

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Львівський національний університет імені Івана Франка

О.О. Коритко, М.Д. Обушак

**Посібник
з органічної хімії**

Частина 4. Альдегіди і кетони

Львів -2015

Доцент Коритко О.О., к.б.н., Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Професор Обушак М.Д., д.х.н., Львівський національний університет імені Івана Франка

Коритко О.О., Обушак М.Д. Посібник з органічної хімії. Ч.4. Альдегіди і кетони. – Львів, 2015. – 31 с.

Рецензенти:

Карп'як В.В. – к.х.н., доцент кафедри органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Возна О.Є. – к.х.н., доцент кафедри органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

У посібнику стисло викладено тему 4 з курсу органічної хімії: «Альдегіди і кетони». Розглядаються будова, номенклатура, способи одержання та властивості альдегідів і кетонів, їх біологічне і практичне значення. Підібраний матеріал включає найважливіші сучасні досягнення органічної хімії.

Призначений для студентів ветеринарних, хіміко-технологічних факультетів вищих навчальних закладів, а також буде корисним для студентів нехімічних спеціальностей.

*Рекомендовано до друку кафедрою органічної хімії
Львівського національного університету імені Івана Франка
(протокол № 69 від 21 грудня 2015 р.)*

АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ

Альдегіди і кетони – два важливі класи органічних оксигеновмісних сполук, молекули яких містять функціональну карбонільну групу (або оксогрупу) $>\text{C}=\text{O}$. За назвою цієї групи альдегіди і кетони називають карбонільними сполуками або оксосполуками. У молекулах альдегідів карбонільна група сполучена з атомом Гідрогену і утворює *альдегідну групу*.



Карбонільна група
або оксогрупа



Альдегідна група

Наявність атома Гідрогену в альдегідів (якого нема у кетонів) є фундаментальною структурною відмінністю між цими сполуками.



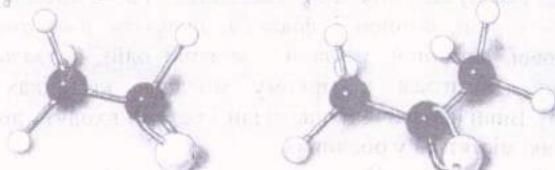
Альдегід
 $\text{R} = \text{алкіл чи арил (Ar)}$
(у формальдегіді $\text{R} = \text{H}$)



Кетон
 $\text{R} \text{ і } \text{R}' = \text{алкіл чи арил}$

Залежно від хімічної природи залишків вуглеводнів у молекулах альдегіди і кетони поділяють на *аліфатичні* (ациклічні, циклічні наасичені, ненасичені) та *ароматичні*. Альдегіди і кетони, молекули яких містять одну карбонільну групу, відносять до *монокарбонільних сполук*. *Діальдегіди* і *дикетони* мають дві карбонільні групи у молекулі.

Наявність карбонільної групи у складі альдегідів та кетонів зумовлює подібність більшості їх властивостей і є підставою до того, щоб ці сполуки розглядати одночасно. Проте наявність другої алкільної (арильної) групи є причиною просторових перешкод для деяких реакцій кетонів і зумовлює



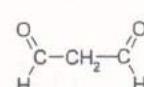
Моделі молекул ацетальдегіду CH_3CHO , ацетону CH_3COCH_3

відмінності їх властивостей порівняно з альдегідами. Альдегіди завдяки атому Гідрогену легко окиснюються під впливом окисників до карбонових кислот, в той час як таке окиснення кетонів неможливе.

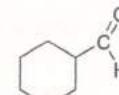
Для кетонів з розгалуженими карбоновими ланцюгами позиції замісників у назвах вказують за допомогою грецьких літер: α -, β -, γ - тощо.

Деякі карбонільні сполуки мають історичні назви. Так, диметилкетон CH_3COCH_3 відомий як ацетон.

У назві діальдегідів дві групи C=O відображають за допомогою суфіксу -діаль. Назви цикліческих альдегідів можна утворювати додаванням до назви відповідного циклічного вуглеводню суфіксу -карбальдегід (назва групи - CHO як замісника).

