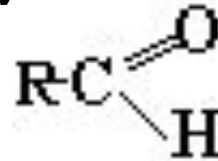


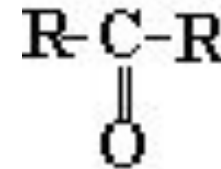
# КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ - АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

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

Сполуки, в яких на кисень заміщено водні при первинному атомі вуглецю, називаються **альдегідами**:



Якщо ж два атоми водню заміщено киснем при вторинному атомі вуглецю, 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 вуглеводня з додаванням закінчення *-аль*. *Кетони* - з додаванням закінчення *-он*. Нумерація ланцюга в молекулах альдегідів починається з вуглецевого атома 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

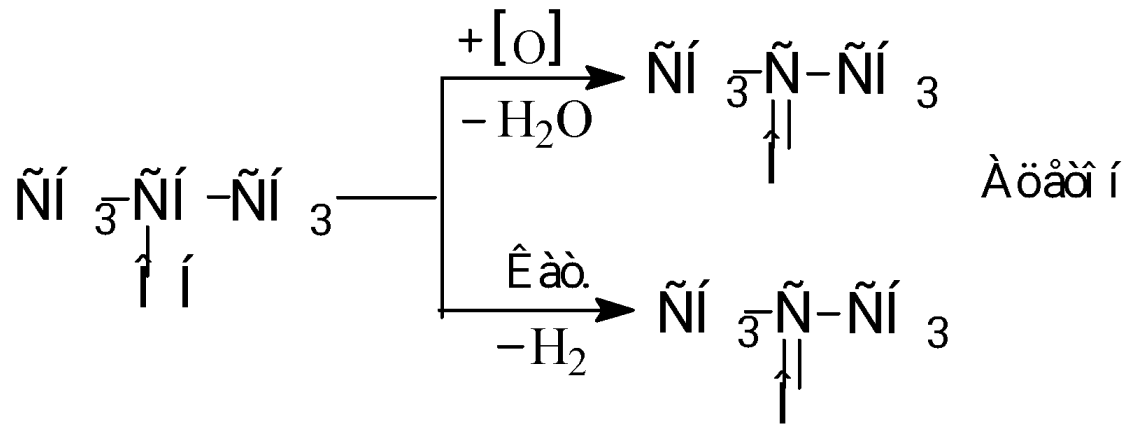
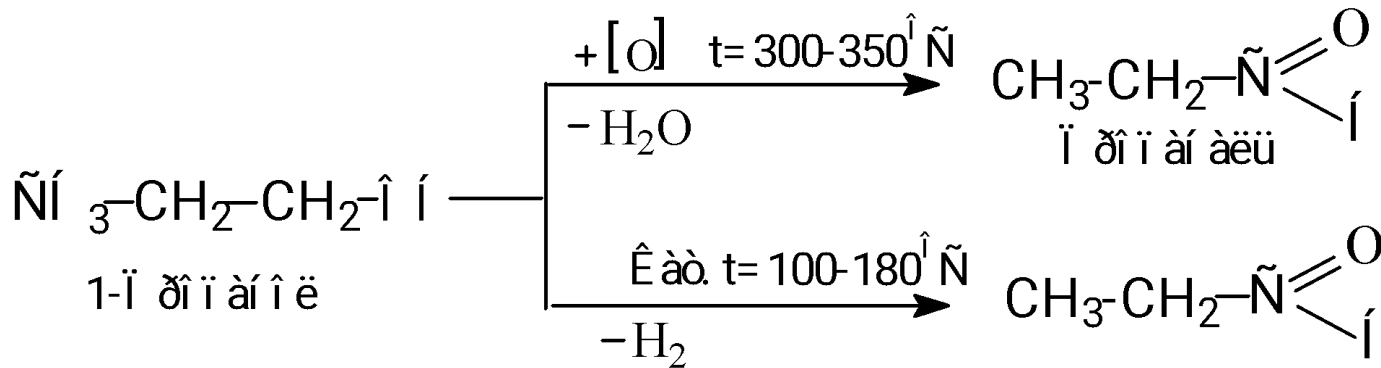
Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
<b>Альдегіди</b>		
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}-\text{H}$	Метаналь	(Мурашиний альдегід, формальдегід)
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Етаналь	(Оцтовий альдегід, ацетальдегід)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Пропаналь	(Пропіоновий або пропіонатний альдегід)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Бутаналь	(Масляний або бутиратний альдегід)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	2-Метилпропаналь	(Ізомасляний або ізобутиратний альдегід)
<b>Кетони</b>		
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Пропанон	Диметилкетон (ацетон)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Бутанон	Етилметилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-Пентанон	Метилпропілкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	3-Метил-2-бутанон	Ізопропілметилкетон

# СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ

- 1. Окиснення

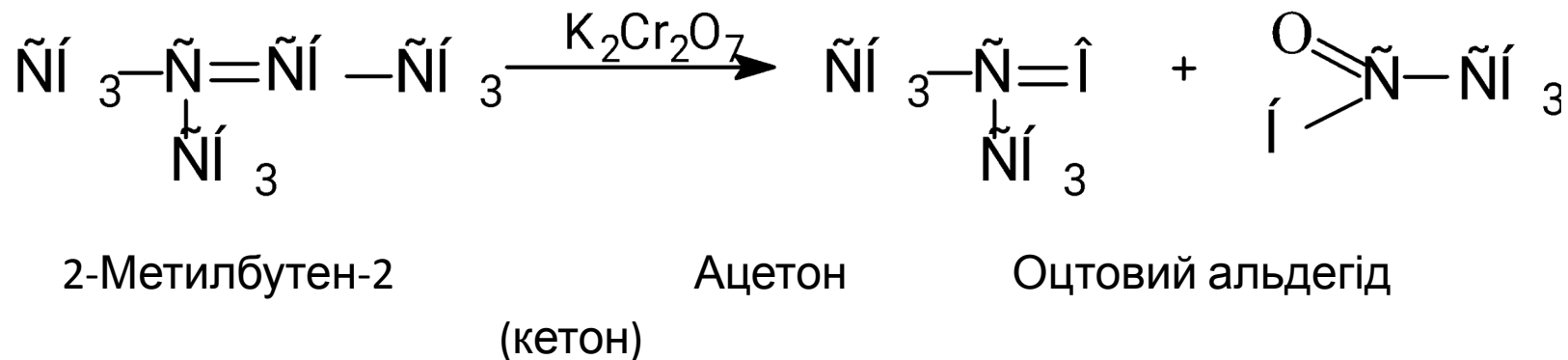
## 1.1. Окиснення або каталітичне дегідрування спиртів

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

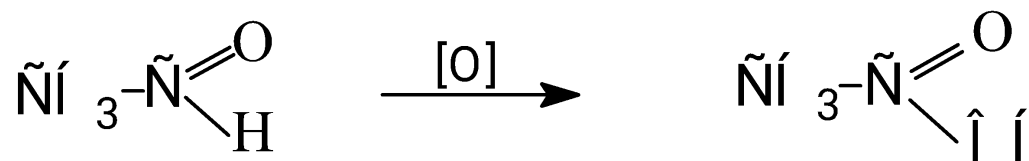


## 1.2. Окиснення алкенів по C=C зв'язках

Під дією сильних окиснювачів ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) відбувається розрив подвійного зв'язку алкану з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот

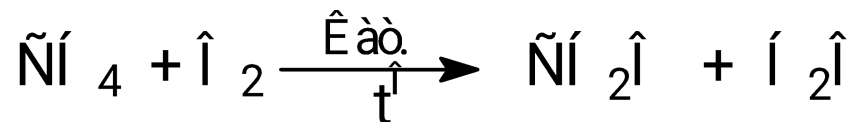


Утворені альдегіди за умов реакції окиснюються до відповідних карбонових кислот



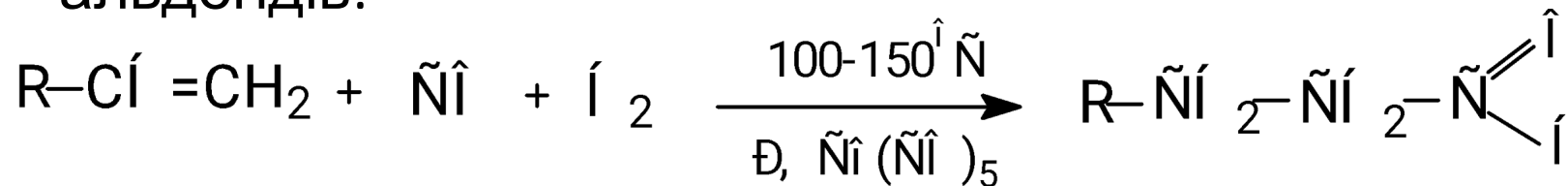
### 1.3. Окиснення алканів

Важливою промисловою реакцією є каталітичне окиснення метану до формальдегіду:



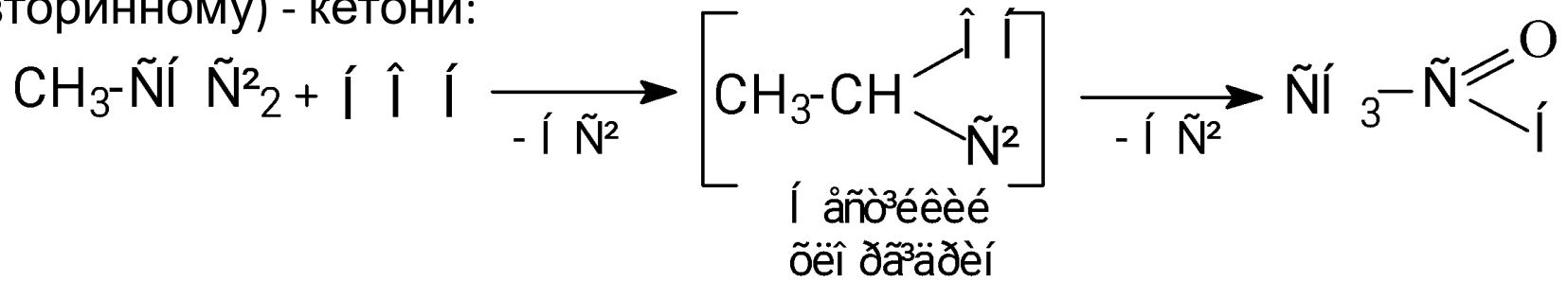
### 2. Реакція оксосинтезу (гідроформілювання алкенів), О.Роєлен, 1938 р.

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



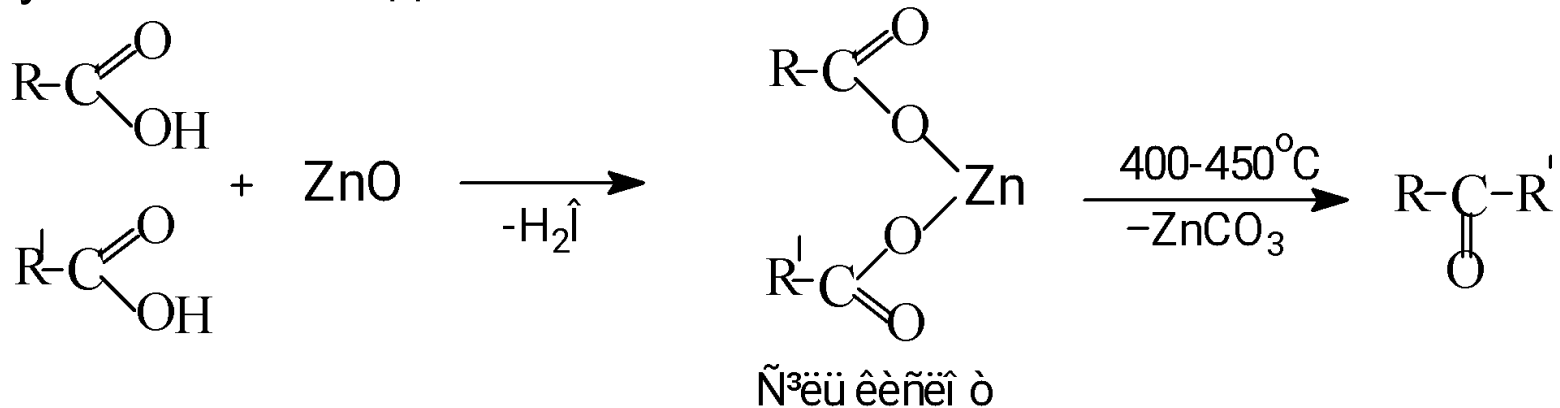
### 3. Гідроліз гемінальних дигалогенопохідних

