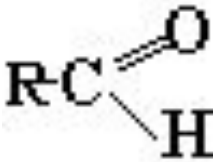
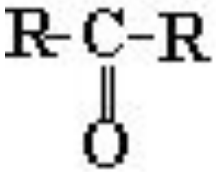
КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ - АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

Альдегідами і кетонами називають похідні вуглеводнів, у яких при одному атомі Кабону два атоми водню заміщено Оксигеном.

Сполуки, в яких на Оксиген заміщено Гідрогени при первинному атомі Карбону, називаються ***альдегідами***:



Якщо ж два атоми Гідрогени заміщено Оксиген при вторинному атомі Карбону, то такі оксосполуки називаються ***кетонами***:



У цьому випадку групу C=O називають ***кетогрупою***.

НАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

- За номенклатурою IUPAC альдегіди називають за назвою відповідного вуглеводню з додаванням закінчення -*аль*. *Кетони* - з додаванням закінчення -*он*. Нумерація ланцюга в молекулах альдегідів починається з атома С оксогрупи, а у кетонів - з того кінця ланцюга, до якого ближче розташована карбонільна група, при цьому положення оксогрупи вказують локантом.
- За радикало-функціональною номенклатурою кетони називають, вказуючи за алфавітним порядком вуглеводневі залишки, що зв'язані з карбонільною групою з додаванням суфіксу -*кетон*. Тривіальні назви альдегідів походять, як правило, від назв кислот, в які вони перетворюються при окисненні, з додаванням у кінці слова *"альдегід"*.

Назви альдегідів і кетонів

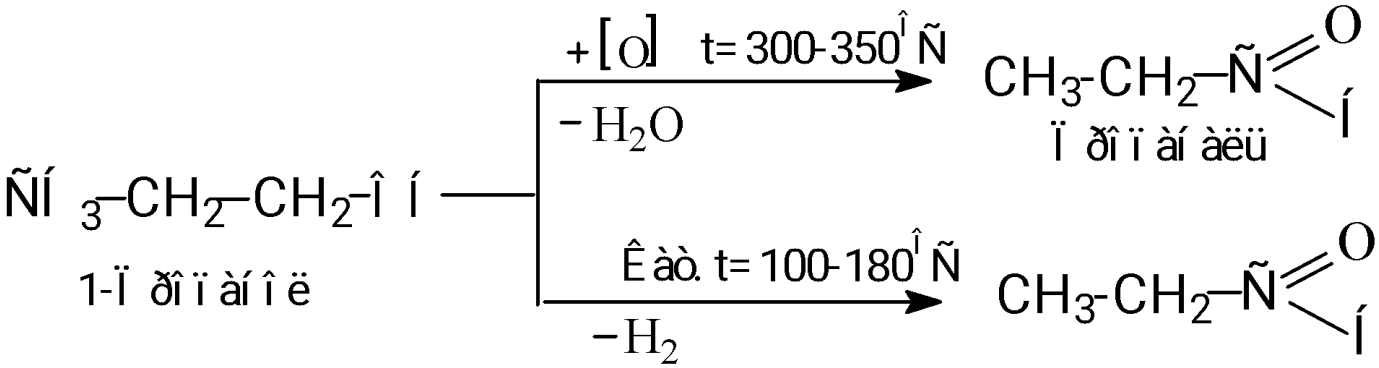
Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
Альдегіди		
$H-C(=O)-H$	Метаналь	(Мурашиний альдегід, формальдегід)
$CH_3-C(=O)-H$	Етаналь	(Оцтовий альдегід, ацетальдегід)
$CH_3-CH_2-C(=O)-H$	Пропаналь	(Пропіоновий або пропіонатний альдегід)
$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-H$	Бутаналь	(Масляний або бутиратний альдегід)
$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-H$	2-Метилпропаналь	(Ізомасляний або ізобутиратний альдегід)
Кетони		
$CH_3-C(=O)-CH_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$	Бутанон	Етилметилкетон
$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$	2-Пентанон	Метилпропілкетон
$CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$	3-Метил-2-бутанон	Ізопропілметилкетон

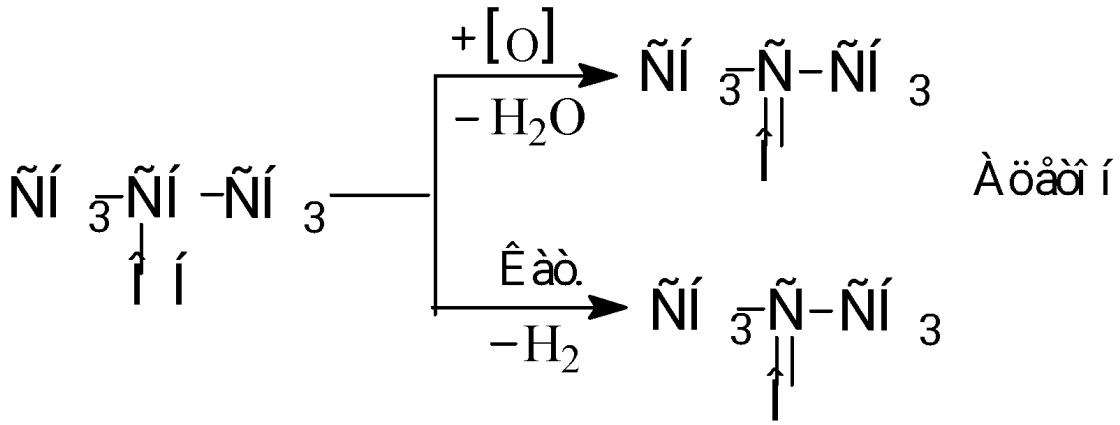
СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- **1. Окиснення**

1.1. Окиснення або каталітичне дегідрування спиртів

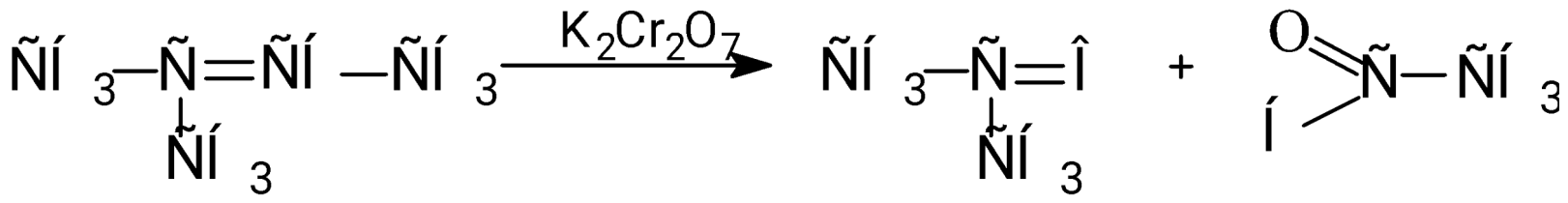
Як окиснювач найчастіше використовується кисень повітря у присутності **Cu**. При цьому з первинних спиртів отримують альдегіди, а з вторинних – кетони:





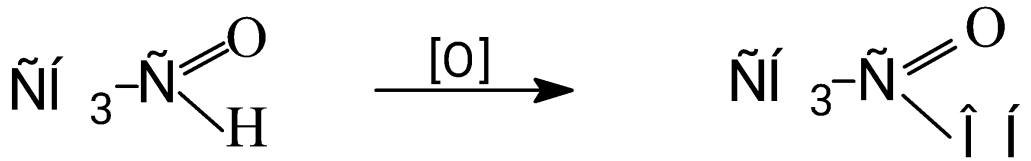
1.2. Окиснення алкенів за С=С зв'язком

Під дією сильних окиснювачів (CrO_3, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$) відбувається розрив подвійного зв’язку алкану з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот



2-Метилбутен-2 Ацетон (кетон) Оцтовий альдегід

Утворені альдегіди за умов реакції окиснюються до відповідних карбонових кислот



1.3. Окиснення алканів

Важливою промисловою реакцією є каталітичне окиснення метану до формальдегіду:

$$ÑÍ_4 + Î_2 \xrightarrow[t^{Î}]{Êàò.} ÑÍ_2Î + Í_2Î$$

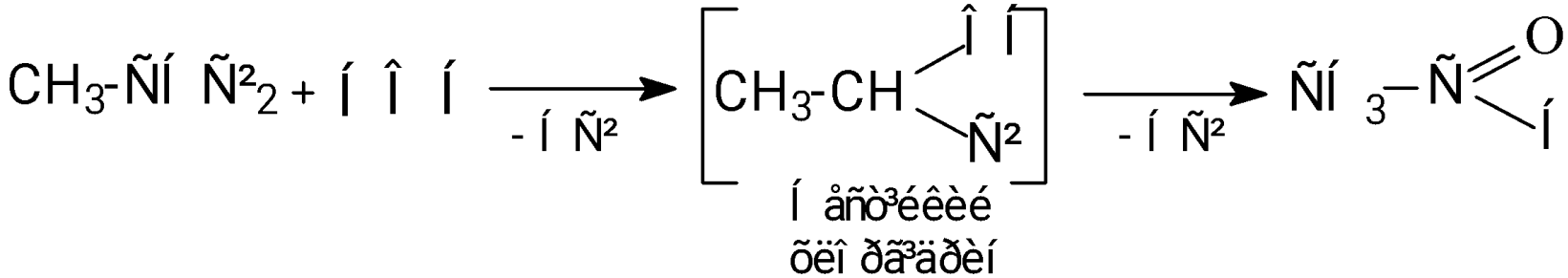
2. **Реакція оксосинтезу (гідроформілювання алкенів), О.Роєлен, 1938 р.**