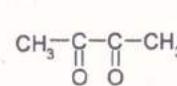


Пропандіаль



Циклогексанкарбальдегід

Дві карбонільні групи у назві дікетонів відображають за допомогою суфіксу -діон і цифрами вказують положення кожної з них. Назви цикліческих кетонів включають назву циклічного вуглеводню і суфікс -он.

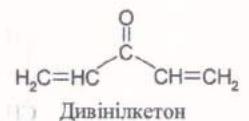


Бутан-2,3-діон

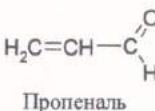


Цикlopентанон

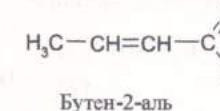
Назви ненасичених альдегідів та кетонів походять від назв відповідних вуглеводнів і включають положення (локант) ненасичених зв'язків.



Дивінілкетон



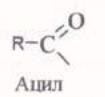
Пропеналь



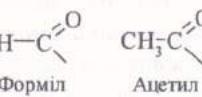
Бутен-2-аль

Для деяких сполук зберігаються історичні назви: акролейн, кротоновий альдегід.

Карбонільна група одним зв'язком може бути зв'язана з різними замісниками. Така група атомів називається ацил.



Ацил

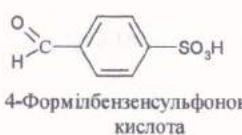


Форміл

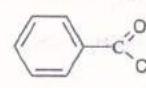


Ацетил

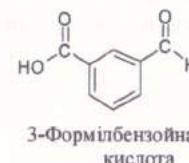
Приклади назв сполук:



4-Формілбенzenусульфонова кислота



Бензоїл хлорид



3-Формілбензойна кислота

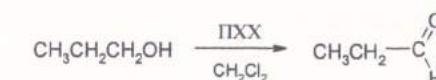
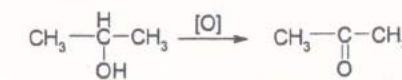
Насичені аліфатичні альдегіди і кетони

Загальна формула таких альдегідів і кетонів $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

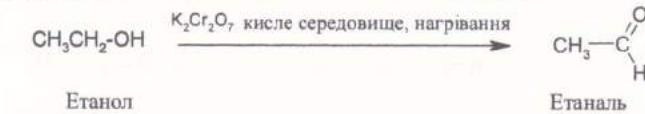
Способи одержання насичених аліфатичних альдегідів і кетонів

1. Окиснення спиртів – найбільш важливий спосіб одержання альдегідів і кетонів. В лабораторії альдегіди одержують окисненням первинних спиртів, кетони – окисненням вторинних спиртів.

Альдегіди дуже легко (легше, ніж спирти) окиснюються до карбонових кислот, тому окиснення первинних спиртів не зупиняється на стадії утворення альдегіду. Щоб одержати альдегіди окисненням первинних спиртів, використовують м'які окисники (піридин хлорохромат у дихлорометані).

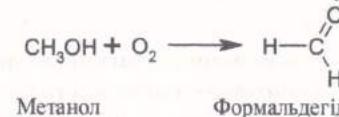
Пропанол-1
(первинний спирт) Пропаналь
(альдегід)Пропанол-2
(вторинний спирт) Пропанон
(кетон)

Використання окисників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (у водному розчині кислоти, H^+) веде до утворення карбонових кислот. При одержанні альдегідів в лабораторних умовах окисненням первинних спиртів дихроматом калію, щоб уникнути наступного окиснення альдегіду до карбонової кислоти, альдегід постійно відганяють з реакційної колби. Кетони, одержані окисненням вторинних спиртів, практично не піддаються подальшому окисненню.

