




АЛЬДЕГІДИ — органічні сполуки, які містять у своєму складі альдегідну групу: СНО

Альдегідами та кетонами називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі карбонільну групу (C=O). Тому вони ще мають назву карбонільні сполуки.

В альдегідах карбонільна група зв'язана з вуглеводневим радикалом і атомом водню. Загальна формула альдегідів R-C(O)H. Угрупування -C(O)H дістало назву альдегідна група. В кетонах карбонільна група зв'язана з двома вуглеводневими радикалами. Загальна формула кетонів R-C(O)-R'. Карбонільну групу в кетонах часто називають кетогрупою.

В залежності від будови вуглеводневого радикала альдегіди та кетони підрозділяють на аліфатичні(насичені та ненасичені), аліциклічні та ароматичні. Серед аліфатичних альдегідів та кетонів розрізняють насичені та ненасичені.

У номенклатурі А. вживають тривіальні та систематичні назви. Тривіальні назви походять від назв кислот, на які вони перетворюються при окисненні. За замісною номенклатурою IUPAC назви А. утворюють від назв вуглеводнів з тією самою кількістю атомів карбону в головному ланцюзі (враховуючи альдегідну групу), додаючи суфікс -аль. Напр. HCHO — мурашиний альдегід, формальдегід або метаналь; CH₃CHO — оцтовий альдегід, ацетальдегід або етаналь. Ненасичені альдегіди: CH₂=CHCHO — акролеїн або пропеналь; CH₂=CH-CH₂CHO — вінілоцтовий альдегід або бутен-3-аль. Ароматичні альдегіди: C₆H₅CHO — бензальдегід або бензойний альдегід; C₆H₅CH₂CHO — фенілоцтовий альдегід; C₆H₅CH=CHCHO — коричний альдегід або 3-фенілпропеналь; CH₃(HO)C₆H₃CHO- ванілін, 4-гідрокси-3-метоксибензальдегід. Сполуки, які містять дві альдегідні групи, належать до диальдегідів. Найпростішим у цьому ряду є гліоксаль OHC — CHO.

Альдегіди		Кетони	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
формальдегід (метаналь)	ацетальдегід (етаналь)	ацетон (пропанон)	ацетофенон (метилфенілкетон)
Назва	Формула	Модель	
Формальдегід (метаналь)	H ₂ C = O		
Ацетальдегід (етаналь)	CH ₃ - CH = O		
Ацетон(пропанон)	(CH ₃) ₂ C = O		

H₂C = O Метаналь Мурашиний альдегід (формальдегід)

CH₃CH = O Етаналь Оцтовий альдегід (ацетальдегід)

(CH₃)₂CHCH = O 2-метилпропаналь Ізомасляний альдегід

CH₃CH = CHCH = O 2-бутеналь Кротоновий альдегід

Систематичні назви кетонів нескладної будови утворюють від назв радикалів (у порядку збільшення) з додаванням слова «кетон» (радикально-функціональна). Наприклад:

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ — диметилкетон (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ — метилпропілкетон.

У більш загальному випадку назва кетону складається за назвою відповідного вуглеводню й суфікса -он; нумерацію ланцюга починають з кінця ланцюга, що знаходиться найближче до карбонільної групи (замісна номенклатура IUPAC). Наприклад:

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ — пропанон (ацетон);

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ — 2-пентанон;

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ — 4-пентен-2-он.

Загальна формула альдегідів та кетонів $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{matrix}$, де $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}'=\text{H}$

(альдегіди), $\text{R}=\text{R}'=\text{Alk}, \text{Ar}$ (кетони).

В залежності від будови вуглеводневого радикалу R альдегіди бувають *аліфатичними* (насиченими та ненасиченими), *ароматичними*, тощо:

етаналь (ацетальдегід)	пропеналь (акролеїн)	бензолкарбальдегід (бензойний альдегід)

Для складних радикалів застосовують нумерацію:

Відповідно до номенклатури IUPAC нумерацію починають із атома Карбону карбонільної групи.	
	3-метилбутаналь (ізовалеріановий альдегід)
За раціональною номенклатурою нумерацію починають буквами грецького алфавіту від атома Карбону, сусіднього із карбонільною групою.	
	β -гідроксимасляний альдегід (3-гідроксибутаналь)

Назва за номенклатурою IUPAC: вуглеводень + суфікс аль.