Алкени в присутності кобальтового каталізатора під тиском взаємодіють з синтез-газом з утворенням альдегідів:

$$R–CÍ=CH_2 + ÑÎ + Í_2 \xrightarrow[Ð,\ Ñî(ÑÎ)_5]{100\text{-}150^{Î}Ñ} R–ÑÍ_2–ÑÍ_2–Ñ\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= Î \\ \diagdown Í \end{matrix}$$

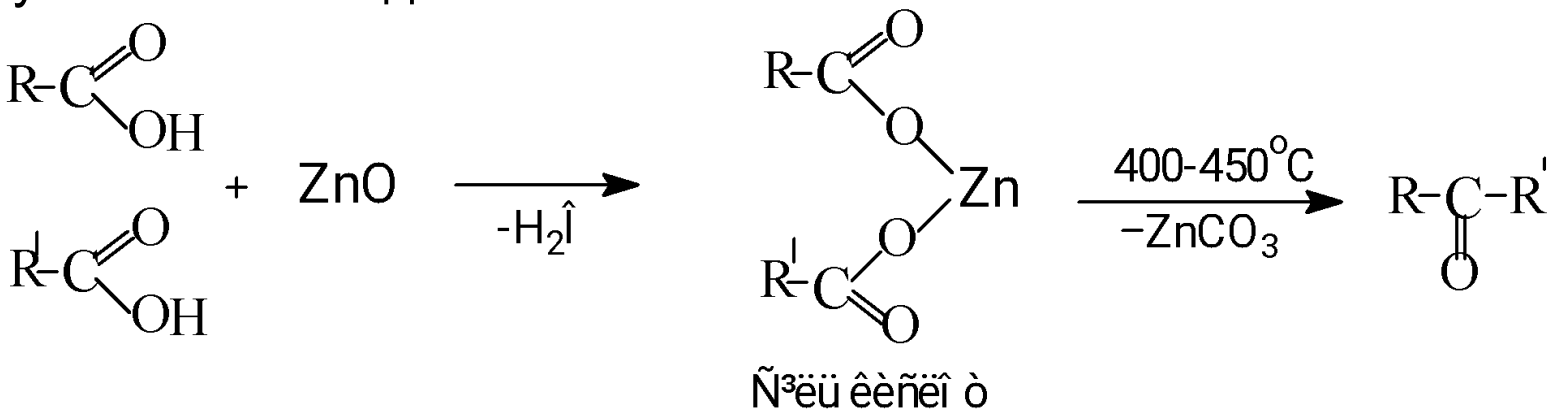
3. Гідроліз гемінальних дигалогенопохідних

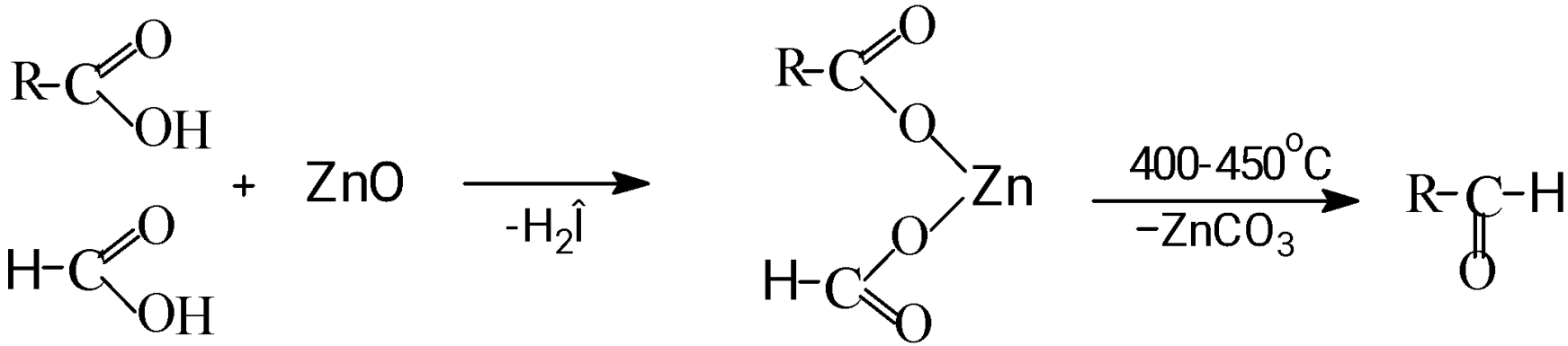
У випадку перебування галогенів на кінці ланцюга (при первинному атомі вуглецю) утворюються альдегіди, а в середині (при вторинному) - кетони:



4. Піроліз солей карбонових кислот

При пропусканні суміші карбонових кислот над каталізатором (MgO, ZnO тощо) утворюються солі кислот, які при підвищених температурах розпадаються. Кислоти можуть бути однакові або різні. Якщо одна з кислот мурашина - утворюються альдегіди. В усіх інших випадках - кетони:





- **5. Гідратація ацетилену та його гомологів**

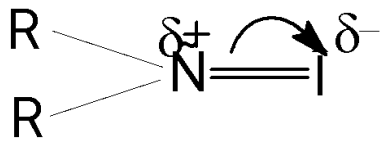
  За реакцією Кучерова з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, з усіх інших алкінів – кетони.

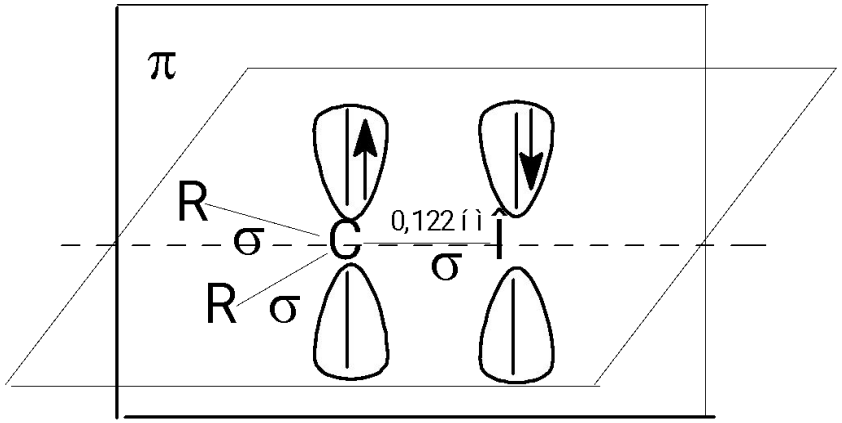
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Насичені альдегіди та кетони - це безбарвні рідини. Метаналь - газ з різким запахом. Їх температури кипіння нижчі, ніж у спиртів, тому що для альдегідів і кетонів утворення водневого зв'язку не характерне. Кетони киплять при вищій температурі, ніж альдегіди.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Хімічні властивості альдегідів і кетонів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної групи. Атоми вуглецю та кисню мають різну електронегативність, тому зв'язок C=O сильно полярний. Завдяки цьому атоми вуглецю і кисню в карбонільній групі набувають значних ефективних зарядів.
- Крім того, карбонільна група здатна ще більше поляризуватись під впливом зовнішніх факторів.





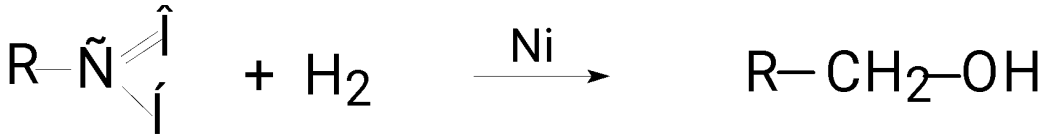
- Завдяки високій полярності, і поляризовності реакційна здатність карбонільної групи значно вища, ніж C=C-зв'язку.

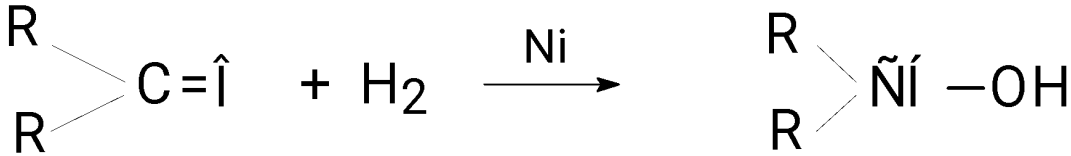
- Атом Карбону карбонільної групи виявляє електрофільні властивості, а Оксиген - нуклеофільні. Завдяки цьому, атом Карбону карбонільної групи здатний реагувати з нуклеофільними реагентами, а атом Оксигену з електрофільними.
- Головними типами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є:
- 1) реакції приєднання за карбонільною групою;
- 2) реакції заміщення;
- 3) реакції окиснення;
- 4) реакції полімеризації та поліконденсації.

