Хімічні властивості етаналю, його одержання

Хімічні властивості етаналю

Ю. Лібіх одним із перших почав досліджувати альдегіди й першим синтезував етаналь. Він вважав альдегіди проміжним продуктом процесу окиснення етанолу до етанової кислоти. І його точка зору не позбавлена сенсу. Наведена схема ілюструє проміжне положення альдегідів:



Ця схема також відображає окисно-відновні властивості та методи одержання альдегідів: альдегіди можна одержати зі спиртів (окисненням) та з карбонових кислот (відновленням). Отже, хімічними властивостями альдегідів є окиснення (до карбонових кислот) та відновлення (до спиртів).

1. Окиснення. Дією різних окисників альдегіди легко окиснюються до карбонових кислот. Як і у випадку зі спиртами, в рівняннях реакцій простіше замість формули окисника записувати схематично атом Оксигену.

У загальному вигляді:

$$R{-}CHO + [O] \xrightarrow{\text{окисник}} R{-}COOH$$

Для етаналю:

$$CH_3{-}CHO + [O] \xrightarrow{\text{окисник}} CH_3{-}COOH$$

Як окисники застосовують калій перманганат $KMnO_4$, калій дихромат $K_2Cr_2O_7$, селен(IV) оксид SeO_2, аргентум(I) оксид Ag_2O (амоніачний розчин), купрум(II) гідроксид $Cu(OH)_2$.

Демонстраційний дослід: окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум(I) оксиду

У колбу з розчином аргентум(I) нітрату доливаємо розчин амоніаку. У ході реакцій спочатку випадає жовтуватий осад аргентум(I) оксиду (мал. а):

$$AgNO_3 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

а потім осад розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням комплексної сполуки Аргентуму:

$$Ag_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

До отриманого розчину додаємо розчин метаналю (формалін) і обережно нагріваємо на водяній бані або в стакані з гарячою водою (мал. б). Аргентум(I) оксид окиснює альдегід з утворенням кислоти та срібла:

$$HCHO + Ag_2O \rightarrow HCOOH + 2Ag\downarrow$$

Через деякий час на стінках колби виділене срібло утворює наліт — дзеркало (мал. в). Тому окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум(I) оксиду називають реакцією срібного дзеркала і використовують як якісну реакцію для виявлення альдегідів у розчинах.



Демонстраційний дослід: окиснення альдегідів свіжодобутим купрум(II) гідроксидом

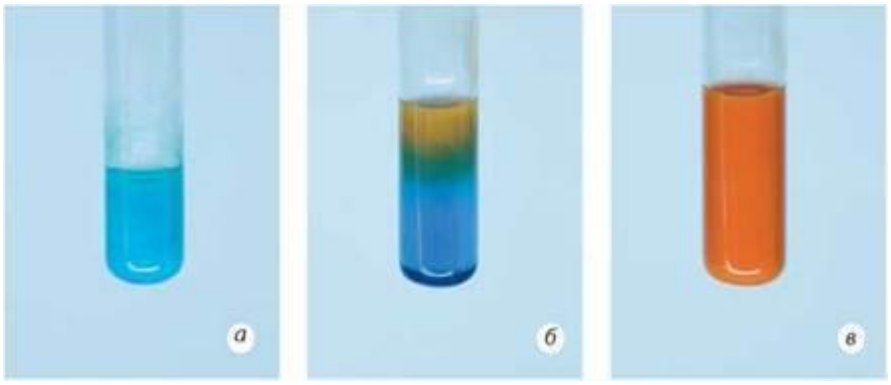
Альдегіди також можна окиснити купрум(II) гідроксидом. Спочатку добуваємо свіжий осад купрум(II) гідроксиду дією лугу на купрум(II) сульфат (мал. а). Додаємо формалін і підігріваємо на пальнику. Метаналь окиснюється купрум(II) гідроксидом з утворенням метанової кислоти та жовтого осаду купрум(I) гідроксиду (мал. б):

$$HCHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} HCOOH + 2CuOH\downarrow + H_2O$$

Після утворення купрум(I) гідроксид розкладається з утворенням морквяно-червоного осаду купрум(I) оксиду (мал. в):

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O$$

Цю реакцію також використовують для виявлення альдегідів.



Пригадайте, у 9 класі ви дізналися про отруйність метанолу та п'янку дію етанолу. Така дія спиртів на організм пов'язана саме з реакціями їх окиснення в організмі. У разі

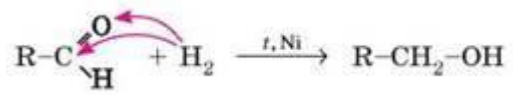
потрапляння в організм людини спирт з кров'ю надходить у печінку. Печінка ідентифікує його як отруйну речовину і робить те, що вона зазвичай робить з отрутами, — окиснює. Але продукти окиснення спиртів — альдегіди — набагато токсичніші й небезпечніші за спирти. Метаналь — продукт окиснення метанолу — із печінки з кров'ю потрапляє в мозок і руйнує нервову тканину, зокрема уражає зоровий нерв. Унаслідок цього людина починає втрачати зір аж до повної сліпоти. Крім того метаналь уражає дихальні шляхи та репродуктивні органи. Якщо не вжити певних заходів, може настати смерть. Етаналь не настільки небезпечний, але алкогольне отруєння ним також може призвести до тяжких наслідків.



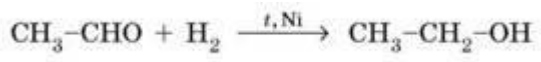
Олександр Порфирійович Бородін (1833-1887)

Досліджував методи добування карбонових кислот з альдегідів.

2. Відновлення. Під час пропускання суміші випарів альдегідів з воднем над каталізатором (Ni) відбувається приєднання молекули водню з розірванням подвійного зв'язку, як в алкенів. У результаті реакції утворюються спирти:



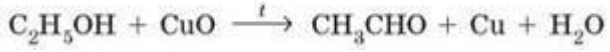
На прикладі етаналю:



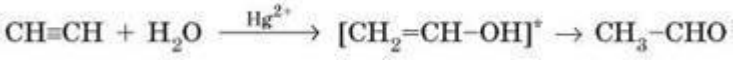
Попри все це альдегіди — клас сполук з найрізноманітнішими хімічними властивостями, яких налічується кілька десятків. Дослідженню цих властивостей присвячені роботи таких видатних учених, як Ш. А. Вюрц, М. Г. Кучеров, Л. Кляйзен, О. П. Бородін тощо.

Методи одержання етаналю

1. Окиснення спиртів. Із цією реакцією ви вже детально ознайомилися під час вивчення хімічних властивостей спиртів (§ 14). Тут зазначимо тільки рівняння реакції окиснення етанолу купрум(II) оксидом:



2. Гідратація етину (реакція Кучерова). Цей метод ви також уже вивчали як хімічну властивість етину (§ 10). За наявності солей Меркурію(II) молекула етину приєднує молекулу води й перетворюється на вініловий спирт, який одразу перетворюється на етаналь:



Ця реакція є одним із промислових способів добування етаналю.