

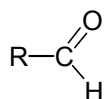
Лекція №1

Тема: Оксосополики (альдегіди та кетони).

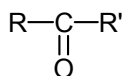
План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.
5. Значення та біологічні властивості альдегідів та кетонів.

1. Оксосополики мають функціональну карбонільну оксогрупу: $>C=O$



Альдегід



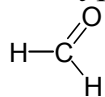
Кетон

Класифікація. В залежності від того з яким радикалом зв'язана альдегідна або кетонна група.

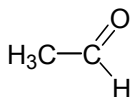
Оксосополики поділяють на:

- а) аліфатичні (насичені та ненасичені);
- б) ароматичні;
- в) гетероциклічні.

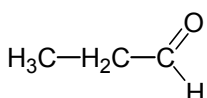
Номенклатура. Для альдегідів найчастіше використовують тривіальну номенклатуру:



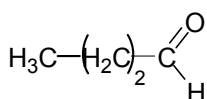
формальдегід (мурашиний альдегід)



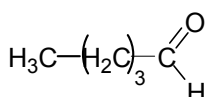
ацетальдегід



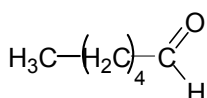
пропіоновий



масляний

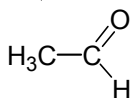


валеріановий

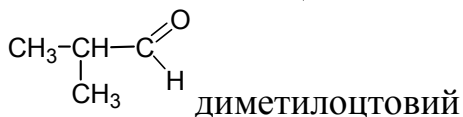
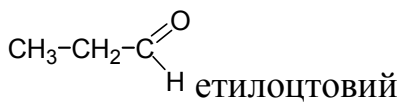


капроновий

Іноколи використовують раціональну номенклатуру (в основі лежить оцтовий альдегід):

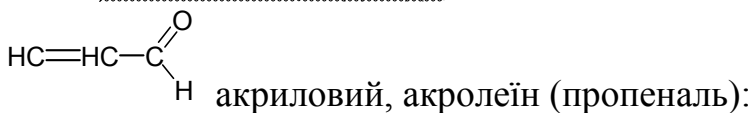


метилоцтовий

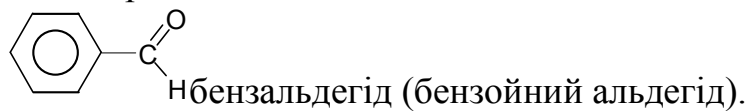


За номенклатурою ІЮПАК назви альдегідів утворюють з назв відповідних вуглеводнів додаючи до них суфікс *-аль*. Головний ланцюг в молекулі альдегіду вибирають так щоб в нього обов'язково входив атом вуглецю карбонільної групи. Нумерацію вуглецевого ланцюга починають з атома вуглецю карбонільної групи: метаналь, етаналь.

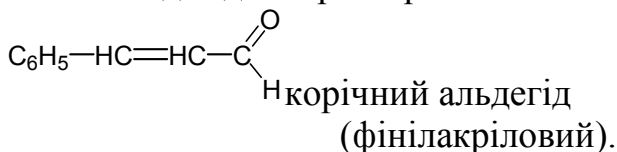
Ненасичені альдегіди:



Ароматичні:

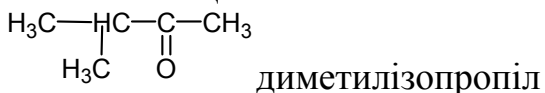
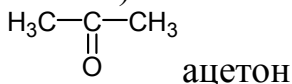


Альдегіди жирно-ароматичного ряду (аліматики та аліфатики):



Кетони:

1) найчастіше використовують тривіальну назву:

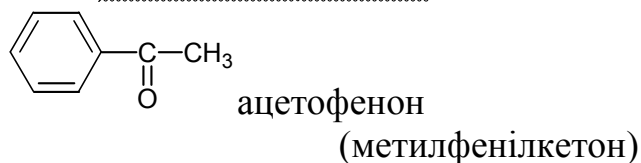


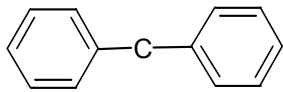
2) за ІЮПАК назву кетонів також утворюють з відповідного вуглеводню додаючи до неї суфікс *-он*. У назві зазначають також номер атома вуглецю, сполученого з карбонільним атомом кисню (пропанон-петанон-2);

3) кетони називають часто за назвою радикалів, сполучених з карбонільною групою: диметилкетон, метилетилкетон (раціональна назва);

4) якщо молекула крім оксогрупи містить іншу функціональну групу, додають префікс *-оксо* (2-оксопропан, 3-метил-2-оксобутан).