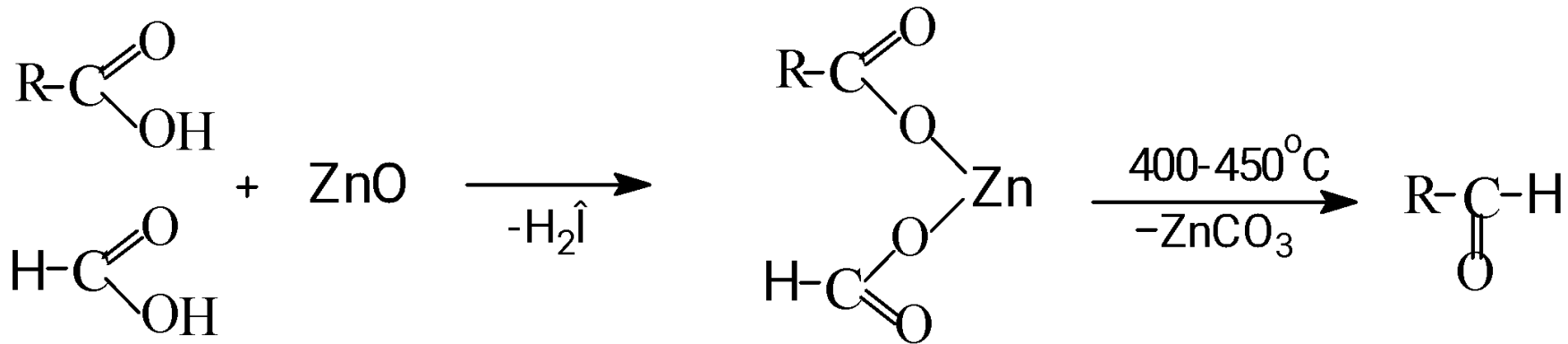
У випадку перебування галогенів на кінці ланцюга (при первинному атомі вуглецю) утворюються альдегіди, а в середині (при вторинному) - кетони:



### 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.

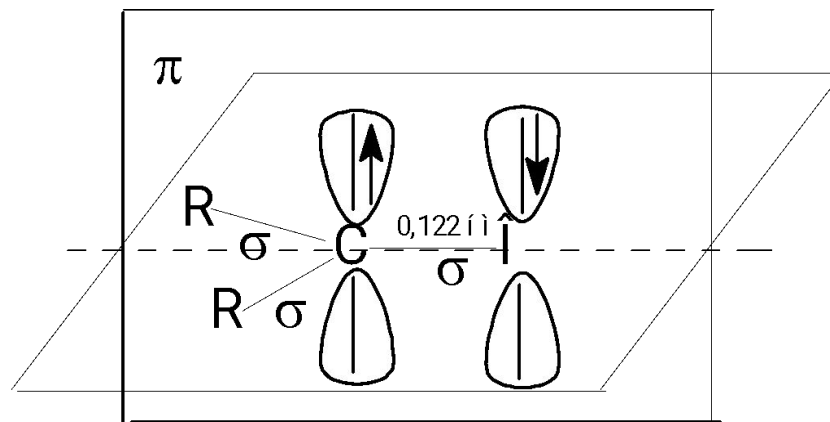
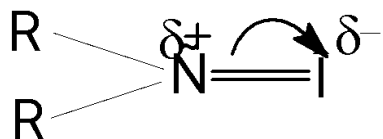


# ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

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.