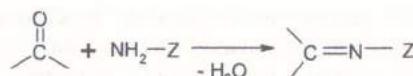


Етаналь

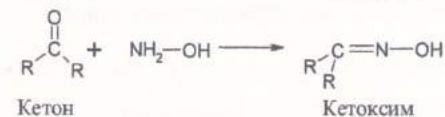
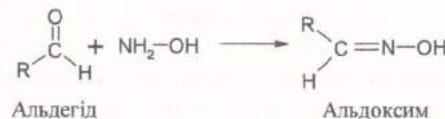
Спирти можна окиснити киснем повітря за наявності металічних катализаторів. Кatalітичне окиснення метанолу – основний промисловий спосіб добування метаналю (формальдегіду). Для цього пару спирту пропускають над нагрітим до 300°C мідним катализатором разом з повітрям.



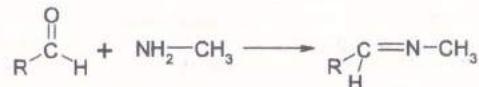
Метанол Формальдегід



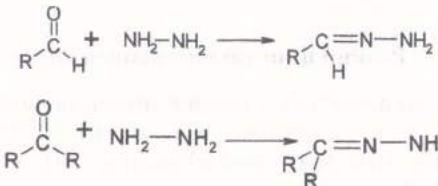
Приєднання гідроксиламіну NH_2-OH веде до утворення оксимів:



Приєднання первинних амінів NH_2-R веде до утворення гідроксиамінів:



Приєднання гідразину NH_2-NH_2 веде до утворення гідразонів:



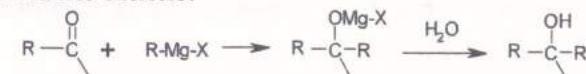
Аналогічно відбуваються реакції приєднання до альдегідів і кетонів фенілгідразину $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ та семікарбазиду $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ з утворенням похідних – фенілгідразонів та семікарбазонів.

Реакції з похідними аміаку використовують для ідентифікації альдегідів та кетонів. Похідні альдегідів і кетонів оксими, гідразони, семікарбазони – тверді кристалічні речовини з характерними температурами плавлення, за якими ідентифікують альдегіди і кетони. Особливо вигідний для цього 2,4-динітрофенілгідразин, при використанні якого утворюється осад з характерним яскравим жовтим чи оранжевим забарвленням. Ця реакція є швидким візуальним індикатором на альдегіди та кетони. Зважуванням висушеного осаду можна визначити кількість карбонільної сполуки у зразку.

Приєднання С-нуклеофілів

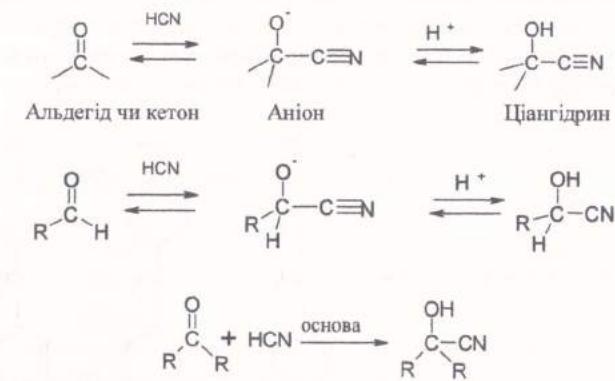
У результаті цих реакцій утворюється новий С–С зв'язок.

1. *Взаємодія альдегідів і кетонів з реактивами Гриньєра RMgHal* з утворенням спиртів розглянута в темі «Спирти». Скорочено що реакцію можна зобразити такою схемою:

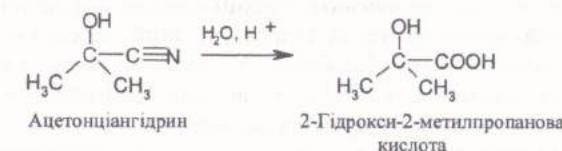


У цих реакціях з мурашиного альдегіду одержують первинні спирти, з інших альдегідів – вторинні спирти, а з кетонів – третинні спирти.