Ненасичений зв'язок:



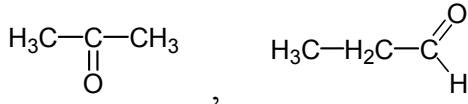


дифенілкетон

Ізомерія. Кетони та альдегіди ізомерні по відношенню один до одного.

Загальна формула: $C_nH_{2n}O$

Наприклад: 3-пропіоновий ізомерний ацетону



Ізомерія альдегідів: пов'язана з розгалуження вуглецевого ланцюга радикала і в гомологічному ряду цих сполук починається з 4-го члена ряду, який існує у вигляді масляного та ізомасляного альдегідів;

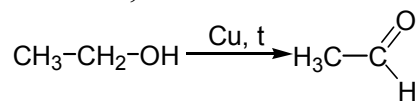
ізомерія положення функції неможлива.

Для ненасичених альдегідів характерна геометрична ізомерія.

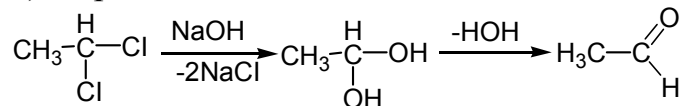
Ізомерія кетонів залежить як від будови алкільних груп радикалів, так і від положення карбонільної групи в молекулі кетону. Кетон, для якого починається ізомерія, має в своєму складі п'ять атомів вуглецю (пентанон-2, пентанон-3).

2. Методи добування:

а) окисленням спиртів: має інтерпретацію; з первинного спирту отримують альдегід, з вторинного – кетон; третинні спирти важко окислюються;

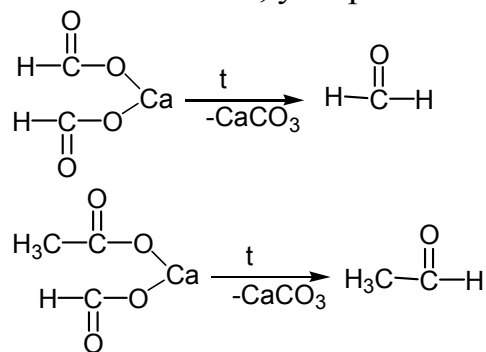


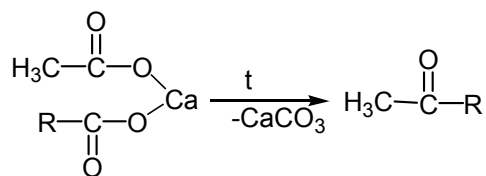
б) гідроліз гемінальних дігалогенпохідних;



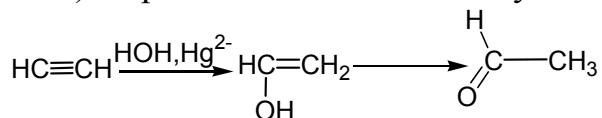
в) оксосинтез (з ненасичених сполук);

г) піроліз суміші кальцієвих, магнієвих або торієвих солей, що приводить до утворення альдегідів або кетонів: якщо маємо суміш різноманітних кислот, утворюються різні кетони;

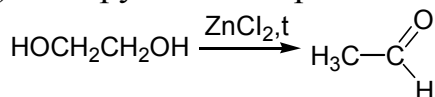




д) гідратація ацетиленових вуглеводнів (за реакцією Кучерова);

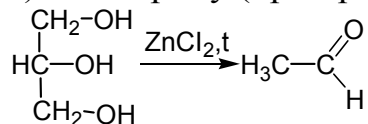


е) дегідрування спиртів:

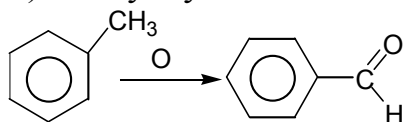


Ароматичні альдегіди:

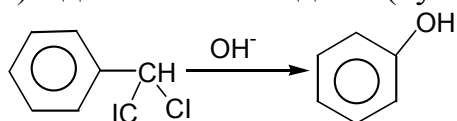
е) з гліцерину (при прогорканні жирів):



ж) з толуолу:



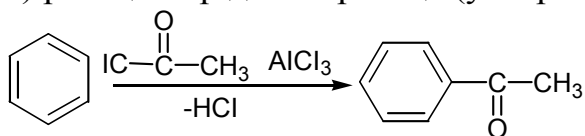
з) з діагалогенпохідних (лужний гідроліз)



Ненасичені альдегіди:

і) з галогенпохідного альдегіду:

и) реакція Фріделя-Кравтца (утворюються ароматичні кетони).



Найважливіший представник кетонів – ацетон. Методи добування наступні:

- 1) суха перегонка деревини;
- 2) ацетоново-бутанольне бродіння;
- 3) окислення пропанолу-2;
- 4) окислення кумолу (ізопропілбензолу).

3. Фізичні властивості.

Перший представник альдегідів – мурашиний альдегід – газ; інші нижчі альдегіди – рідини, легко розчинні у воді (ацетон); вищі альдегіди та кетони – тверді речовини.

В альдегідах та кетонах, на відміну від спиртів, немає рухомих атомів водню. Їх молекули не асоційовані, тому $t^0_{\text{кип}}$ та $t^0_{\text{пл}}$ значно нижче, ніж у відповідних спиртів.

Метаналь – газ

Метанол – рідина

В той же час, $t^0_{\text{кип}}$ оксосполук значно вищі за $t^0_{\text{кип}}$ відповідних вуглеводнів. Це пов'язано з високою полярністю альдегідів та кетонів. Густина альдегідів та кетонів <1 . Вважають, що карбонільна група – осмофор – носій запаху, мурашиний альдегід має різкий запах, його 40%-й водний розчин називають формаліном (консервант). Інші нижчі альдегіди мають задушливий запах, який при сильному розбавленні стає приємним і нагадує запах овочів і фруктів. Кетони пахнуть досить приємно.

Фізико-хімічні властивості:

ІЧ-спектри мають інтенсивну смугу коливань карбонільної групи в області $1740\text{-}1720\text{ см}^{-1}$ (для альдегідів) і $1725\text{-}1705\text{ см}^{-1}$ (для кетонів).

Альдегіди мають валентне коливання С-Н-групи біля 2720 см^{-1} .

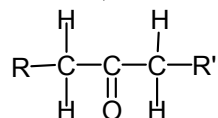
В УФ-спектрах альдегіди та кетони поглинають в області 280 нм .

В спектрах ПМР сигнал протона альдегідної групи знаходиться в області $9\text{-}10\text{ млн}^{-1}$.

4. Хімічні властивості:

Електронна будова карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ схожа з електронною будовою подвійного зв'язку, тобто в карбонільній групі $\text{C}=\text{O}$ є один σ -зв'язок та один π -зв'язок. Карбон знаходиться в sp^2 -гібридному стані. На відміну від подвійного зв'язку, карбонільний зв'язок дуже поляризований в наслідок значно більшої електронегативності атома кисню.

Тому рухомі електрони π -зв'язку зміщуються в бік атома кисню. В результаті цього кисень має δ^- , карбон δ^+ , зв'язок поляризований:



В зв'язку з тим, що зв'язок дуже поляризований, карбон δ^+ відтягує на себе і сусіди мають δ^+ .

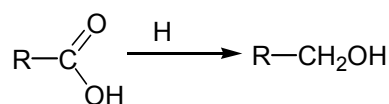
Внаслідок цього гідрогени при α -атомах карбону стають рухливими, висока полярність зв'язку $\text{C}=\text{O}$ сприяє високій реакційної здібності альдегідів та кетонів.

Найбільш характерні наступні реакції:

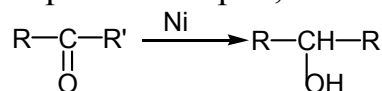
- 1) приєднання по карбонільній групі;
- 2) заміщення кисню карбонільної групи;
- 3) реакції в вуглеводневому радикалі;
- 4) реакції конденсації;
- 5) реакції полімеризації;
- 6) реакції окислення.

1.