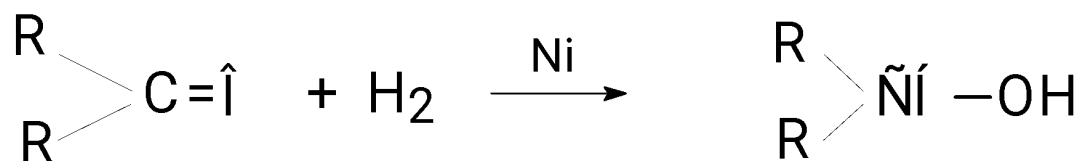
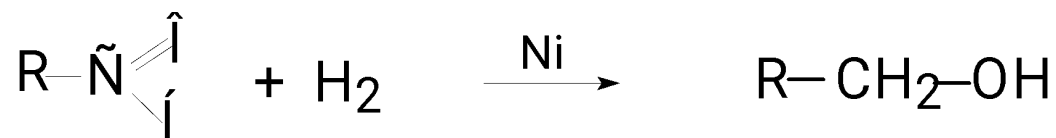
- Завдяки високій полярності, і поляризованості реакційна здатність карбонільної групи значно вища, ніж C=C-зв'язку.

- Вуглець карбонільної групи виявляє електрофільні властивості, а кисень - нуклеофільні. Завдяки цьому, атом вуглецю карбонільної групи здатний реагувати з нуклеофільними реагентами, а атом кисню 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

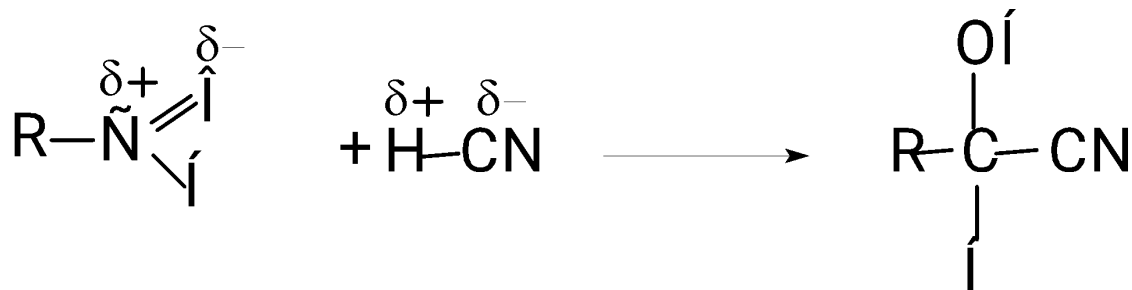
- 1. Приєднання водню (гідрування)

При гідруванні альдегіди утворюють первинні спирти, а кетони вторинні:

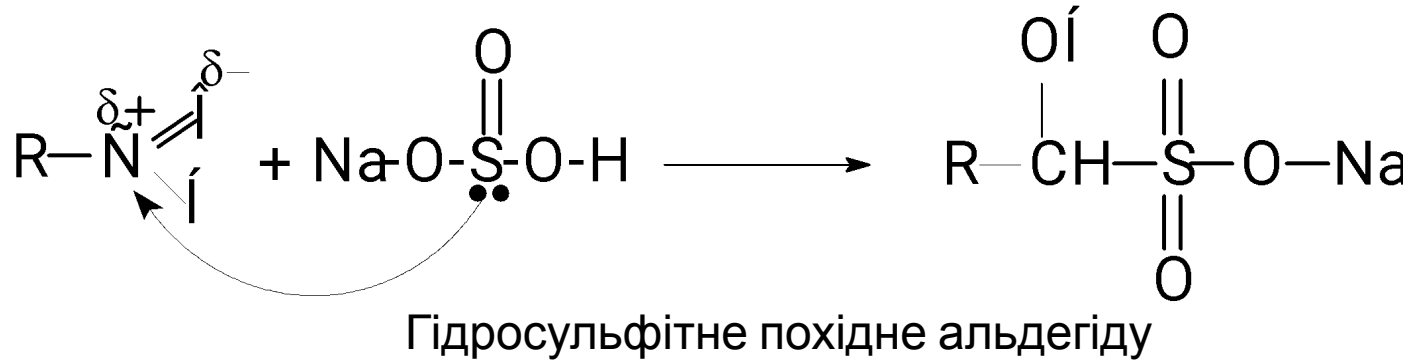


- 2. Реакції нуклеофільного приєднання ( $A_N$ )

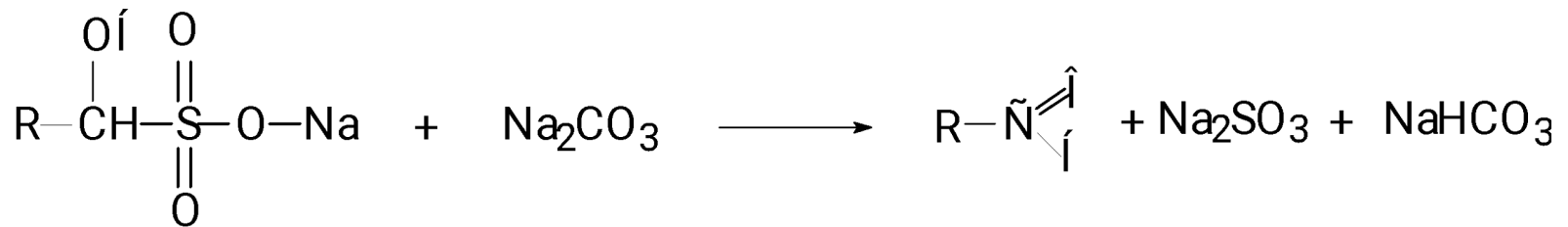
- 2.1. Приєднання цианідної кислоти (HCN)



## 2.2. Приєднання натрій гідросульфїту $\text{NaHSO}_3$

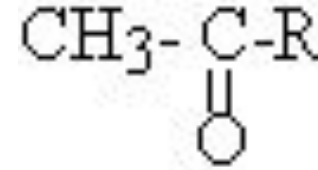


Гідросульфїтні похідні - це кристалїчні речовини. Завдяки легкостї їх кристалїзацїї ця реакцїя застосовується для видїлення альдегїдів і кетонів. У слаболужному середовищї реакцїя протїкає у зворотньому напрямї:

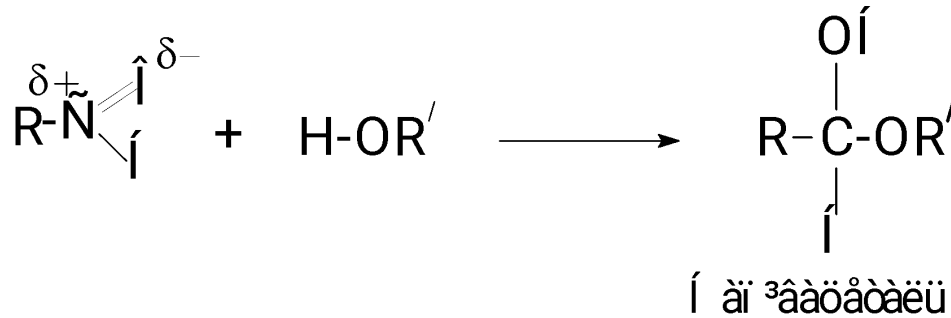


З кетонів з гідросульфідом натрію реагують тільки метилкетони .