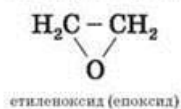
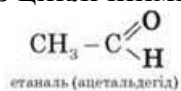
Залишається дуже поширеною тривіальна номенклатура карбонільних сполук. Назви найбільш поширених альдегідів та їх фізичні константи наведено у табл. 4.22.

3. Ізомерія альдегідів і кетонів

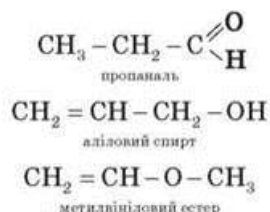
Для альдегідів і кетонів характерною є структурна ізомерія.

Ізомерія альдегідів:

- ізомерія карбонового скелета, починаючи із C_4 ;
- міжкласова ізомерія з кетонами, починаючи із C_3 ;
- із циклічними оксидами, починаючи із C_2 :



- з ненасиченими спиртами й етерами, починаючи із C₃:



Таблиця 4.22 – Назви та фізичні константи деяких альдегідів

Формула	Номенклатура		T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	тривіальна	IUPAC		
1	2	3	4	5
	мурашиний	метаналь	-92,0	-21,0
	оцтовий	етаналь	-123,5	20,8
	пропіоновий	пропаналь	-81,0	48,8
	масляний	бутаналь	-99,0	74,7
	ізомасляний	2-метилпропаналь	-66,0	61,0
	акролеїн	пропеналь	-87,7	52,5
	кротоновий	бутен-2-аль	-74,0	104,0
	бензальдегід	альдегід бензенкарбонової кислоти	-56,0	179,5
	фенілоцтовий	фенілетаналь	-10,0	194,0
	коричний	3-фенілпропеналь	–	252,0

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 окисленні. 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 у головному ланцюзі (включаючи вуглець альдегідної групи) з

кетони — рідини, легко розчинні у воді. Кетони переважно мають приємний запах, що нагадує запах квітів. Як і альдегіди, кетони киплять за більш низької температури, ніж відповідні спирти, однак за вищої, ніж вуглеводні. Густина альдегідів та кетонів нижча за одиницю.

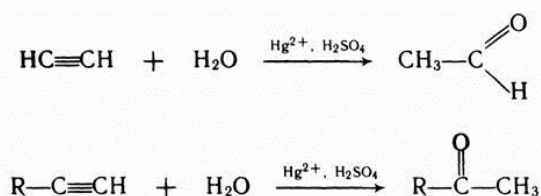
Мурашиний альдегід — газ, нижчі альдегіди та кетони — леткі рідини (табл. 3). Киплять вони при нижчій температурі, ніж відповідні спирти, бо не здатні утворювати водневі зв'язки. Температура кипіння кетонів трохи вища, ніж в ізомерних до них альдегідів.

СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

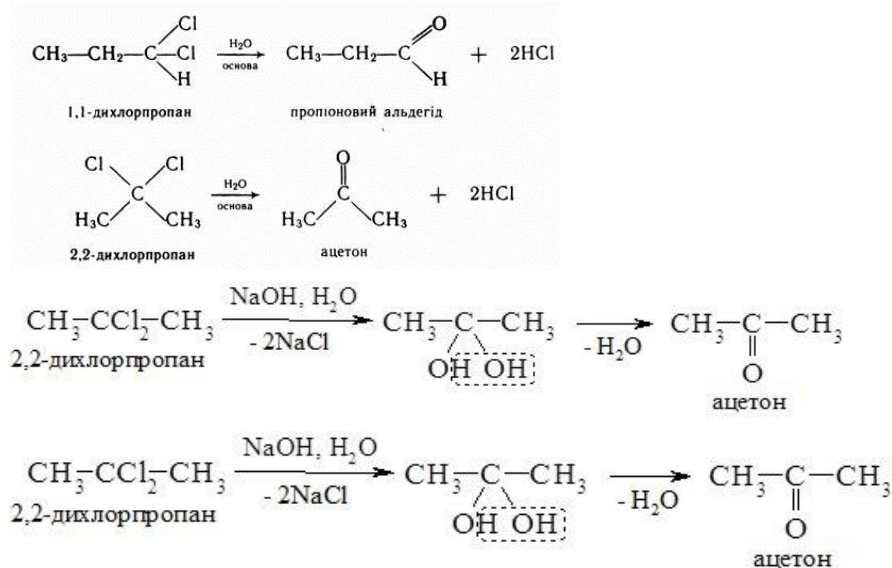
1. Окиснення спиртів. Первинні спирти окислюються до альдегідів, а вторинні — до кетонів:



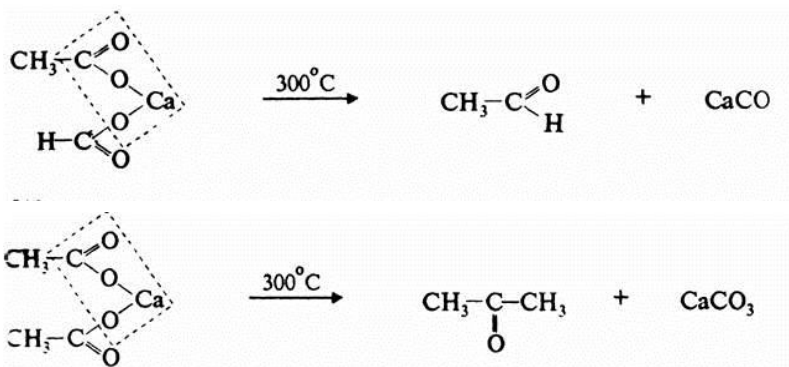
2. Гідратація алкінів (реакція Кучерова) З ацетилену за умов реакції утворюється оцтовий альдегід, усі інші алкіни дають кетони:



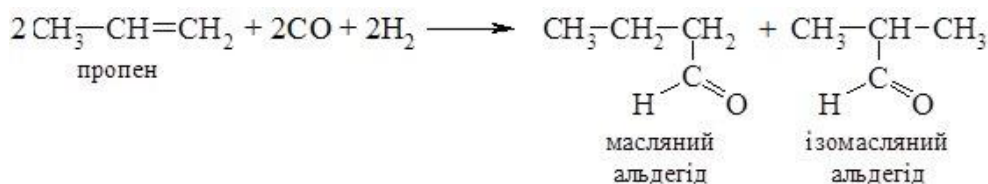
3. Гідроліз гемінальних дигалогеналканів. При гідролізі гемінальних дигалогеналканів з атомами галогену при первинному атомі вуглецю утворюються альдегіди, а при вторинному — кетони:



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. Оксосинтез. В промисловості альдегіди одержують взаємодією алкенів з карбон (II) оксидом, воднем при підвищених температурі та тиску в присутності платинового або кобальтового каталізаторів. Зазвичай утворюється суміш ізомерів:



Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх молекулі карбонільної групи, будову котрої зображено на рис.

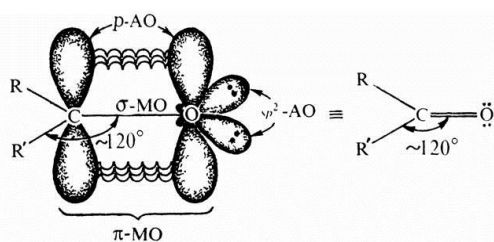
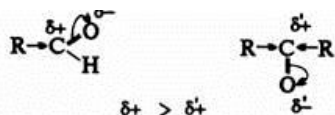


Рис 15 1 Будова карбонільної групи

Атом вуглецю карбонільної групи знаходиться у стані sp^2 -гібридації і зв'язаний з оточуючими його атомами трьома σ -зв'язками, розташованими в одній площині під кутом $\sim 120^\circ$. Негібридизована p -орбіталь атома вуглецю перекривається з p -орбіталлю атома кисню, утворюючи π -зв'язок. Атом кисню як більш електронегативного елемента

притягує до себе σ - та p -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:

Завдяки такій поляризації альдегіди та кетони здатні вступати в реакцію з нуклеофільними реагентами, які атакують атом вуглецю карбонільної групи. Реакційна здатність карбонільних сполук визначається величиною позитивного заряду на атомі вуглецю C=O -групи.

