

Альдегіди

ПЛАН

1. Загальна характеристика, формула альдегідів, гомологічний ряд алкенів
2. Фізичні властивості
3. Хімічні властивості
4. Добування

Застосування

1. **Визначення.** Альдегідами називають органічні сполуки, молекули яких містять функціональну групу атомів $>\text{CONH}$, зв'язану з вуглеводневим радикалом. У найпростішому альдегіді – мурашиному $\text{H}-\text{CONH}$ – функціональна альдегідна група сполучена з атомом водню.

Загальна формула альдегідів $\text{R}-\text{CONH}$. Група атомів $>\text{C=O}$ називається карбонілом, або карбонільною групою. Альдегіди можна розглядати як органічні сполуки, в молекулах яких ця група сполучається з вуглеводневим радикалом і з атомом водню.

Класифікація. Альдегіди, залежно від природи вуглеводневого радикалу, утворюють гомологічні ряди: аліфатичні насичені та ненасичені – алканалі, алкеналі, алкіналі, а також ароматичні – ареналі.

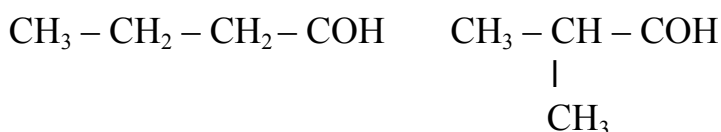
Номенклатура. Тривіальні назви альдегідів складаються з латинської назви відповідної карбонової кислоти та слова альдегід (мурашиний альдегід, оцтовий альдегід). За міжнародною номенклатурою вони утворюються від назви відповідного вуглеводню та суфіксу **-аль**. Під час вибору головного вуглеводневого ланцюга слід пам'ятати, що в нього має входити атом вуглецю альдегідної групи, з якого починають нумерацію:



Гомологічний ряд альдегідів:

H – COH – метаналь;	CH ₃ – (CH ₂) ₄ – COH – гексаналь;
CH ₃ – COH – етаналь;	CH ₃ – (CH ₂) ₅ – COH – гептаналь;
CH ₃ – CH ₂ – COH – пропаналь;	CH ₃ – (CH ₂) ₆ – COH – октаналь;
CH ₃ – (CH ₂) ₂ – COH – бутаналь;	CH ₃ – (CH ₂) ₇ – COH – нонаналь;
CH ₃ – (CH ₂) ₃ – COH – пентаналь;	CH ₃ – (CH ₂) ₈ – COH – деканаль.

Ізомерія. В альдегідів існує ізомерія вуглеводневого ланцюга, *наприклад*: бутаналь і 2-метилпропаналь.



Будова молекули. В молекулі альдегіду є сигма (σ)- і пі (π)- зв'язки. Розглянемо схему утворення цих зв'язків на прикладі оцтового альдегіду (етаналю).

Атом вуглецю CH₃-групи знаходиться в стані *sp*³-гібридизації (тетраедричне напрямлення ковалентних зв'язків у просторі, валентні кути 109°28'). Він з'єднаний чотирма гібридними σ-зв'язками з трьома атомами водню і з карбонільним атомом вуглецю. Атом вуглецю карбонільної групи перебуває в стані *sp*²-гібридизації (всі атоми цієї групи розміщені в одній площині, валентні кути 120°).

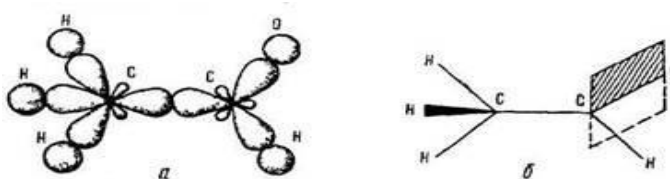


Рис. 35 Утворення зв'язків у молекулі оцтового альдегіду
а – σ-зв'язок б – π-зв'язок

Атом вуглецю карбонільної групи з'єднаний трьома гібридними σ-зв'язками з атомами вуглецю, водню та кисню і одним π-зв'язком з атомом кисню. π-зв'язок утворюється з негібридизованого р-електрона атома вуглецю та неспареного р-електрона атома кисню. Він розташований у площині, перпендикулярній до площини σ-зв'язків. Таким чином, атоми вуглецю та кисню в карбонільній групі з'єднані подвійним зв'язком (σ+π). Отже, альдегіди мають подвійний зв'язок, як і алкени.