2. *Приєднання ціанідної кислоти HCN з утворенням ціангідринів* карбонільних сполук (оксинітрилів). Таку реакцію каталізують основами. Ціанід-іон CN^- атакує атом Карбону карбонільної групи з утворенням ціангідрину:



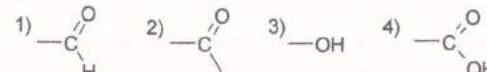
Приєднання ціановодню до карбонільних сполук з наступним гідролізом утвореного ціангідрину є вигідним методом синтезу 2-гідроксикарбонових кислот. Нітрильну групу $-\text{CN}$ ціангідрину можна гідролізувати до карбоксильної $-\text{COOH}$.



Інакше протікає реакція формальдегіду з аміаком. При цьому утворюється уротропін (гексаметилентетрамін). Уротропін – тверда речовина, вигідне джерело формальдегіду, який виділяється при дії на нього розведеної кислоти. Уротропін використовують в медицині як антисептик. Нітруванням уротропіну отримують вибухову речовину гексоген.

г) нуклеофільного заміщення.

13. Позначте функціональну групу альдегідів та кетонів:



14. Позначте сполуки, до яких відновлюються альдегіди:

- а) карбонові кислоти;
- б) первинні спирти;
- в) вторинні спирти;
- г) альдолі.

15. Напишіть реакцію утворення спирту з формальдегіду з використанням реагенту Гриньєра.

16. Позначте сполуку, яка відновлюється до вторинного спирту:

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$;
- Б. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;
- В. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}$;
- Г. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COH}$.

17. Завершіть рівняння реакцій:

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow$
- Б. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH} + 2[\text{H}] \rightarrow$
- В. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$

18. Поясніть, у чому відмінність реакцій приєднання до альдегідів і кетонів від реакцій приєднання до алкенів.

19. Карбонільні сполуки реагують зі сполуками NH_2-Z . Якими можуть бути групи Z? Напишіть формули відповідних сполук.

20. Назвіть якісні реакції, за допомогою яких альдегіди можна відрізняти від кетонів.

21. Напишіть реакцію «срібного дзеркала» і назвіть реагент, який слід використати у цій реакції.

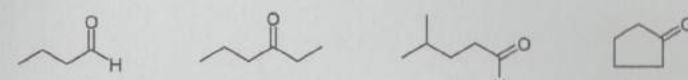
22. Які властивості виявляють альдегіди по відношенню до реагентів, що містять йони Cu^{2+} , Ag^+ ?

23. Напишіть формули аліфатичних та ароматичних альдегідів (по 2–3 приклади) і назвіть їх.

24. Напишіть формули ароматичних та аліфатично-ароматичних кетонів (по 2–3 приклади) і назвіть їх.

25. Напишіть реакцію окиснення метанолу і назвіть продукт. Опишіть його властивості.

26. Напишіть повні структурні формули карбонільних сполук і назвіть їх за номенклатурою IUPAC:



27. Напишіть рівняння відповідних реакцій:

- А. Етилен \rightarrow оцтова кислота \rightarrow оцтовий альдегід;
- Б. Ацетон \rightarrow пропанол-2 \rightarrow кальцій ацетат.

Список літератури

1. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія – К.: Вища школа, 1992. – 504 с.
2. Іващенко О.Д., Нікозять Ю.Б., Дмитренко В.І., Кудрик М.А., Стебліна К.П. Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів // Навчальний посібник. – К.: Знання, 2011. – 607 с.
3. Кононський О.І. Органічна хімія. Практикум: Навч. посіб. – К.: Вища школа, 2002. – 247 с.
4. Кононський О.І. Органічна хімія. Підручник – К.: Дакор, 2003. – 568 с.
5. Коритко О.О., Обушак М.Д., Мідяний С.В., Мотько Н.Р. Посібник з органічної хімії – Львів, 2005. – 214 с.
6. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2001. – 863 с.
7. Обушак М.Д., Біла Є.Є. Органічна хімія. Частина 2. Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2015. – 255 с.
8. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии. – Л.: Химия, 1989. – 784 с.
9. Carey F.A. Organic Chemistry, 4th edition. 2000. – 1108 p.