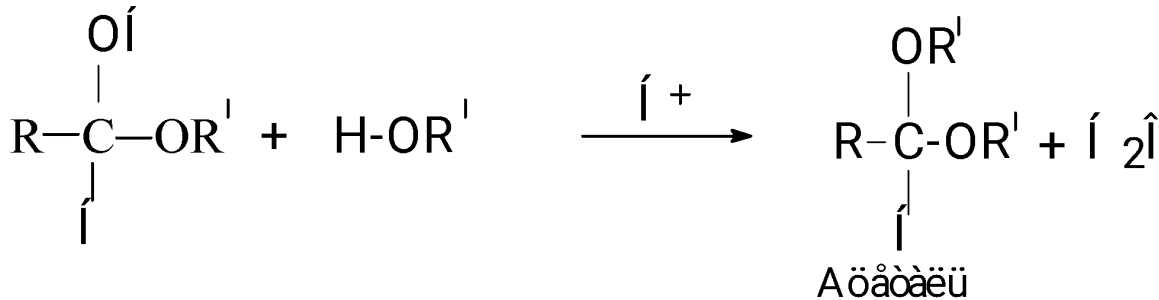
Протіканню реакції з іншими кетонами заважає так званий стеричний фактор.



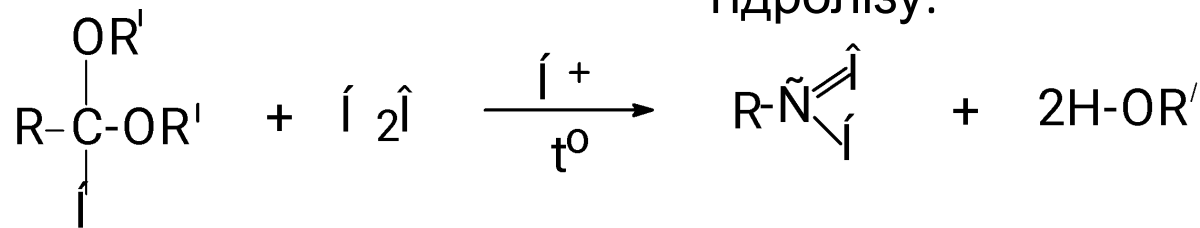
• **2.3. Приєднання спиртів**



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

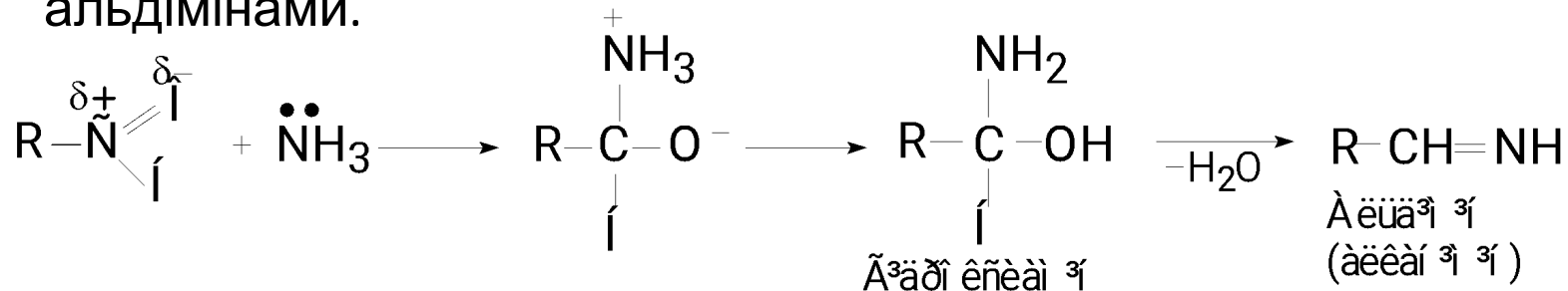


Ацеталі при нагріванні з розведеними кислотами піддаються гідролізу:



- 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.