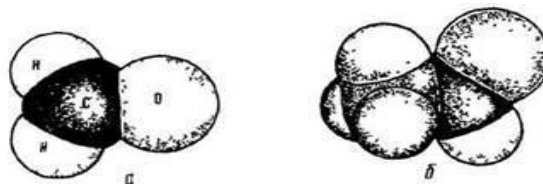
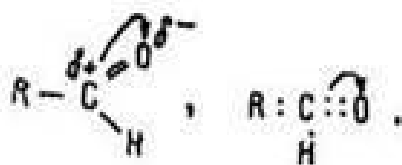


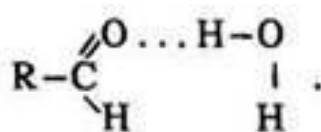
Рис 36 Моделі молекул альдегідів
а – мурашиний, б – оцтовий

Зв'язок між атомами вуглецю та кисню в карбонільній групі поляризований сильніше, ніж у спиртах. Це пояснюється двома причинами. По-перше, π -зв'язок рухливіший за σ -зв'язок, а тому легше поляризується. По-друге, в карбонільній групі кисень притягує до себе електрони лише від атома вуглецю, а в спиртовій гідроксигрупі – від вуглецю та водню.

У карбонільних групах атом вуглецю має позитивний заряд, кисню – негативний, що схематично можна показати за допомогою структурної та електронної формул альдегідів:



Молекули альдегідів полярні завдяки полярній карбонільній групі і здатні до асоціації. Вони не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків, тому що їх атом водню з'єднаний з атомом вуглецю. Такі зв'язки виникають між молекулами альдегідів і води, атоми водню яких сполучені з атомом кисню:



Цими явищами обумовлені фізичні властивості альдегідів.

Поширення в природі. Деякі альдегіди трапляються в природі, наприклад, ароматичний альдегід ванілін міститься в плодах ванільного дерева.

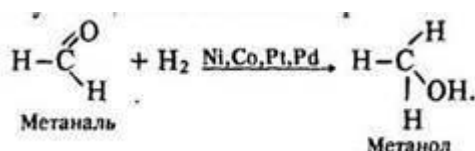
Фізичні властивості. Температури плавлення, кипіння та розчинність альдегідів у воді більші, ніж алканів, але менші ніж відповідних спиртів. Перший член гомологічного ряду алканалів – мурашиний альдегід – газ, наступні – рідини, вищі альдегіди – тверді речовини. Мурашиний альдегід має різкий запах, дуже отруйний.

Нижчі альдегіди добре розчиняються у воді, зі збільшенням молекулярної маси їх розчинність зменшується. Водний розчин формальдегіду з масовою часткою 40 % називається формаліном.

Етаналь – другий член гомологічного ряду аліфатичних альдегідів. Безбарвна рідина з різким задушливим запахом, при розбавленні водою набуває фруктового запаху.

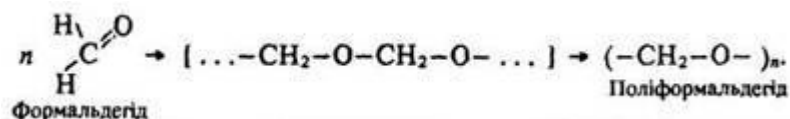
Хімічні властивості. Внаслідок поляризації карбонільної групи альдегіди мають велику реакційну здатність. Для карбонільної групи характерні реакції приєднання, поліконденсації і полімеризації, як і для етилену. Крім того, в альдегідах атом кисню впливає на атом водню групи >СОН, внаслідок чого той легко окислюється.