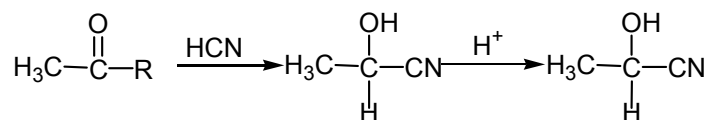
а) приєднання гідрогену:



первинні спирти;



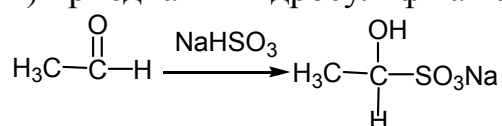
б) приєднання синільної кислоти:



оксинітрил ацетальдегіду

Механізм: спочатку реакція йде повільно CN^- атакує δ^- . В результаті взаємодії утворюється аніон, який приєднується;

в) приєднання гідросульфїта натрію (NaHSO_3):



утворюються гідросульфїтні похідні.

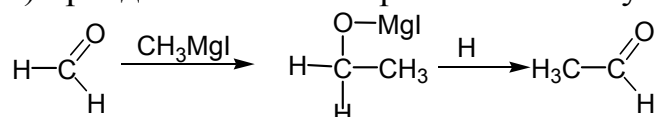
Реакція протікає за механізмом нуклеофільного приєднання (A_N);

δ^+ – найбільший у першого представника – метаналю;

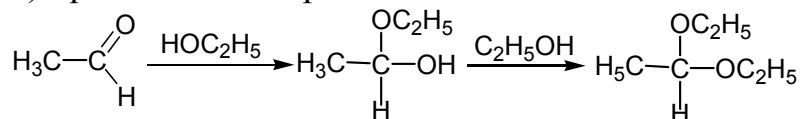
При введенні алкільного радикалу δ^+ гаситься за рахунок +I (позитивного індукційного ефекту). Чим більший радикал, тим більш реакційна здібність зменшується. Ще менша реакційна здібність для кетонів. Реакції приєднання характерні для кетонів, які мають ацетогрупу. Це пов'язано з екрануванням.

Гідросульфїтні сполуки – кристалічні речовини. Ця реакція використовується для якісного визначення альдегідів та кетонів; для їх виділення у суміші з іншими сполуками та очистки;

г) приєднання магній-органічних сполук (реактив Грін'єра):



д) приєднання спиртів.

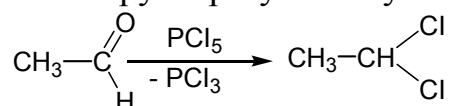


Спочатку утворюється напівацеталь оцтового альдегіду потім – повний ацеталь.

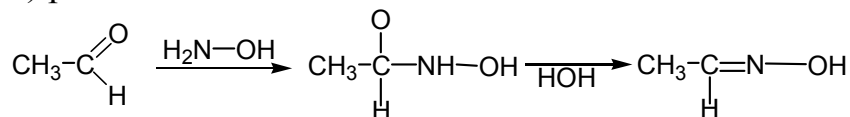
2.

Реакції заміщення:

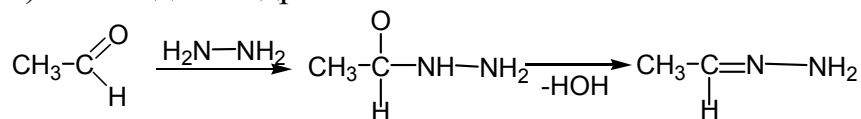
а) заміщення карбонільного кисню на галоген. При взаємодії альдегідів і кетонів з PCl_5 відбувається заміщення карбонільного кисню в їх молекулах на атоми хлору. В результаті утворюються гемін альні дихлоралкани:



б) реакції заміщення кисню на замісники аміновмісних сполук:



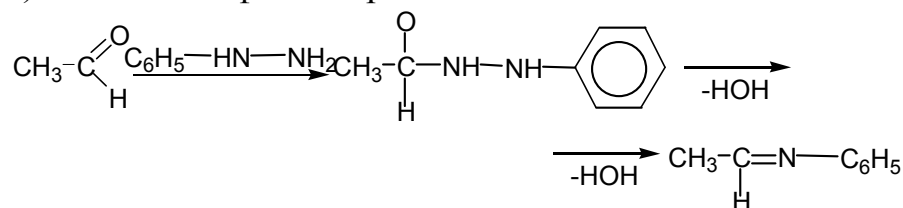
в) взаємодія з гідрaziном:



гідразин

гідразон оцтового альдегіду

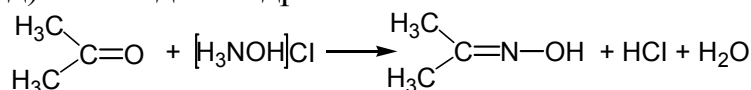
г) взаємодія з фенілгідрaziном:



фенілгідразин

фенілгідразон оцтового альдегіду

д) взаємодія з гідроксил аміном:



оксим оцтового альдегіду

Ті ж самі реакції дають і кетони, при чому ароматичні кетони більш реакційно здібні, ніж аліфатичні. Це пов'язано з електронно-акцепторним або електронно-донорним впливом функцій ним угруповань.

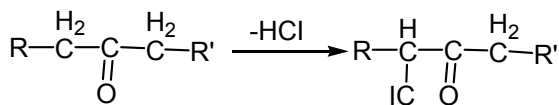
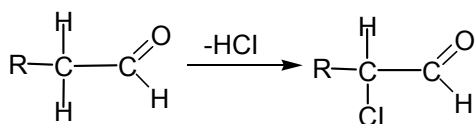
Альдегіди більш реакційно здібні, ніж кетони в цих реакціях. Оксими та фенілгідразони – кристалічні речовини з характерними для кожної карбонільної сполуку температурами плавлення. Їх використовують для аналітичної характеристики альдегідів і кетонів, або для виділення альдегіда або кетона із суміші речовин інших класів.

3.

Реакції вуглеводневого радикалу. Карбонільна група також впливає на радикали, з якими вона зв'язана. Це залежить від природи радикалу (аліфатичний, ароматичний, насичений або ненасичений).

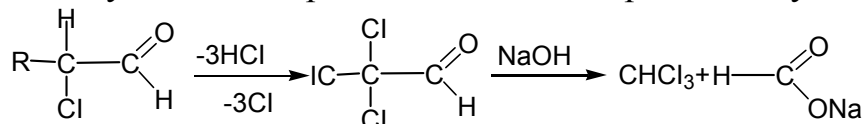
В насичених альдегідах або кетонах під впливом карбонільної групи особливу рухливість приймають атоми гідрогену, які знаходяться в α -положеннях.

Внаслідок цього гідроген достатньо легко відходить у вигляді протону. Галогенування альдегідів та кетонів відбувається значно легше, ніж для відповідних вуглеводнів:



α-галоген

Велику цікавість представляють деякі реакції в лужному середовищі:



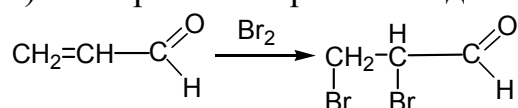
Послідовно заміщуються всі гідрогени на галоген та утворюється трихлороцтовий альдегід.

Під дією луку зв'язок C-C розвивається, утворюється хлороформ і сіль мурашиної кислоти.

Це один із методів отримання хлороформу (CHCl₃), бромформу (CHBr₃), йодоформу (CHI₃).

Ненасичені альдегіди та кетони ведуть себе подібно до ненасичених сполук. Для них характерні реакції на етиленовий подвійний зв'язок:

а) знебарвлення бромної води:

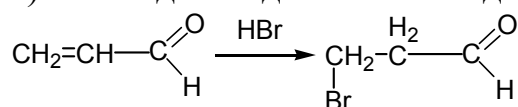


α, β-дібромпропіоновий альдегід
або

1,2-дібромпропіоновий альдегід

Ненасичені альдегіди та кетони, в яких карбонільна група безпосередньо зв'язана з етиленовим зв'язком, називаються α, β-ненасиченими альдегідами та кетонами (акролеїн);

б) взаємодія з гідрогенгалогенідами (HHal):

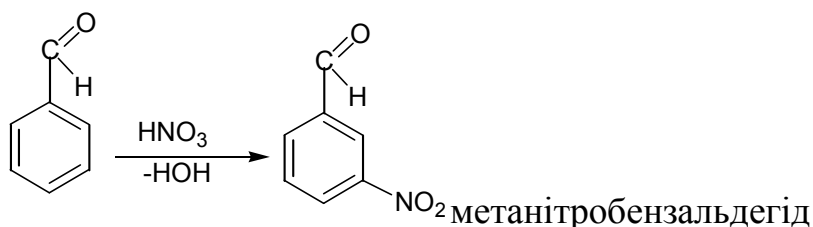


Внаслідок електронних ефектів реакція йде проти правила Марковникова.