Реакції приєднання за подвійним зв'язком карбонільної групи

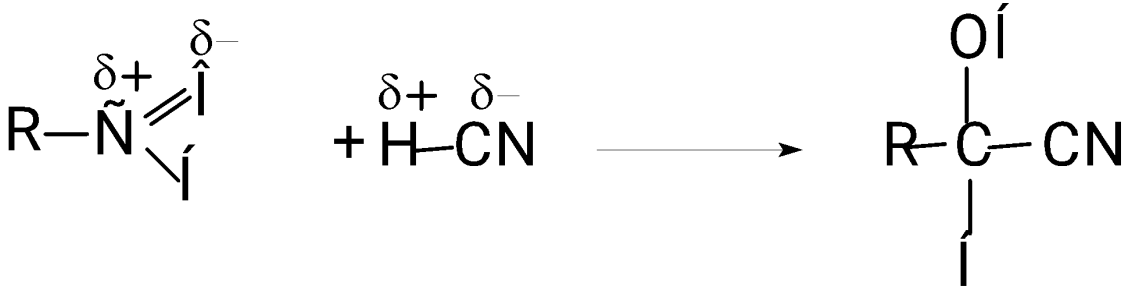
- **1. Приєднання водню (гідрування)**

  При гідруванні альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони вторинні:

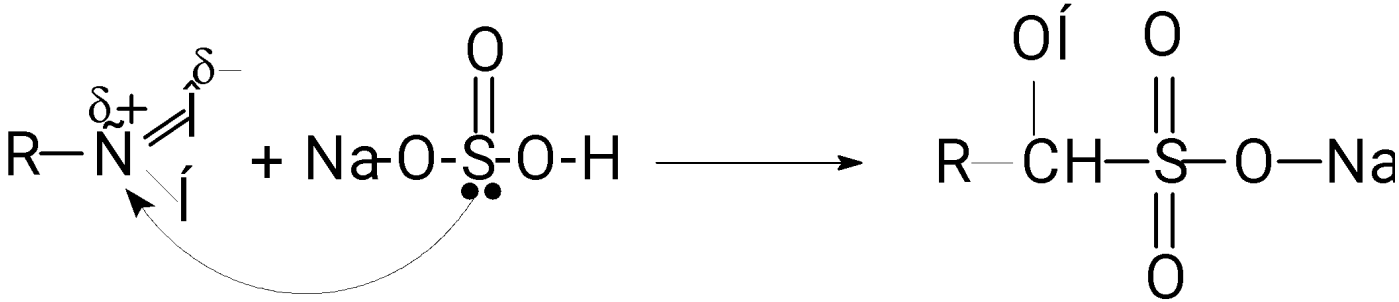




- **2. Реакції нуклеофільного приєднання (A_N)**
- ***2.1. Приєднання цианідної кислоти (HCN)***

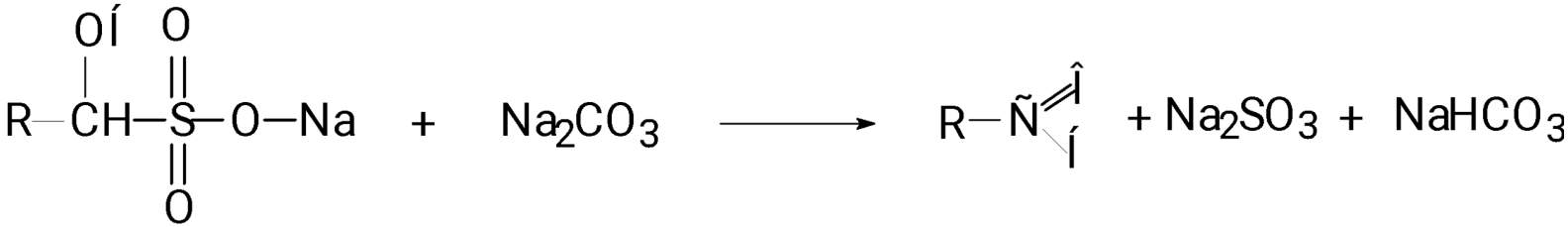


2.2. Приєднання натрій гідросульфіту $NaHSO_3$



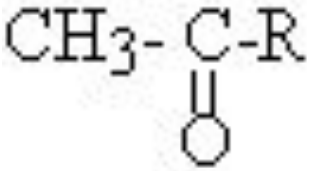
Гідросульфітне похідне альдегіду

Гідросульфітні похідні - це кристалічні речовини. Завдяки легкості їх кристалізації ця реакція застосовується для виділення альдегідів і кетонів. У слаболужному середовищі реакція протікає у зворотньому напрямі:

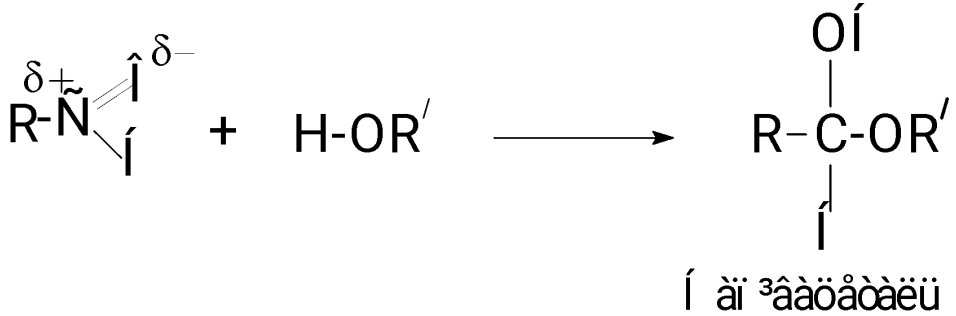


З кетонів з гідросульфітом натрію реагують тільки **метилкетони** .

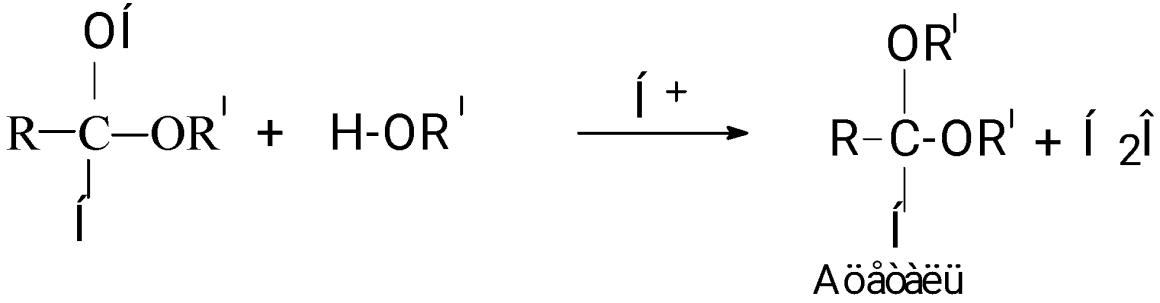
Протіканню реакції з іншими кетонами заважає так званий стеричний фактор.



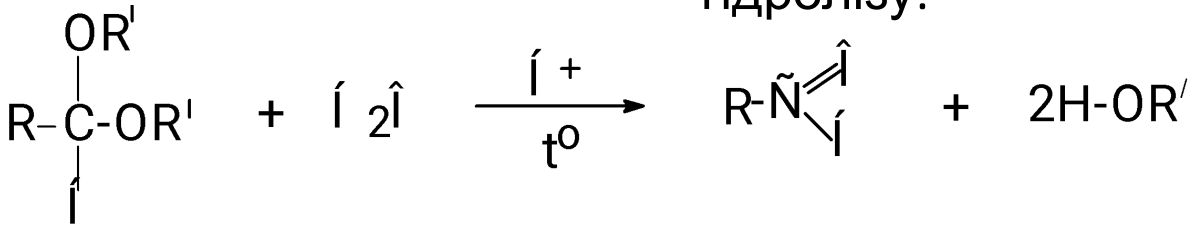
- ***2.3. Приєднання спиртів***



Напівацеталь в кислому середовищі може взаємодіяти ще з однією молекулою спирту з утворенням ацеталю.

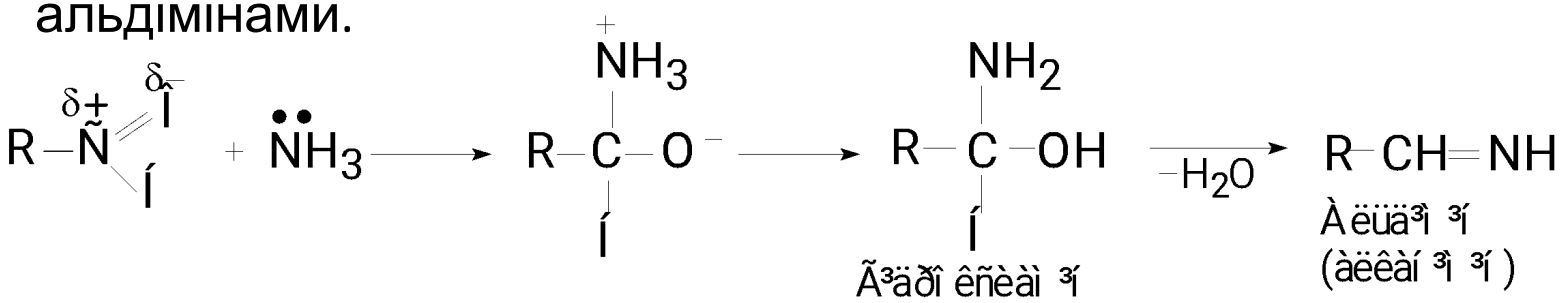


Ацеталі при нагріванні з розведеними кислотами піддаються гідролізу:



- ***2.5. Приєднання аміаку***

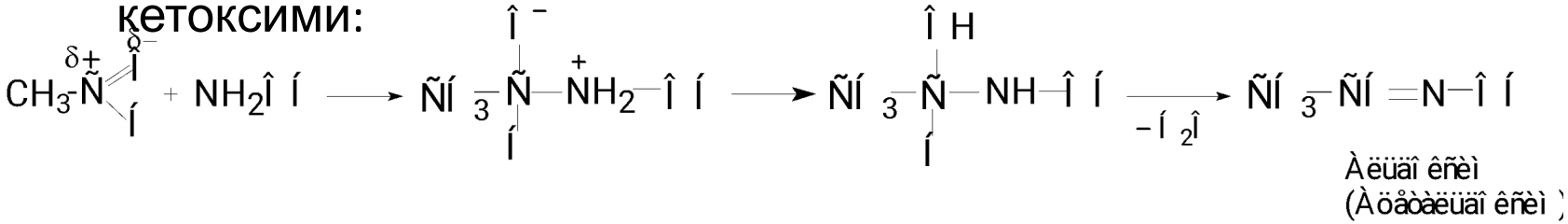
  Альдегіди приєднують аміак з утворенням гідроксиамінів. Дана реакція практично завжди закінчується відщепленням води і утворенням зв'язку C=N. Одержані сполуки називають альдімінами.