1. Приєднання водню. Водень приєднується по місцю подвійного зв'язку за наявності каталізатора:



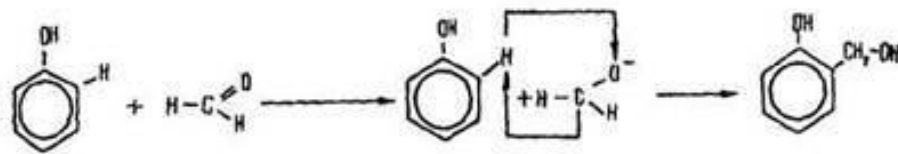
Під час гідрування альдегіди відновлюються до первинних спиртів.

2. Полімеризація. Формальдегід полімеризується, утворює поліформальдегід – полімер лінійної структури:



З поліформальдегіду виготовляють деталі, які замінюють металічні.

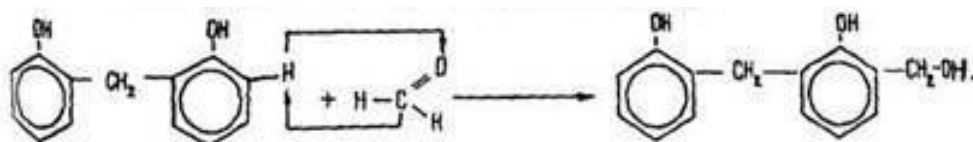
3. Поліконденсація. Під час нагрівання суміші альдегідів і фенолів за наявності каталізаторів (кислот або лугів) відбувається реакція поліконденсації – утворюються вода та фенолоформальдегідна смола, яка має промислове значення. Реакцією поліконденсації називається реакція утворення високомолекулярної сполуки, внаслідок якої виділяються побічні низькомолекулярні продукти – вода, аміак, хлороводень... Сполука, що утворюється, є одночасно фенолом і ароматичним спиртом. Вона вступає в реакцію з другою молекулою фенолу:



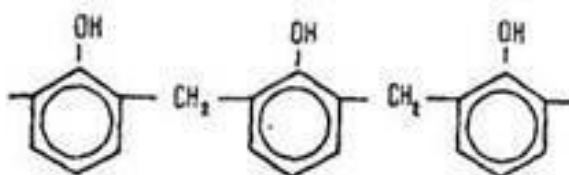
Щоб зрозуміти зміст реакції, згадаємо, що у бензольному ядрі молекули фенолу атоми водню дуже рухливі (в положеннях 2,4,6), а нормаль-дегід здатний до реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку C=O:



Утворена молекула містить два бензольних ядра і знову сполучається з наступною молекулою формальдегіду:

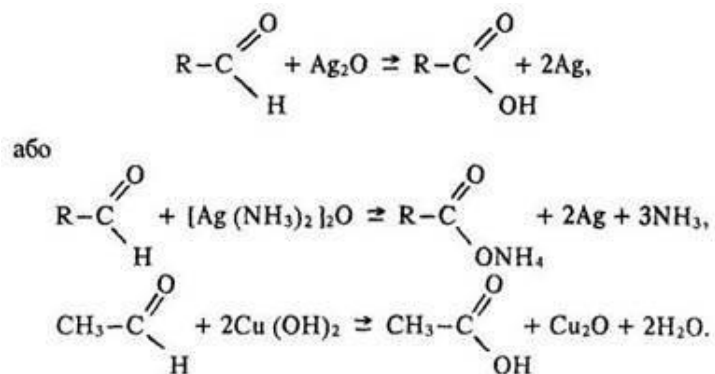


Потім знову відбувається взаємодія з молекулою фенолу і т. д. Будову утворених макромолекул можна зобразити такою формулою:

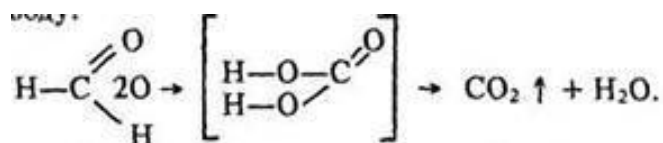


З фенолформальдегідних смол виробляють термостійкі пластмаси – фенопласти, які застосовують як теплозахисні, теплоізоляційні, антикорозійні матеріали.