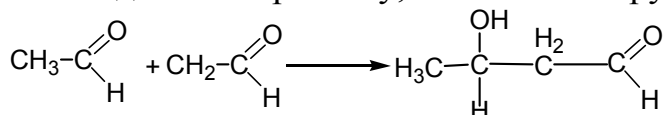
Ароматичні альдегіди та кетони.

У випадку ароматичних альдегідів та кетонів реакції в вуглеводневому радикалі – це реакції електрофільного заміщення (S_E) в ароматичному ядрі (галогенування, нітрування, сульфонування).

В зв'язку з тим, що карбонільна група – орієтант II роду, орієнтація відбувається по відношенню цієї групи в метоположення: ця реакція йде аналогічно для кетонів;

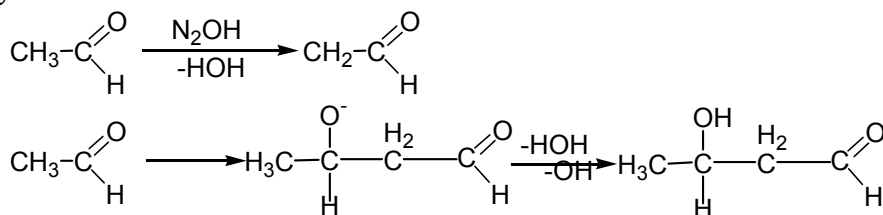


в) реакції конденсації. Реакціями конденсації називаються реакції ущільнення органічних молекул, які призводять до утворення більш складних сполук в результаті виникнення нових С-С зв'язків. Наприклад, при конденсації оцтового альдегіду під впливом лугів одна молекула альдегіду реагує зі своєю карбонільною групою, а друга – з атомом карбона в α -положенні відносно карбонілу, який містить рухомий атом водню.

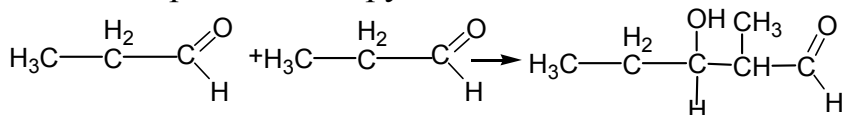


Ця реакція називається альдольною конденсацією. Конденсацію двох молекул альдегідів або кетонів, в наслідок якої утворюються альдегідо- або кетонспирти, називають альдольною конденсацією. Сполука, що утворилася називається *альдолом*.

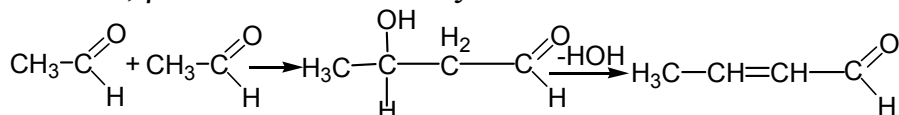
Каталізатор даного процесу – луги. Їх роль полягає в утворенні карп-аніону.



Альдольна конденсація йде за рахунок атома водню тільки в α -положенні до карбонільної групи.

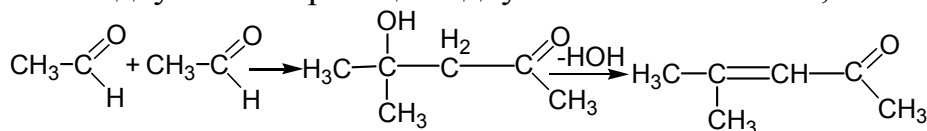


Якщо гідроксильна група (ОН) знаходиться в β -положенні, утворюються нестійкі сполуки; в результаті взаємодії ОН-групи в β -положенні і рухливого атома гідрогену в α -положенні відщеплюються води з утворенням α, β -ненасиченої сполуки.