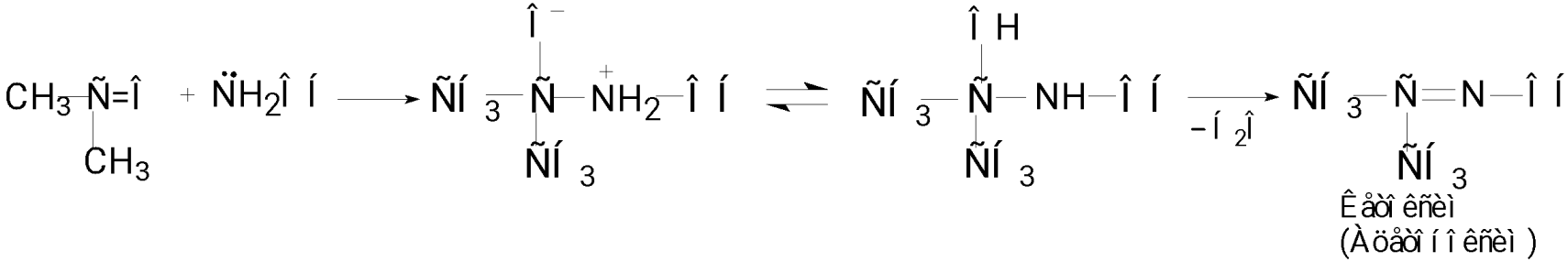


Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше.

2.6. Взаємодія з гідроксиламіном (NH_2OH)

Дана реакція застосовується для кількісного визначення альдегідів і кетонів. При цьому утворюються альдоксими і кетоксими:

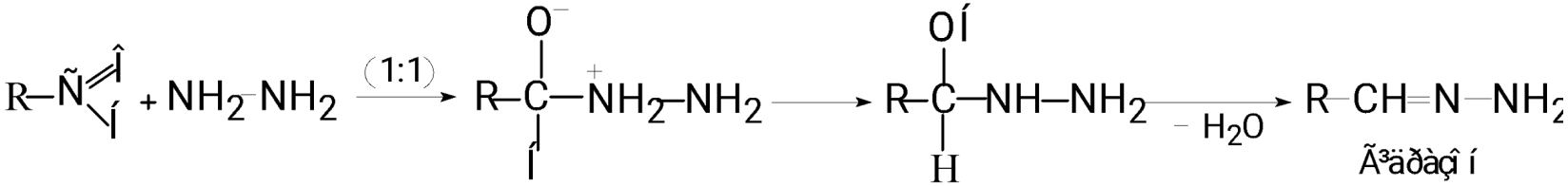




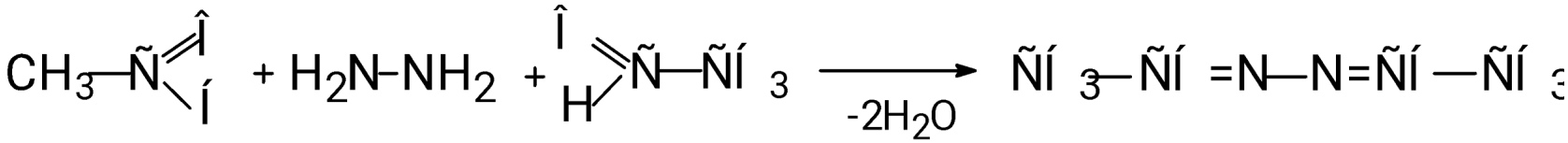
2.7. Приєднання гідразину та його похідних

Гідразин, аналогічно до аміаку і гідроксиламіну, приєднується до електрофільного атома вуглецю карбонільної групи з наступним відщепленням води.

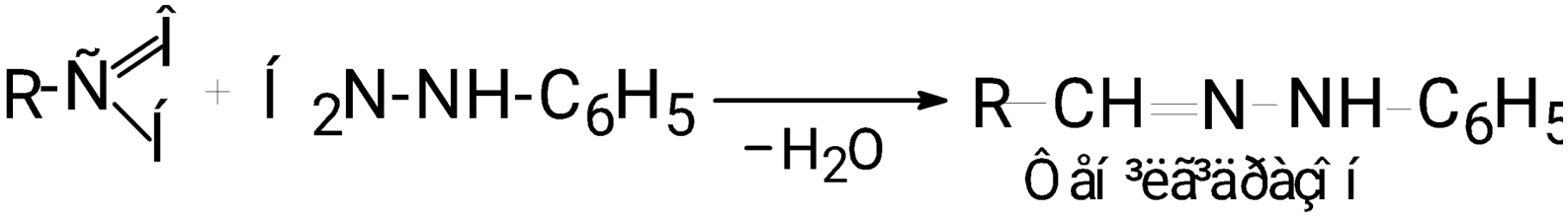
При співвідношенні 1:1 утворюються гідразони:



При співвідношенні карбонільна сполука гідразин - 2:1 утворюються ***азини*** **(**альдазини і кетазини):

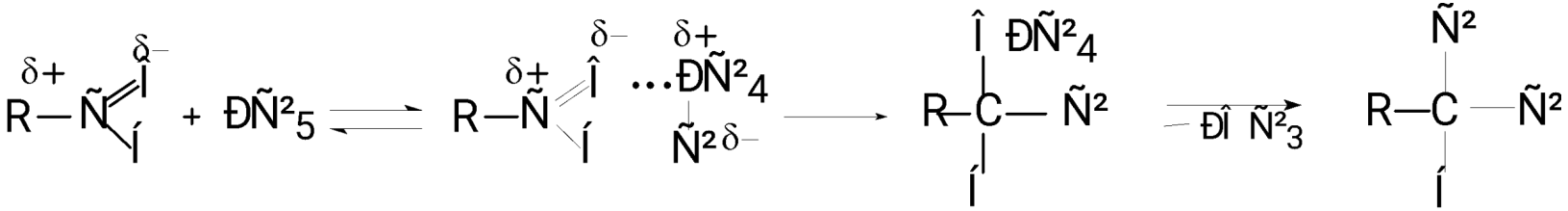


Аналогічно протікають реакції з фенілгідразином NH_2-NH-C_6H_5. При цьому утворюються фенілгідразони:



- ***2.9. Взаємодіяз галоген-нуклеофілами (PCl_5, PCl_3)***

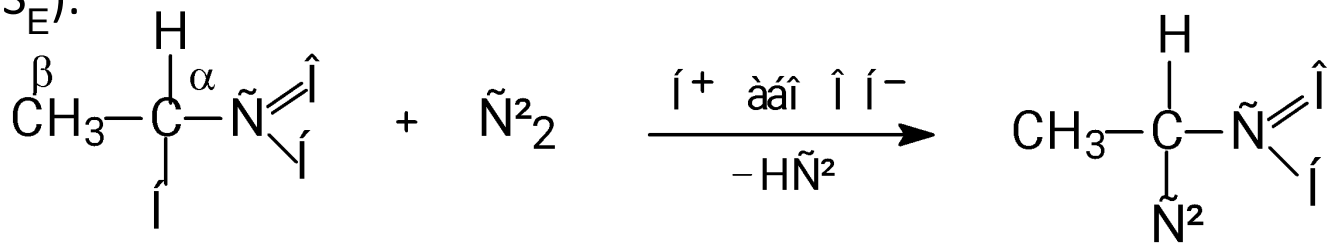
  При взаємодії з PCl_5, який є сильним електрофілом, спочатку відбувається активація карбонільної сполуки, а потім реакція з галогенід-йоном. Цю реакцію використовують для одержання гемінальних дихлоралканів:



Реакції заміщення (S)

- Атоми гідрогену біля α-вуглецевого атому характеризуються підвищеною рухливістю і можуть легко обмінюватися на інші атоми чи функціональні групи.

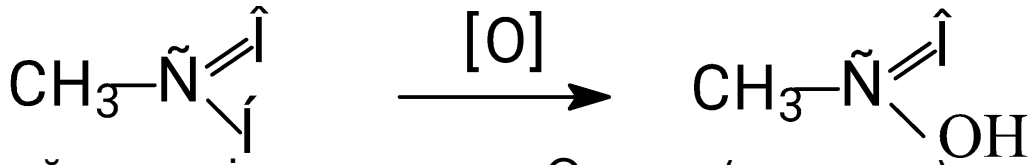
  Ці реакції протікають за механізмом електрофільного заміщення (S_E):



2-Хлоропропаналь

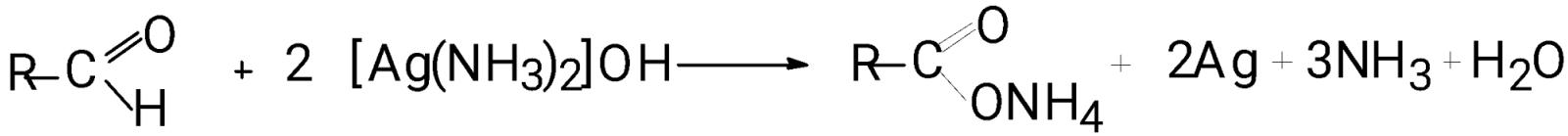
Реакції окиснення

- При окисненні альдегідів утворюються відповідні кислоти:



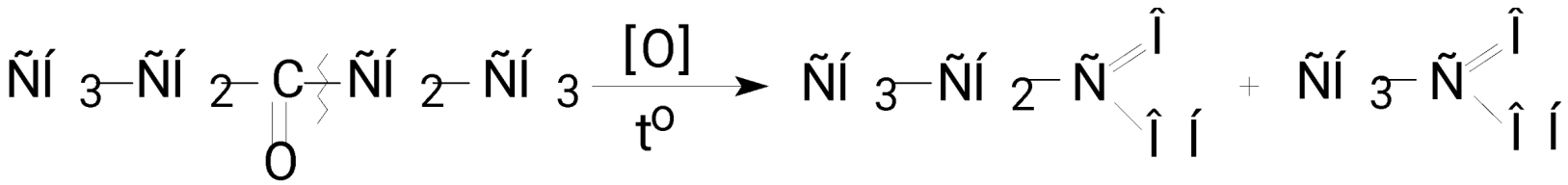
Оцтовий альдегід Оцтова (ацетатна) кислота

- Окиснення аміачним розчином оксиду срібла (реактивом Толенса) називається "реакцією срібного дзеркала" і може служити якісною реакцією на альдегідну групу:



- Кетони в “реакцію срібного дзеркала” не вступають.