4. Окислення. Альдегіди легко окислюються до карбонових кислот за місцем водню у групі >COH навіть слабкими окисниками, такими, як аміачний розчин оксиду срібла або гідроксид міді (II):

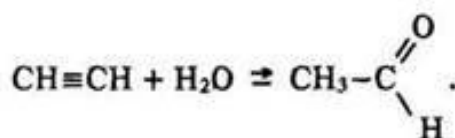


Метаналь може окислюватися за місцем двох атомів водню; утворенням вугільної кислоти, яка розкладається на вуглекислий газ та воду:

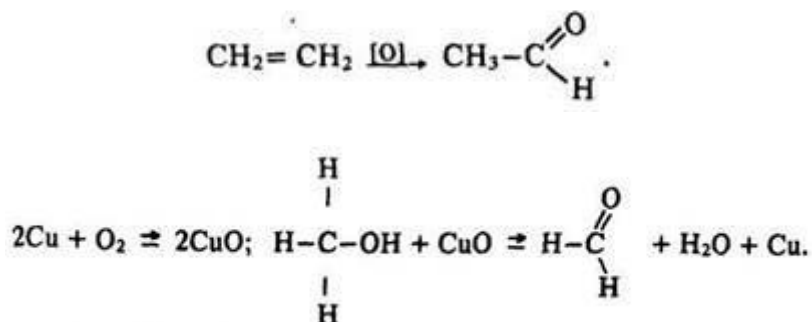


Ці реакції характеризуються зовнішніми ефектами взаємодія з оксидом срібла – утворенням «срібного дзеркала» – металічного срібла; взаємодія з гідроксидом міді (II) – випадінням осаду оксиду міді (I) червоного кольору. Тому їх використовують для якісного виявлення альдегідів.

Одержання. Загальним способом добування альдегідів є окислення спиртів. У промисловості формальдегід добувають, пропускаючи крізь реактор з розжареною мідною сіткою суміш пари метанолу з повітрям:

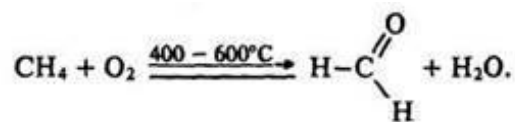


Оцтовий альдегід у промисловості добувають за реакцією Кучерова – гідратацією ацетилену за наявності солей ртуті:

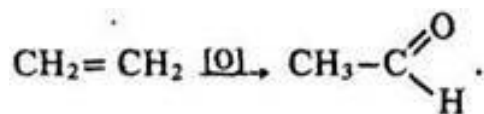


Але цей спосіб коштує дуже дорого.

Іншим способом одержання формальдегіду є окислення метану киснем повітря за температури 400 - 600° С і наявності каталізаторів – оксидів азоту:



Зараз з метою охорони навколишнього середовища застосовують інші каталізатори. Розроблено економічно вигідний спосіб прямого окислення етилену до оцтового альдегіду з каталізаторами $\text{PdCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ під тиском 1013 мПа і за температури 100° С:



Використання. Формальдегід широко застосовується у виробництві поліформальдегіду, фенолформальдегідних та інших смол. Він є вихідною речовиною для одержання барвників, фармацевтичних препаратів, синтетичного каучуку, вибухових речовин тощо, використовується в медицині як антисептик.

Оцтовий альдегід є важливою сировиною для добування оцтової кислоти, пластичних мас, зокрема фенопластів, лікарських речовин.

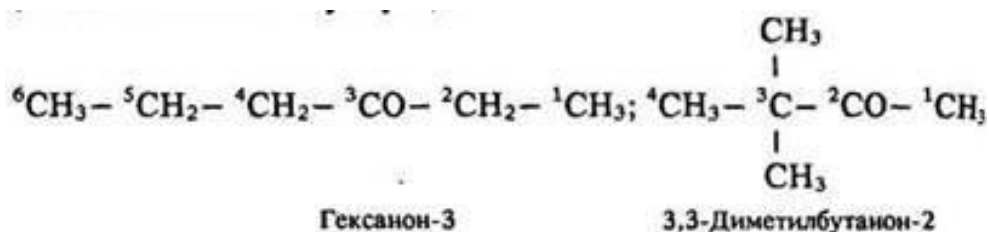
Кетони

Визначення. Кетони – це сполуки, молекули яких складаються з двох вуглеводневих радикалів, з'єднаних карбонільною групою $>\text{C}=\text{O}$.