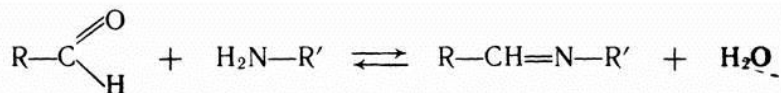


Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні, ніж кетони. Алкільні радикали за рахунок $+I$ -ефекту зменшують позитивний заряд на атомі вуглецю карбонільної групи. Наявність у молекулі

кетону двох алкільних груп при карбонільному угрупованні призводить до більшого зниження позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду:

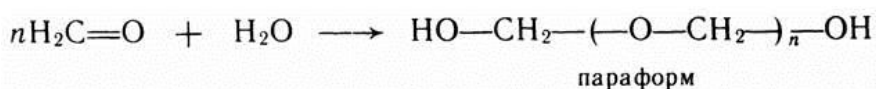
Крім того, алкільні радикали в молекулі кетону більшою мірою утруднюють підхід нуклеофілу до карбонільної групи. Поряд з реакціями, що проходять за участю карбонільної групи, для альдегідів та кетонів характерні також перетворення по α -атому вуглецю.

Всі реакції альдегідів та кетонів умовно можна поділити на такі групи:

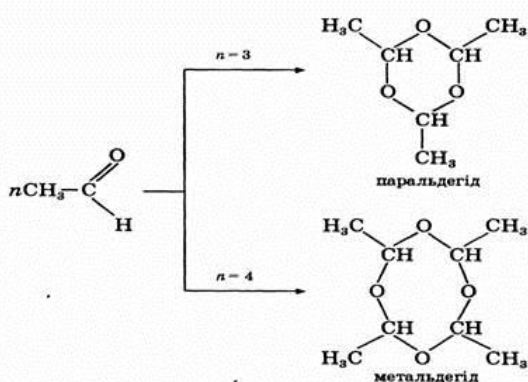


Д. Реакції полімеризації

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



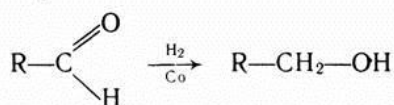
Полімеризація ацетальдегіду в присутності слідів сірчаної кислоти приводить до утворення, в залежності від умов, двох циклічних продуктів — паральдегіду та метальдегіду. Паральдегід утворюється, якщо реакцію проводити при 20°C, а метальдегід — при 0°C:



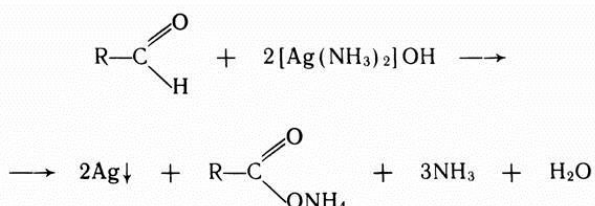
Паральдегід — рідина з температурою кипіння 128°C, метальдегід — тверда речовина, використовується в побуті як сухе паливо під назвою «сухий спирт». Реакція полімеризації є оборотною, при нагріванні продуктів реакції з мінеральними кислотами відбувається їх деполімеризація.