Окиснення кетонів відбувається складніше і протікає лише в жорстких умовах. При їх окисненні спостерігається розрив вуглецевого ланцюга:



Суміш карбонових кислот

Реакції полімеризації і конденсації

- Реакції полімеризації характерні тільки для альдегідів.

1. Полімеризація формальдегіду

У присутності певних каталізаторів формальдегід здатний до полімеризації за рахунок розкриття π-зв'язку карбонільної групи (аналогічно до полімеризації алкенів):

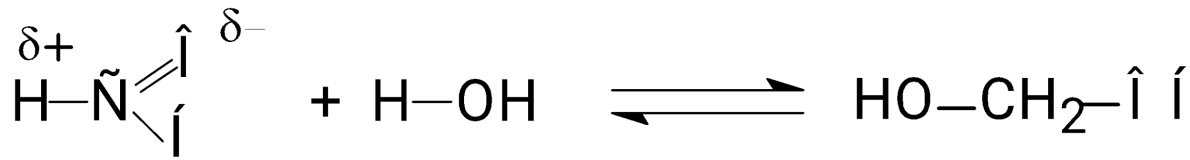
$$n\,H_2CO \xrightarrow[(\text{òî ëóºí , ãåêñàí})]{Fe(CO)_5} H\text{—}(\text{—}CH_2\text{—}O\text{—})_n\text{—}H,$$

Ñóõèé ãàç

При цьому утворюється лінійний високомолекулярний поліформальдегід, який застосовується для виробництва синтетичного волокна.

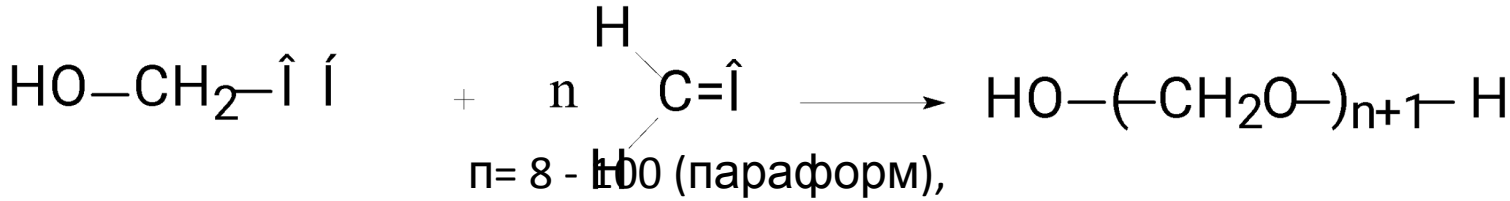
У випадку протікання ступінчастої полімеризації у водних розчинах, в залежності від умов, утворюється α-поліоксиметилен або параформальдегід (параформ):

•



(40%-ний водний розчин формальдегіду (формалін)

Метиленгліколь



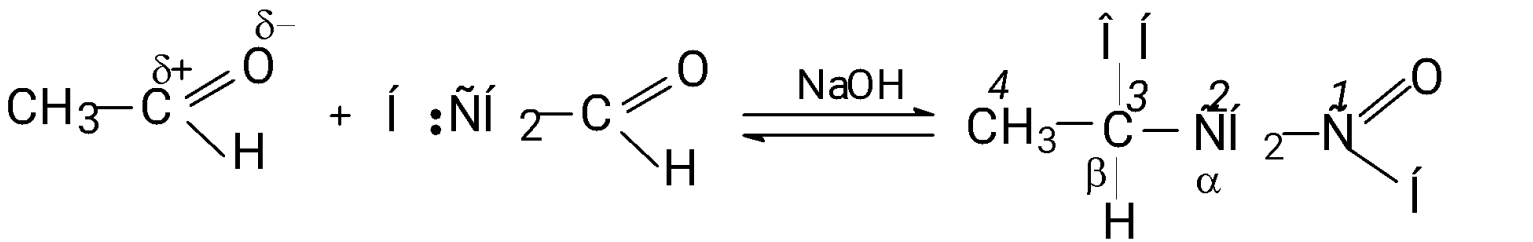
п= 8 - 100 (параформ),

1000>n>100 (α-поліоксиметилен)

2. Реакції конденсації (димеризації)

- Особливу групу реакцій альдегідів і кетонів складають реакції конденсації, зумовлені рухливістю атомів водню в α-положенні відносно карбонільної групи.
- ***2.1. Альдольна конденсація або альдольне приєднання*** (О.П. Бородін, Ж.Вюрц, 1872)

  У цю реакцію вступають альдегіди, які в α-положенні до C=O групи мають

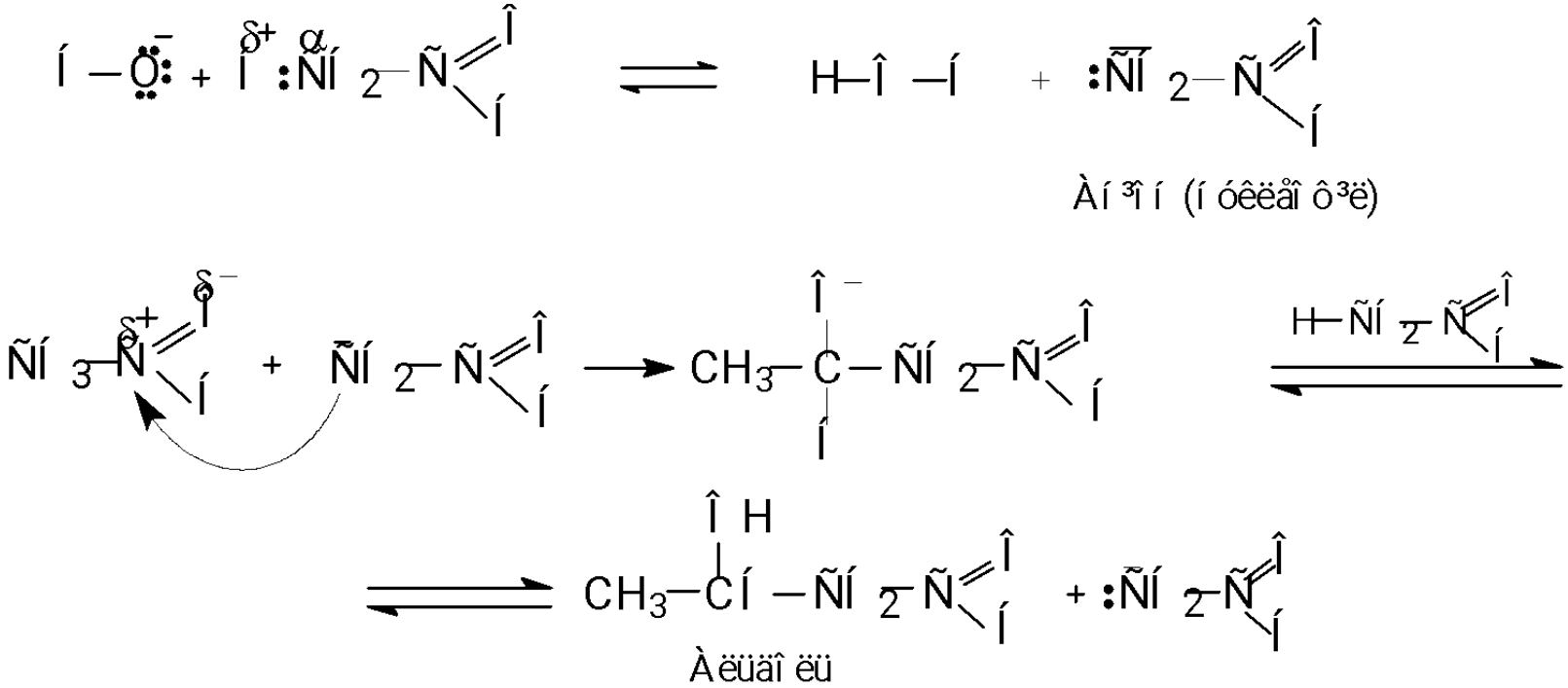


3-Ã³äðî êñèáóòàí àëü

(β– ã³äðî êñèì àñëÿí èé àëüäåã³ä

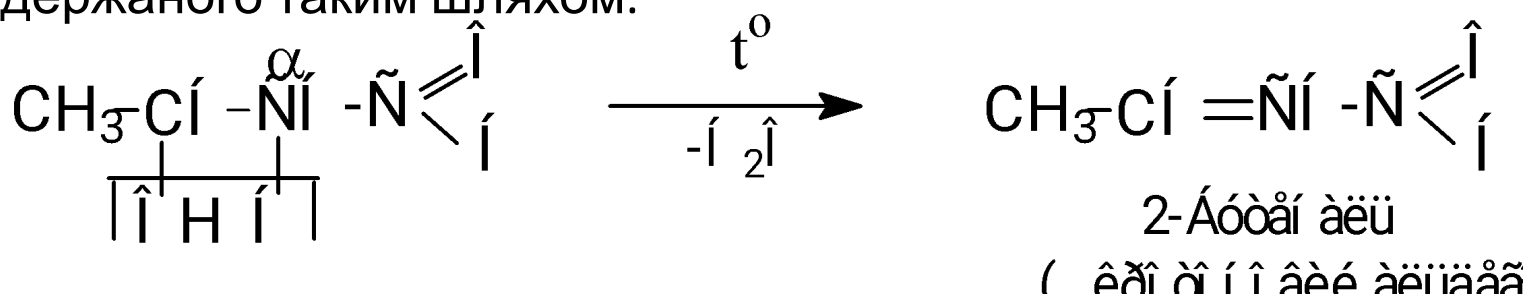
Продукт реакції містить спиртову і альдегідну функціональні групи. Такі сполуки називаються *альдолями.*