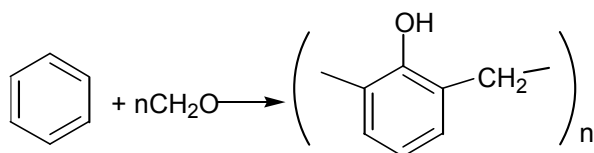


В результаті цієї реакції утворюється ненасичений кротоновий альдегід, а реакція називається кротоновою конденсацією.

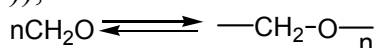
У випадку кетонів реакція відбувається аналогічно;



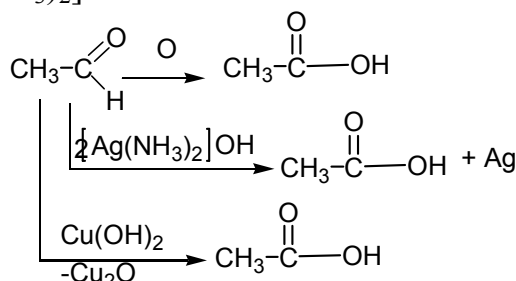
г) утворення фенілформальдегідних смол:



д) реакції полімеризації. Альдегіди містять високореакційноздатний подвійний зв'язок C=O і завдяки його наявності можуть полімеризуватися. Для кетонів реакції полімеризації нехарактерні. Полімеризація альдегідів може бути циклічна і лінійна. В результаті полімеризації мурашиного альдегіду утворюється паро форм (присутність H₂SO₄ розведеної), а при полімеризації оцтового альдегіду – триоксан (T=20⁰C, присутність H₂SO₄ (конц.));

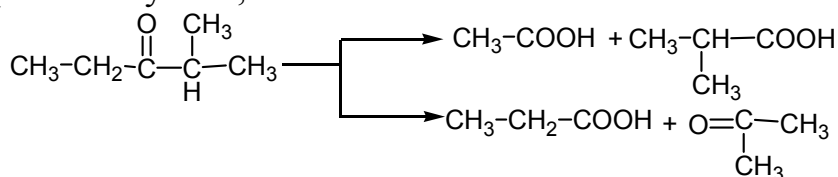


е) реакції окислення. Альдегіди легко окислюються до карбонових кислот з тією ж кількістю атомів карбону. Вони можуть окислюватись киснем повітря, а також достатньо слабкими окислювачами: Cu(OH)₂; [Ag(NH₃)₂]:

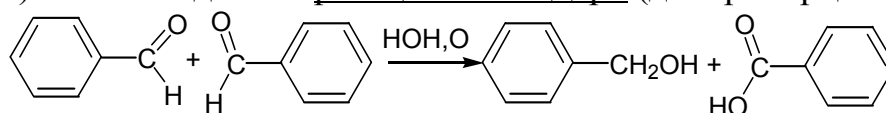


Ці реакції якісні на альдегідну групу, кетони в цій реакції не вступають.

Окиснення кетонів відбувається значно складніше. Вони не окислюються слабкими окислювальними агентами, а тільки під дією KMnO₄ або хромової суміші;



е) окисно-відновна реакція Канніццаро (диспропорціонування):



В результаті цієї реакції одна молекула альдегіду відновлюється до спирту, а друга при цьому окислюється до карбонової кислоти.

5. Значення та біологічні властивості альдегідів та кетонів.

Альдегіди – інтермедіати окислення класу спиртів до карбонових кислот.

Введення оксогрупи до карбонових скелетів призводить до росту гербіцидної й інсектицидної властивостей.

Причому ароматичні та ненасичені альдегіди та кетони більш активніші. Введення галогену (Hal) та гідроксид-іонів в ароматичних альдегідах та кетонах призводить до значного підвищення біологічного ефекту.

Мурашиний 40%-розчин формалін визиває денатурацію білків, його використовують як консервант.

Продукт конденсації мурашиного альдегіду та аміаку називається уротропін.

Уротропін застосовують у медицині для дезінфекції сечовивідних шляхів, а також як протигрипозний препарат.

Уротропін – гексаметилтетраамін – сухе горюче.

Хлоралгідрат – гідрат три хлороцтового альдегіду – снодійний засіб, використовують як пестицид.

Ацетон – розчинник. Альдегіди більш токсичні, ніж кетони. Альдегіди легко окислюються.