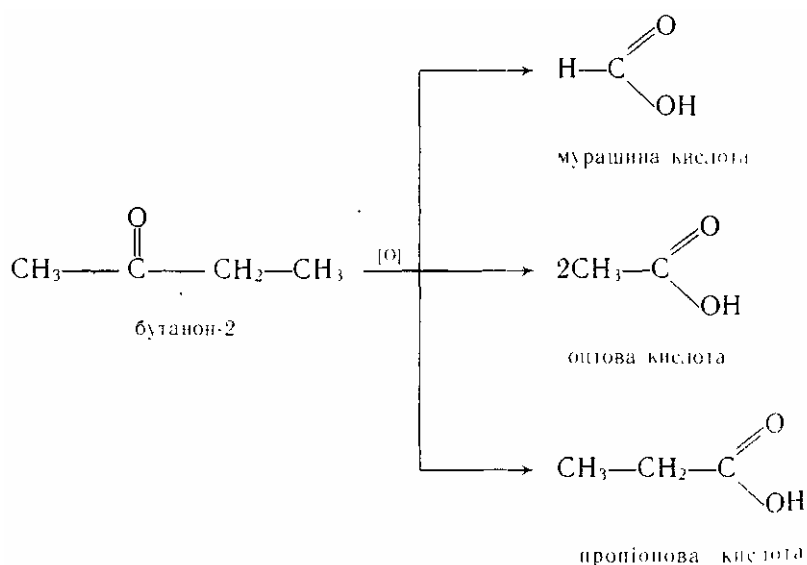


Реакції окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум (II) оксиду і реактивом Фелінга використовуються в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи.

Кетони за цих умов не окиснюються, тому ці реакції можуть бути використані також для того, щоб відрізнити альдегідів від кетонів.

Окиснення кетонів відбувається тільки в присутності сильних окисників, таких, як калій перманганат або калій дихромат, при цьому відбувається розрив зв'язків $\text{C}-\text{C}$

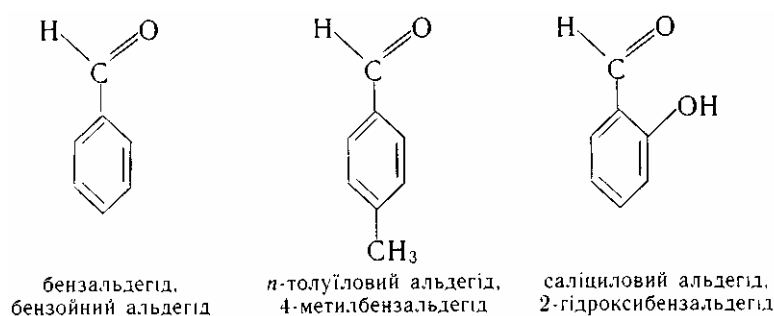
між атомами Карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала. В результаті реакції утворюється суміш кислот:



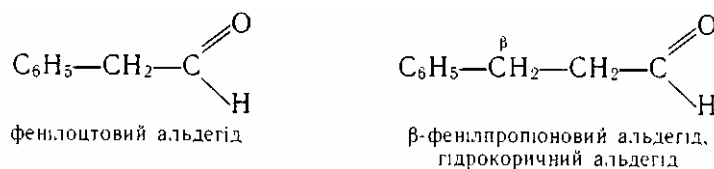
АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

Класифікація та номенклатура

Ароматичні альдегіди підрозділяють на дві групи. До першої відносяться альдегіди, що містять альдегідну групу в бензеновому ядрі, до другої-ті, що містять альдегідну групу в боковому ланцюзі. Найпростішим представником першої групи сполук є бензальдегід, або бензеновий альдегід, який дістав назву від кислоти, на котру він перетворюється при окисненні. Аналогічно називають й інші ароматичні альдегіди цієї групи:



Альдегіди, в яких альдегідна група знаходиться в боковому ланцюзі, називають як похідні альдегідів жирного ряду. Положення фенільного радикала звичайно показують буквами грецького алфавіту:



Ароматичні кетони також поділяють на дві групи: чисто ароматичні та

жирноароматичні. До першої групи належать кетони, в яких карбонільна група сполучена з двома ароматичними вуглеводневими радикалами. Якщо один з радикалів аліфатичний, то такі кетони відносять до жирноароматичних. Для назв ароматичних кетонів найчастіше використовують радикало-функціональну номенклатуру. Широко вживають також тривіальні назви:



Фізичні властивості

Ароматичні альдегіди та кетони — рідини або тверді речовини, нерозчинні у воді. Ароматичні альдегіди мають запах гіркої мигдалю, з віддаленням альдегідної групи від бензольного ядра запах стає різкішим. Ароматичні кетони також мають запах, наприклад ацетофенон має запах черемухи.

Хімічні властивості

За хімічними властивостями ароматичні альдегіди та кетони багато в чому схожі з альдегідами та кетонами жирного ряду. Так, ароматичні альдегіди дають реакцію «срібного дзеркала», утворюють ацеталі, ціангідрини, гідросульфідні сполуки, альдоксими, гідразони, азометини. Проте ароматичні альдегіди не вступають у реакцію альдольної конденсації, досить важко полімеризуються, в інших співвідношеннях взаємодіють з аміаком.

Ароматичні кетони виявляють меншу реакційну здатність, ніж кетони жирного ряду. Тому вони не утворюють гідросульфідних сполук, бензофенон не реагує з синильною кислотою.