Загальна формула кетонів R_2CO , де радикали (R) можуть бути однаковими і різними.

Класифікація. Залежно від виду вуглеводневих радикалів розрізняють аліфатичні (насичені та ненасичені) і ароматичні кетони.

Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назва кетону складається з назви відповідного вуглеводню і закінчення -он. Під час вибору головного вуглецевого ланцюга слід пам'ятати, що в нього має входити атом вуглецю карбонільної групи, ближче до якого починають нумерацію:



Ізомерія. У кетонів існує ізомерія ланцюга та ізомерія положення карбонільної групи. Так, гексанон-2 і 3,3-диметил-бутанон-2 – ізомери ланцюга, а гексанон-2 і гексанон-3 – ізомери положення карбонільної групи.

Будова молекули. В молекулах кетонів є карбонільна група такої ж електронної будови, як в альдегідах, але біля неї немає атома водню.

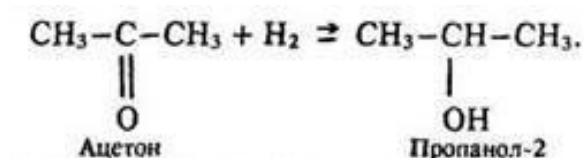
Два вуглеводневі радикали кетону більше екранують атом кисню карбонільної групи, ніж атом водню та вуглеводневий радикал альдегіду, що знижує реакційну здатність кетону. Молекули кетонів полярні.

Поширення в природі. Деякі кетони є продуктами метаболізму. Ацетон міститься в сечі хворих на діабет.

Фізичні властивості. За своїми властивостями кетони схожі на альдегіди. Найпростіший кетон (ацетон) – рідина з температурою кипіння 50 °С. Вищі кетони – тверді речовини. Кетони мають запах (деякі – неприємний).

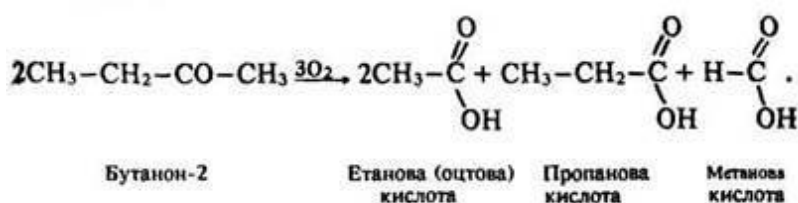
Хімічні властивості. Кетони, як і альдегіди, вступають в реакції відновлення (приєднання водню) і окислення.

Приєднуючи водень за місцем подвійного зв'язку в карбонільній групі, вони відновлюються до вторинних спиртів:

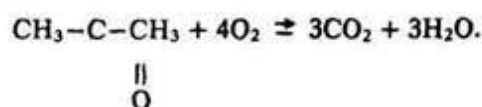


За цією реакцією одержують вторинні спирти.

Кетони, не маючи атома водню біля карбонільної групи, окислюються з великими труднощами. Вони не реагують ні з оксидом срібла, ні з гідроксидом міді (II). Під дією сильних окисників (концентрованої азотної кислоти) кетони руйнуються й утворюють кислоти:



Ацетон горить:



Одержання. Ацетон добувають різними способами – сухою перегонкою дерева, розкладом ацетату кальцію, окисленням ізопропілового спирту, гідратацією ацетилену водяною парою. За останнім способом реакція

відбувається за температури 400–600 °С і наявності каталізатора, який містить оксиди заліза та марганцю:



Використання. Ацетон як розчинник застосовується у виробництві штучного шовку, бездимного пороху, кіноплівки, лаків, ліків тощо. Він є вихідною речовиною для синтезу багатьох органічних сполук.