Механізм альдольної конденсації. Під впливом карбонільної групи атом водню, що зв’язаний з α-вуглецевим атомом, протонізується і набуває здатності в присутності основ легко відщеплюватися у вигляді протона:



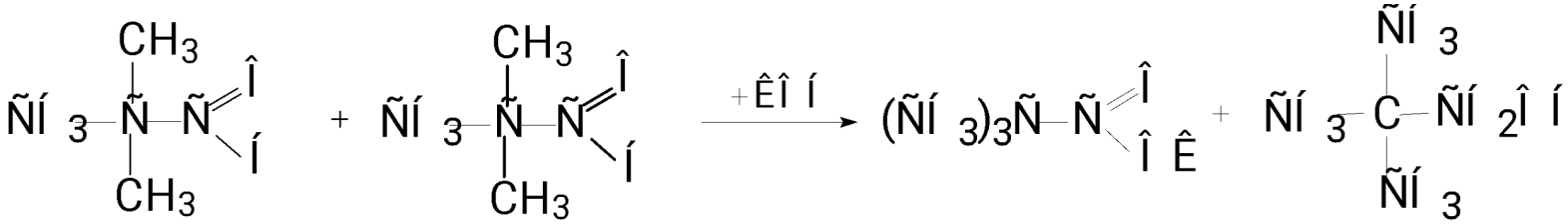
2.2. Кротонова конденсація

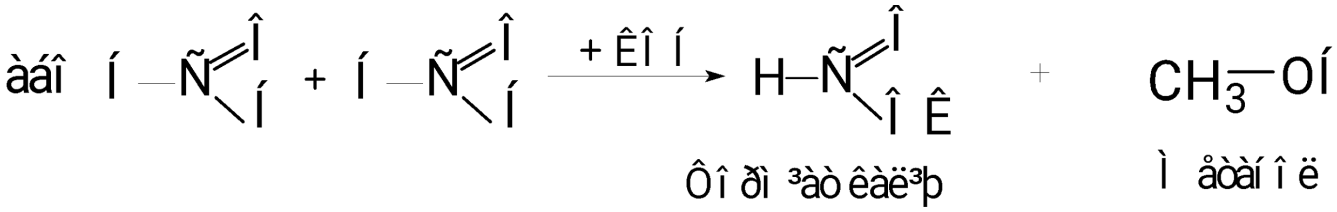
Якщо утворений в результаті альдольної конденсації альдоль містить в α-положенні атоми водню, то при нагрівання він може відщеплювати воду з утворенням ненасиченого альдегіду.Таке продовження реакції альдольної конденсації називається кротоновою конденсацією, за назвою альдегіду, вперше одержаного таким шляхом.



2.3. Реакція диспропорціювання (Канніццаро 1853)

(формальдегід і альдегіди) при α –вуглецевому атомі, які в α-положенні до групи не мають атомів водню (четвертинний атом вуглецю), вступають в реакцію диспропорціювання (окиснення-відновлення). Одна молекула альдегіду відновлюється і перетворюється на спирт, а друга окиснюється і перетворюється на карбонову кислоту.

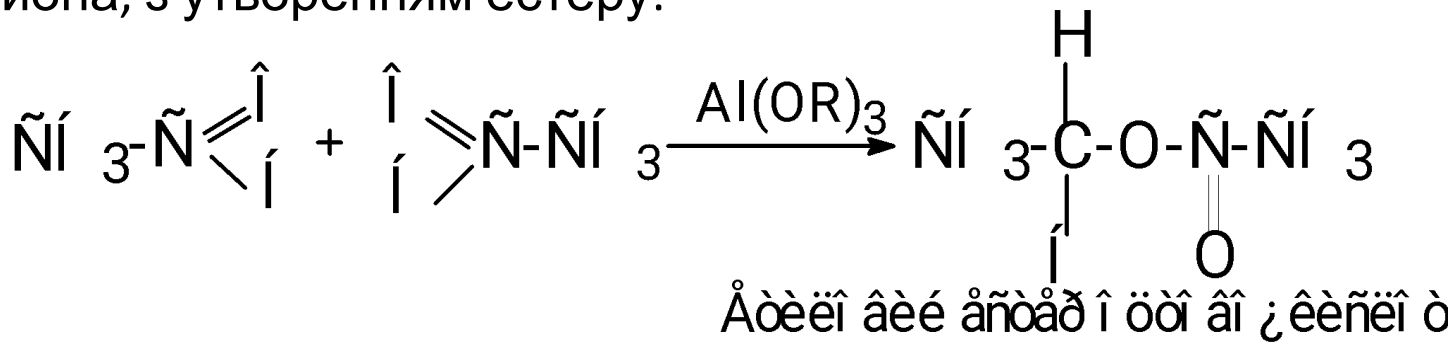




Отже, в лужному середовищі альдегіди, що містять хоча б один атом водню при α-вуглецевому атомі вступають в альдольну конденсацію. Якщо цих атомів водню є хоча б два, то альдольна конденсація супроводжується кротоновою. А якщо у молекулі альдегіду нема жодного атома водню при α-вуглецевому атомі, то такі альдегіди вступають у реакцію Канніццаро.

2.4. Естерна конденсація (В.Є.Тищенко, 1906)

- У присутності алкоголяту алюмінію відбувається диспропорціювання альдегідів, тобто одна молекула альдегіду відновлюється, а друга окиснюється за рахунок переносу гідрид-йона, з утворенням естеру:



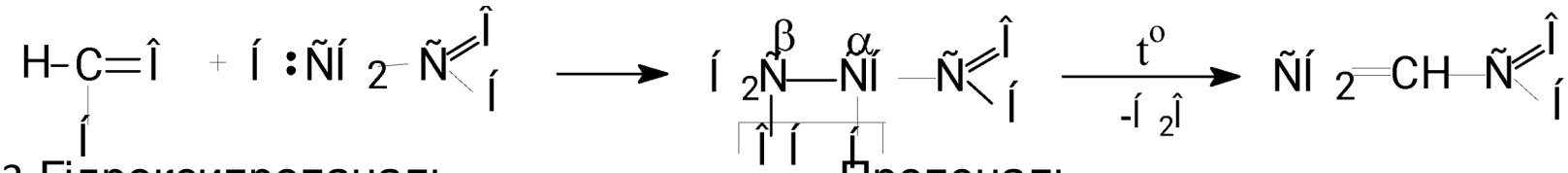
НЕНАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

- Ненасиченими альдегідами і кетонами називаються сполуки, які містять в молекулі карбонільну групу і кратні зв'язки C=C або C≡C.

Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
$CH_2{=}CH{-}C{<}^{O}_{H}$	2-Пропеналь	(Акролеїн)
$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{<}^{O}_{H}$	2-Бутеналь	(Кротоновий альдегід)
$CH{\equiv}C{-}C{<}^{O}_{H}$	Пропіналь	(Пропаргіловий альдегід)
$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2$	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

3-Гідроксипропаналь (акролеїн) Пропеналь

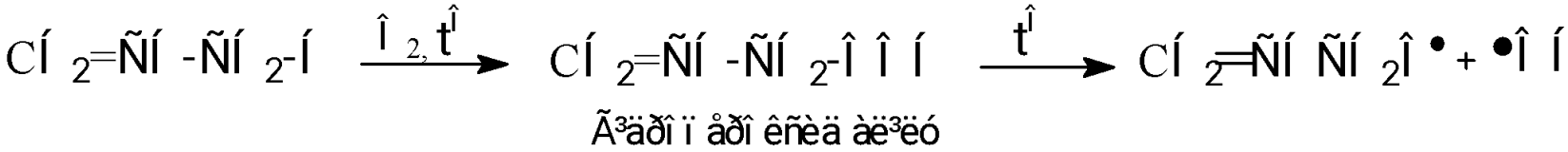
Акролеїн (2-пропеналь) одержують кротоновою конденсацією суміші метаналу та етеналу через стадію альдолю:



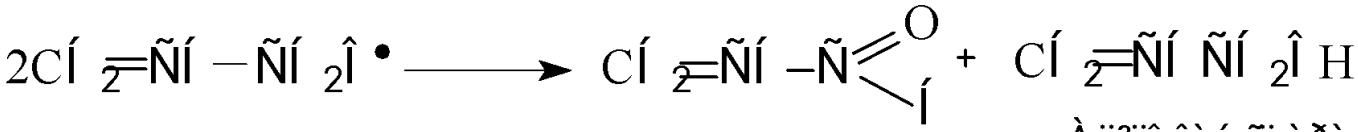
3-Гідроксипропаналь Пропеналь

(акролеїн)

Крім того його отримують окисненням пропену молекулярним киснем без каталізатора. При цьому утворюється гідропероксид, який далі розпадається на спирт та альдегід:



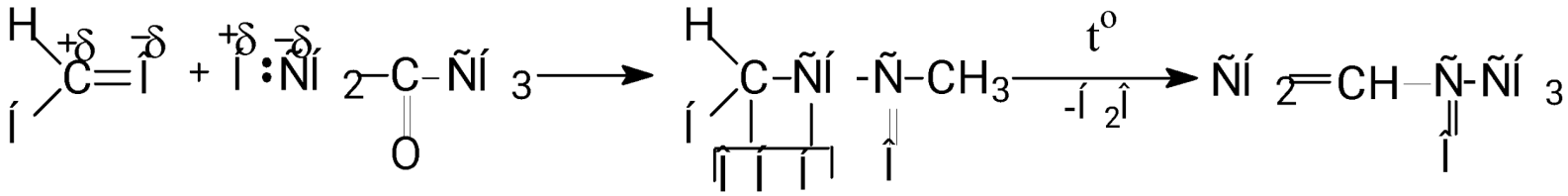
Ã³äðî ï åðî êñèä àë³ëó



Àêðî ëåé Àë³ëî âèé ñï èðò

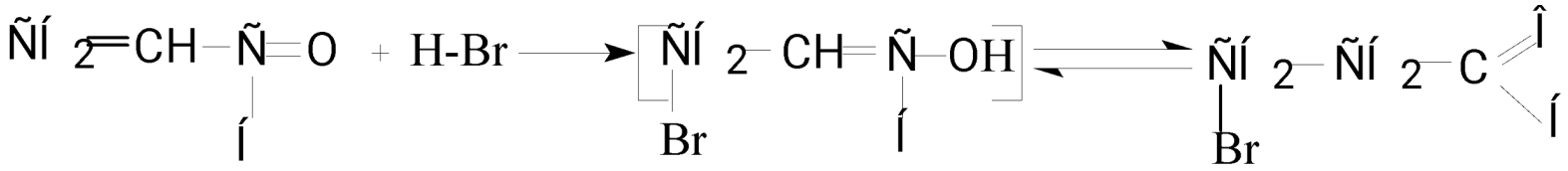
Кротоновий альдегід (2-бутеналь). Кротоновий альдегід отримують реакцією кротонової конденсації оцтового альдегіду.

Вінілметилкетон (3-бутен-2-он) - кротоновою конденсацією формальдегіду з ацетоном через альдоль:

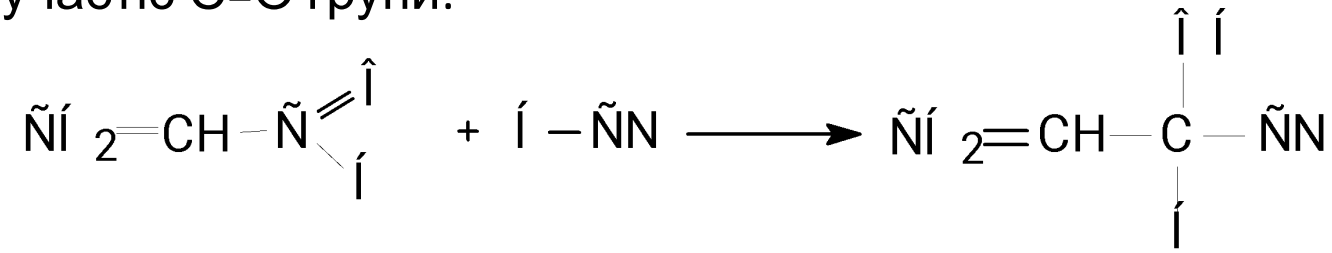


Хімічні властивості

- Хімічні властивості ненасичених альдегідів і кетонів залежать від взаємного розташування і впливу один на одного карбонільної групи і кратних зв'язків. У випадку спряження зв'язків C=C і C=O їм притаманні специфічні властивості. Так, за рахунок значних (-I) і (-M)-ефектів, що проявляє карбонільна група, подвійний C=C-зв'язок сильно поляризується. Тому, приєднання галогеноводнів відбувається проти правила Марковнікова:



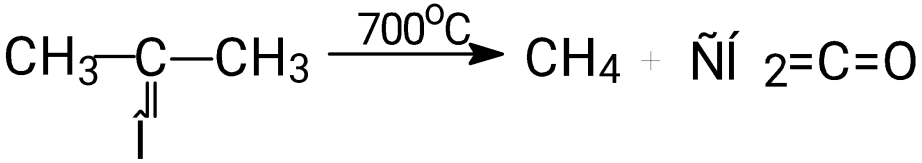
- Приєднання HCN (цианідної кислоти) відбувається тільки за участю C=O групи:



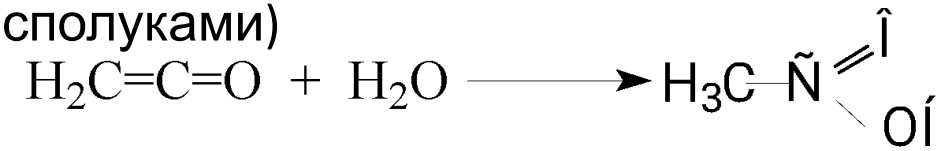
Кетени

- Кетенами називаються сполуки з системою кумульованих зв'язків, подібних до алкадієнів типу алену.

  Кетен ($H_2C = C = O$) отримують піролізом ацетону:



  Кетени характеризуються значним позитивним зарядом на карбонільному атомі вуглецю, що перебуває в sp-гібридному стані. Тому вони проявляють високу реакційну здатність і реагують з водою, спиртами, кислотами (нуклеофільними сполуками)



Î öòî âà êèñëî òà

Î öòî âèé àí ãäðèä

$H_2C{=}C{=}O$ + Ñ$_2$Í $_5$Î Í → H_3C–Ñ(=Î)–Î–Ñ$_2$Í $_5$

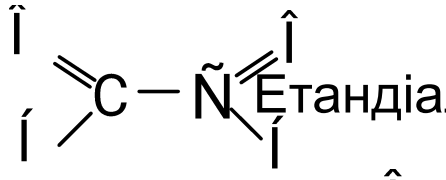
Åòèëàöåòàò

$H_2C{=}C{=}O$ + Í –Ñ² → H_3C–Ñ(=Î)–Ñ²

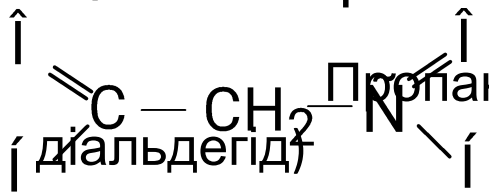
Õëî ðàí ã³äðè ä
î öòî âî ¿èñëî òè

ДИКАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

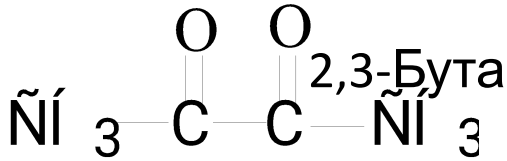
- Сполуки, що містять дві карбонільні групи називаються ***діальдегідами і дикетонами***.



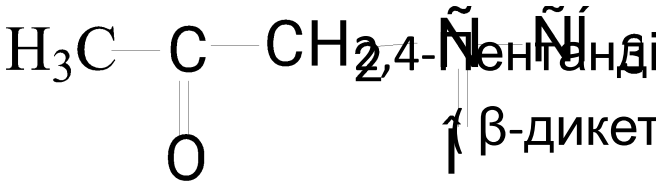
Етандіаль, гліоксаль (α-діальдегід)



Пропандіаль, малоновий альдегід (β-діальдегід)

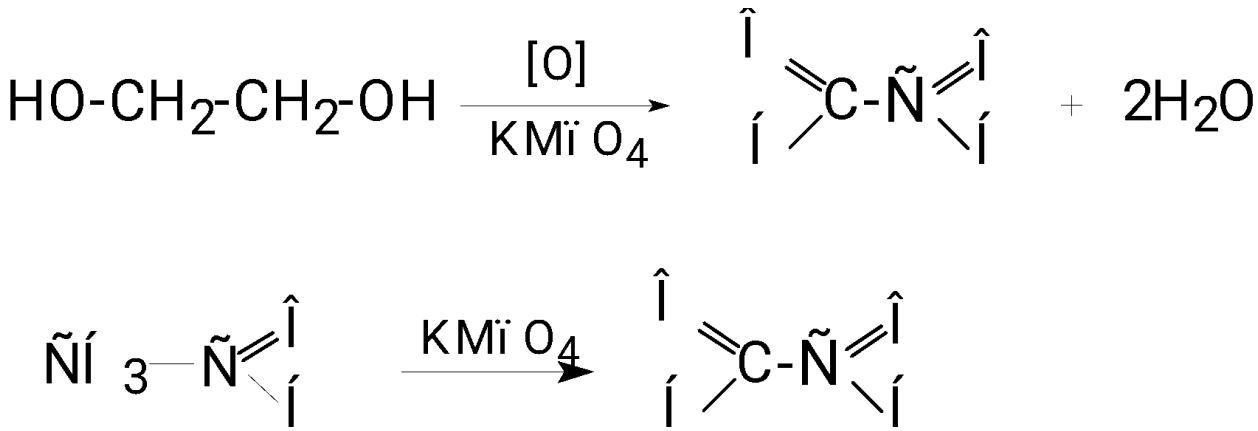


2,3-Бутандіон, діацетил (α-дикетон)

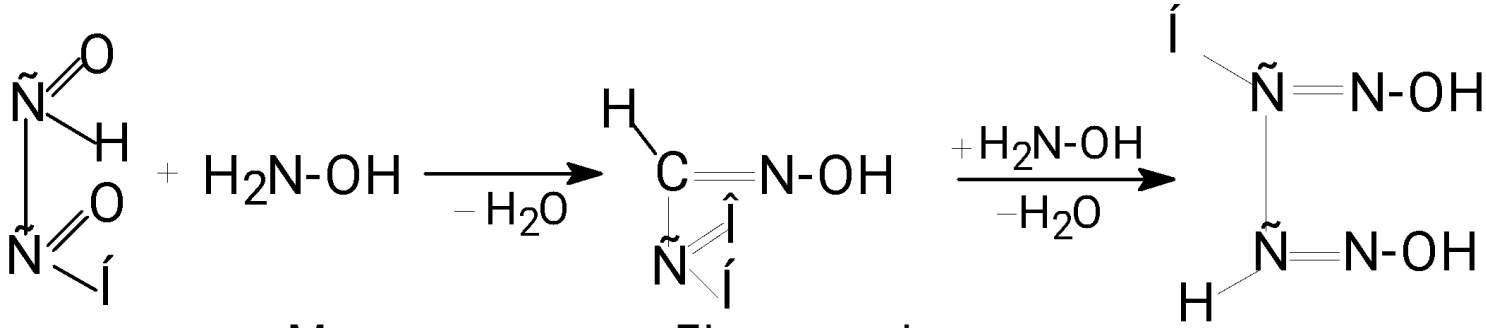


2,4-Пентандіон, ацетилацетон (β-дикетон)