Е. Реакції відновлення та окиснення

Реакції відновлення. Реакцію відновлення альдегідів і кетонів широко застосовують для добування спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, а кетони – до вторинних спиртів). В техніці спирти добувають в результаті каталітичного гідрування; приєднання водню відбувається в присутності кобальту, нікелю або платини:

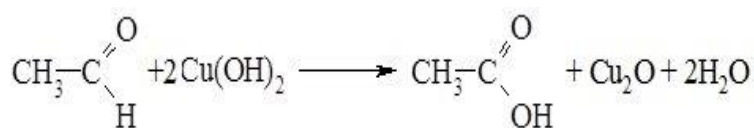
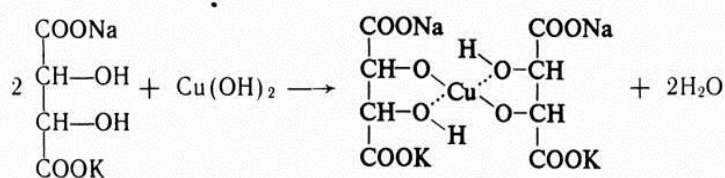


Реакції окиснення. Альдегіди та кетони по-різному відносяться до дії окислювачів. Альдегіди дуже легко окислюються, навіть при дії таких слабких окислювачів, котрими є іони Ag^+ і Cu^{2+} , вони перетворюються на карбонові кислоти.



Реакцію окислення альдегідів аміачним розчином нітрату срібла (реактив Толленса) називають часто реакцією «срібного дзеркала». Іон срібла в цій реакції відновлюється до вільного срібла, яке виділяється у вигляді

дзеркала на стінках пробірки: Альдегіди також відновлюють реактив Фелінга (суміш розчину сульфату міді з лужним розчином калійнатрієвої солі виннокам'яної кислоти) :



Реакцію окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум (I) оксиду називають реакцією “срібного дзеркала”. Іон Аргентуму в цій реакції відновлюється до вільного металу, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки. Окиснення кетонів відбувається лише сильними окисниками – калій перманганатом або дихроматом, реакція супроводжується розривом зв’язків С-С у молекулі кетону. При нагріванні альдегідів з фелінговою рідиною утворюється червоний осад оксиду міді (I):

Окремі представники Мурашиний альдегід (формальдегід, метаналь) CH_2O . Безбарвний газ із різким запахом, розчинний у воді, добувають термічним дегідруванням метанолу (600°C) над срібним каталізатором:

37 — 40 % водний розчин формальдегіду, який містить 6-5% метанолу (інгібітор полімеризації формальдегіду), застосовується під назвою «формалін» як дезінфікуючий та дублячий засіб, консервант для анатомічних препаратів. У промисловості формалін застосовується у виробництві фенолоформальдегідних, сечовиноформальдегідних та інших смол, необхідних в електропромисловості та машинобудуванні. В медицині як дезінфекційний засіб використовується препарат гексаметилентетрамін (уротропін—похідне формальдегіду):

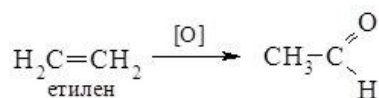
Мурашиний альдегід (формальдегід, метаналь) CH_2O – безбарвний газ з різким запахом, розчинний у воді. Перший представник ряду альдегідів, з яким познайомились хіміки був ацетальдегід. Формальдегід тривалий час одержати не вдавалось, незважаючи на усі зусилля вчених. Тільки у 1867 р. німецький хімік А.Е. Гофман синтезував мурашиний альдегід окисненням метилового спирту над платиновою спіраллю. В промисловості формальдегід одержують з метанолу, дегідруванням над срібним каталізатором або окисненням над окисним залізо-молібденовим каталізатором, а також окисненням метану:



Оцтовий альдегід (ацетальдегід, етаналь) CH_3CHO – безбарвна рідина з різким запахом, у малих концентраціях має запах зелених яблук. Змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Вперше ацетальдегід описав К. Шеєле у 1782 р., утворення якого він спостерігав при перегонці

суміші етилового спирту із сульфатною кислотою та манган (IV) оксидом MnO_2 . У 1835 р. відносно чистий ацетальдегід виділив Ю. Лібіх.