Гліоксаль одержують м'яким окисненням етиленгліколю або оцтового альдегіду:



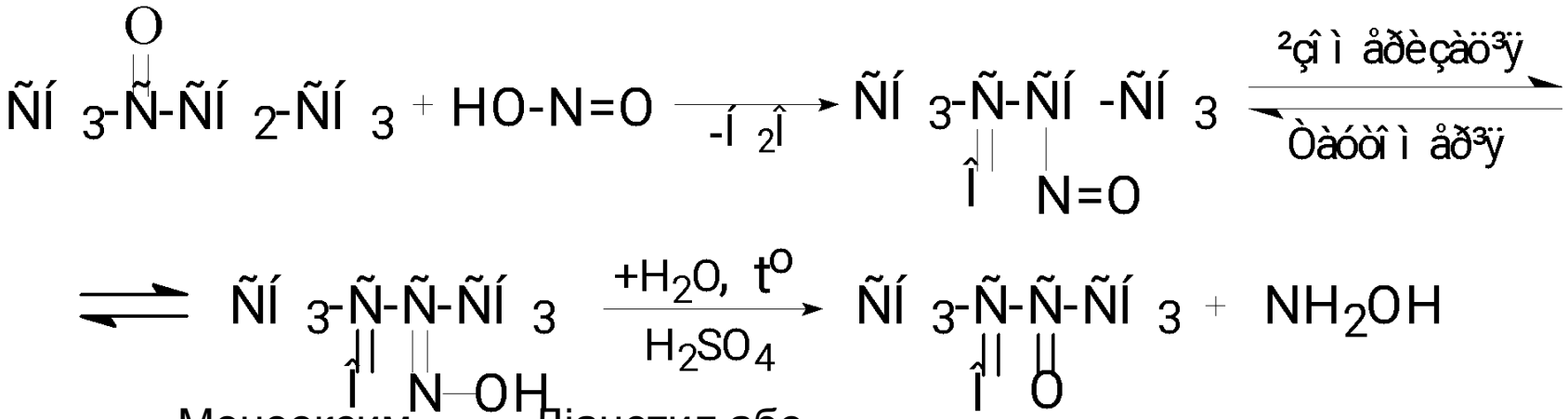
- Гліоксаль виявляє всі властивості альдегідів:



Монооксим гліоксалю

Діоксим гліоксалю (гліоксим)

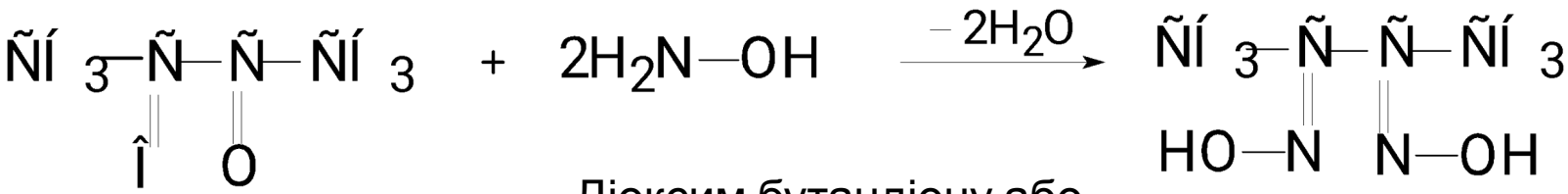
Діацетил одержують з метилетилкетону:



Монооксим дикетону

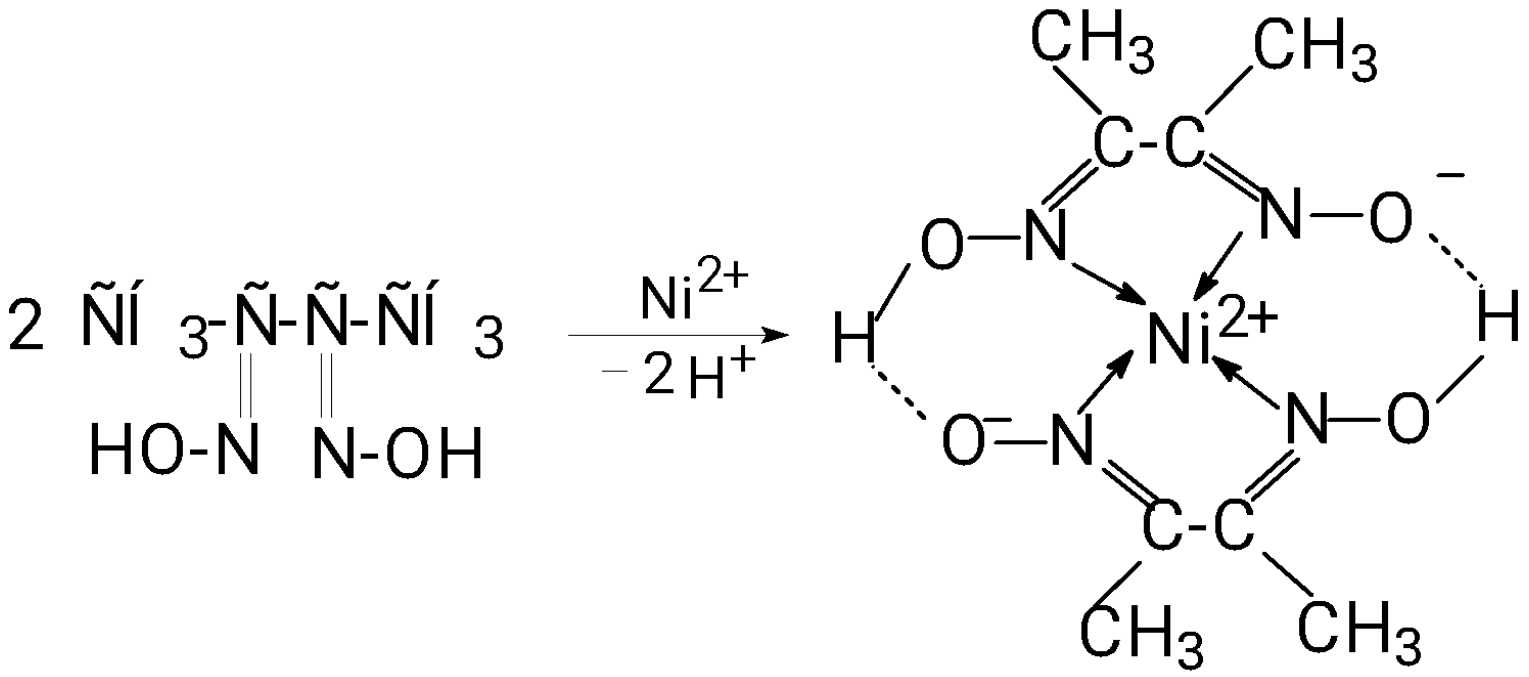
Діацетил або бутандіон

α-Дикетони маіють підвищену реакційну здатність, вони легко утворюють діоксими:



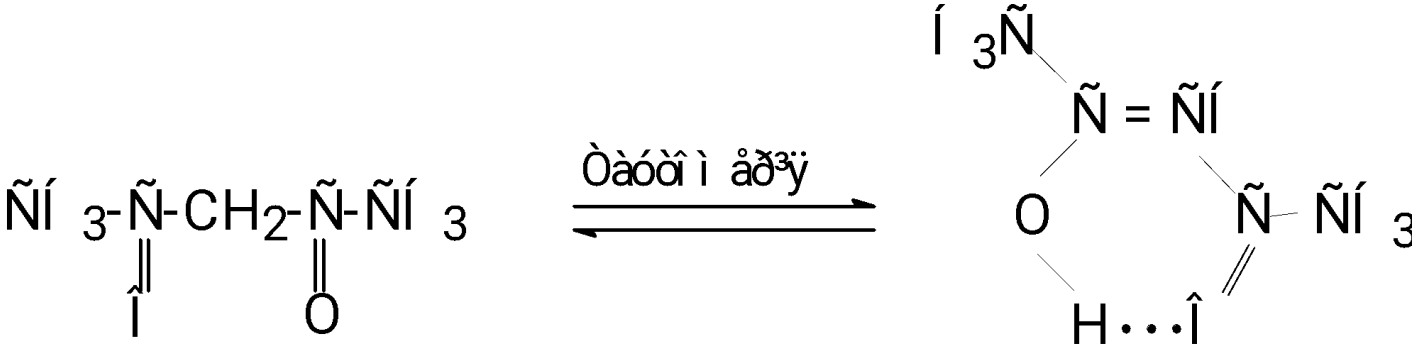
Діоксим бутандіону або диметилгліоксим (реактив Чугаєва)

Диметилгліоксим застосовується як реактив на іони Ni^{2+} з якими він утворює комплексну сполуку хелат - яскраво-червоного кольору:



`*Ацетилацетон*

- Ацетилацетон є прикладом сполуки, що утворює доволі стабільну енольну форму, тому він схильний до кето-енольної таутомерії:



Кетонна форма 15% Енольна форма 85%