У техніці одержують дегідруванням або окисненням етанолу над срібним каталізатором, гідратацією ацетилену та окисненням етилену у водному розчині киснем за наявності $PdCl_2$ і $CuCl_2$:



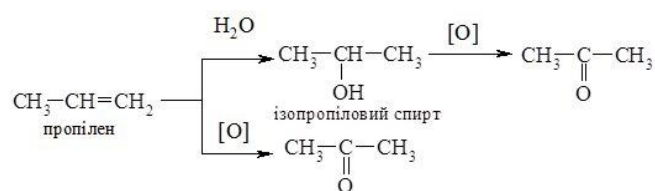
Ацетальдегід використовують в основному для одержання оцтової кислоти та деяких її похідних, як відновник при виробництві дзеркал.

Ацетон (диметилкетон, пропанон) CH_3COCH_3 . Безбарвна рідина (т. кип. $56,5^\circ C$), змішується з водою та органічними розчинниками. Добувають сухою перегонкою деревини, піролізом ацетату кальцію, дегідруванням пропанолу-2 та з кумолу (поряд з фенолом).

Ацетон застосовується як розчинник органічних речовин (лаки, нітроцелюлоза) і як вихідна речовина в синтезі деяких лікарських препаратів, наприклад йодоформу.

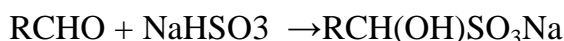
Реакції окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла і реактивом Фелінга використовуються в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи. Кетони за цих умов не окислюються, тому ці реакції можуть бути використані також для відрізнання альдегідів від кетонів.

Ацетон (диметилкетон, пропанон) CH_3COCH_3 – безбарвна рідина з характерним запахом, змішується з водою і органічними розчинниками. Ацетон (лат. acetum – оцет) – “оцтовий спирт” дістав назву від способу добування – перегонки солей оцтової кислоти. Перші відомості про нього з’являються у XVI ст. Але тільки у 1861 р. Лошмідт запропонував структурну формулу ацетону. У промисловості ацетон одержують в основному з кумолу (кумольний метод); з пропілену реакцією гідратації з наступним окисненням утвореного ізопропілового спирту; прямим окисненням пропілену в присутності $PdCl_2$ у водному середовищі:



Альдегіди належать до реакційноздатних речовин. Вони легко вступають в реакції приєднання, заміщення та конденсації. Внаслідок полярності групи вони вступають в реакції приєднання (АН). При взаємодії з HCN утворюють оксинітрили: $RCHO + HCN \rightarrow RCH(OH)CN$

Продуктами приєднання $NaHSO_3$ є бісульфітні похідні А.:



При розчиненні у воді утворюють гідратні форми, як правило, нестійкі: $RCHO + H_2O \rightarrow RCH(OH)_2$

При взаємодії зі спиртами утворюються напівацеталі та ацеталі (в присутності мінеральної кислоти): $R-OH; H+$

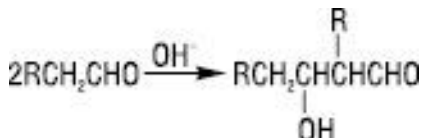


Для А. характерні реакції заміщення кисню в альдегідній групі. Ці реакції відбуваються за механізмом приєднання–відщеплення. При взаємодії з гідроксиламіном вони утворюють альдоксими: $RCHO + NH_2OH \rightarrow RCH=N-OH + H_2O$,

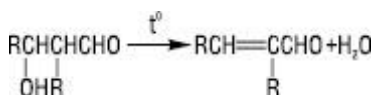
з гіdraзином — гідразони: $RCHO + H_2NNH_2 \rightarrow RCH=N-NH_2 + H_2O$

До реакцій заміщення належить реакція взаємодії А. з PCl_5 з утворенням гемінальних дигалогенопохідних вуглеводнів: $RCHO + PCl_5 \rightarrow RCHCl_2 + POCl_3$

А. вступають в реакції конденсації. Альдольна та кротонова конденсації відбуваються в присутності каталітичної кількості лугу:



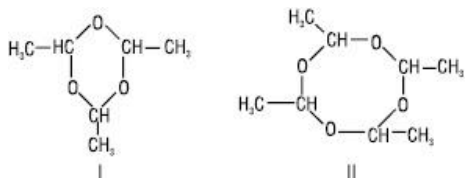
Продуктами альдольної конденсації є альдоли (β-оксиальдеїди) — сполуки, які містять альдегідну групу та спиртовий гідроксил. При нагріванні альдолів відщеплюється молекула води й утворюється α,β-ненасичений альдегід. Ця реакція відома під назвою кротонова конденсація:



А. легко окиснюються та відновлюються. Окиснення зумовлює утворення кислот без зміни вуглецевого скелета. Реакцію окиснення А. аміачним розчином нітрату срібла (реактив Толленса) і сумішшю розчинів сульфату міді з лужним розчином калійнатрієвої солі винної кислоти (реактив Фелінга) використовують в аналітичній практиці для виявлення альдегідної групи. При відновленні А. утворюються первинні спирти.

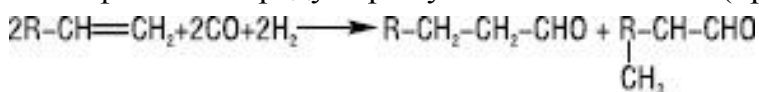
Нижчі альдеїди здатні до полімеризації, яка відбувається за звичайних умов та прискорюється в присутності мінеральних кислот. При стоянні 40% водного розчину формальдегіду (формаліну) при $T < 9^\circ C$ утворюється параформ: $nHCHO + H_2O \rightarrow HOCH_2(OCH_2)_nOH$

Полімеризація оцтового альдегіду, залежно від умов, призводить до утворення двох циклічних продуктів паральдегіду (I) ($20^\circ C$) та металдегіду (II) ($0^\circ C$):



Паральдегід — рідина (Ткип $128^\circ C$); металдегід — тверда речовина, так званий сухий спирт, використовується як сухе пальне. Для одержання А. застосовують кілька промислових методів.

А. аліфатичного ряду отримують оксосинтезом (пряме приєднання CO та H_2 до алкенів):



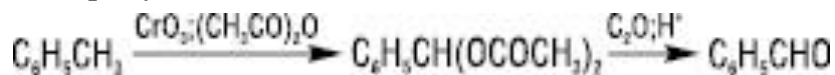
Реакцію проводять при $T 100-200^\circ C$ під тиском $100-200 \text{ атм.}$ в присутності кобальтового або нікелевого каталізатора; реакцію з етиленом та пропіленом — у газовій фазі, а з більш складними алкенами ($C_3 - C_{20}$) — в рідкій.

Оцтовий альдегід одержують за допомогою реакції Кучерова (гідратація ацетилену в присутності солей Hg^{2+} та концентрованої H_2SO_4): $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

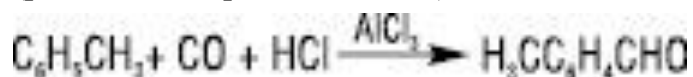
Мурашиний альдегід добувають термічним дегідруванням метанолу при 600°C над срібним каталізатором: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$

Найпростіший ненасичений альдегід — акролеїн у промисловості добувають методом окиснення пропілену: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + [\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$

Для одержання ароматичних альдегідів найчастіше застосовують метод окиснення метилвмісних аренів у м'яких умовах, використовуючи такі окисники, як хрому (VI) оксид, мангану (IV) оксид та ін. Окиснення оксидом хрому проводять у присутності оцтового ангідриду:



Важливе значення також має спосіб прямого введення альдегідної групи в ароматичне ядро (реакція Гаттермана — Коха):



А. широко застосовують в синтезі ЛЗ, полімерів (поліформальдегіду, феноло- та сечовиноальдегідних смол) карбонових кислот, амінів, спиртів; у виробництві барвників, ароматичних сполук, пестицидів. Водний розчин формальдегіду (37–40%) з 6–15% метанолу (формалін) використовують як дезінфекційний засіб та консервант для анатомічних препаратів. Похідним формальдегіду є уротропін — сечогінна речовина, складова протизастудного препарату Кальцекс; застосовується для лікування захворювань нирок та ін.; у великих кількостях використовують у виробництві фенолоформальдегідних смол та вибухових речовин (гексогену). Ванілін є вихідною сполукою в синтезі протитуберкульозного препарату Фтивазид.