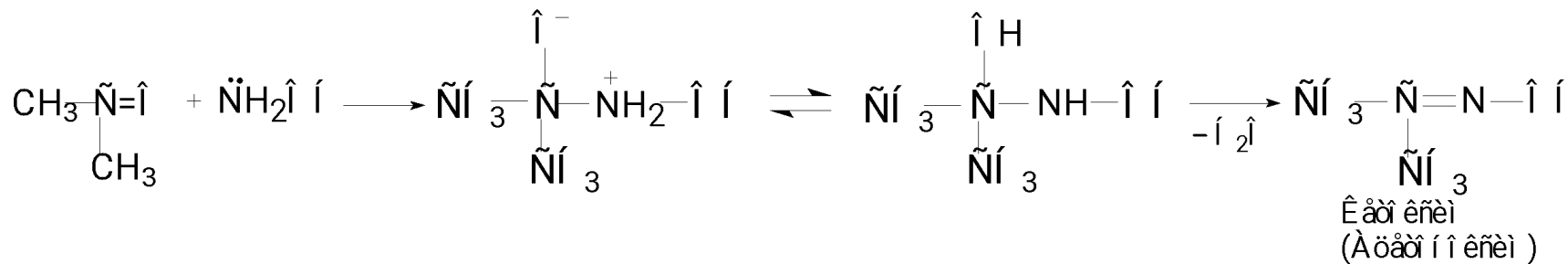
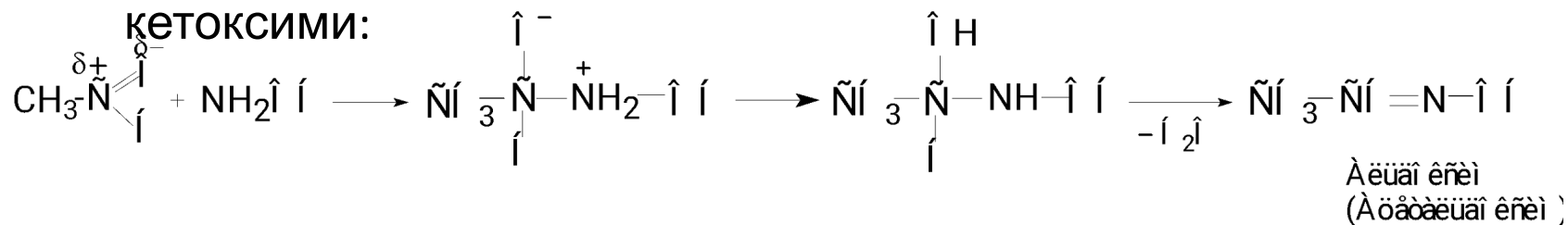


Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше.

## 2.6. Взаємодія з гідроксиламіном (NH<sub>2</sub>OH)

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

кетоксими:

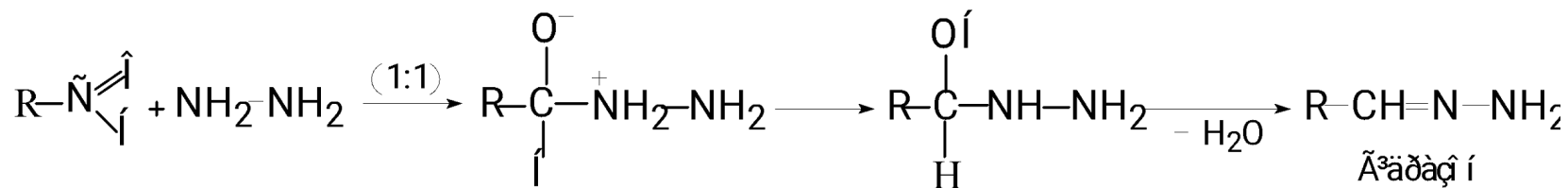




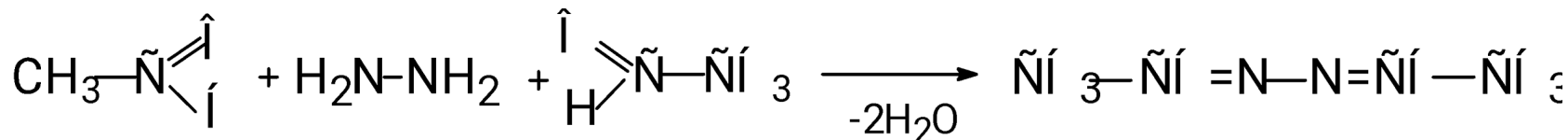
## 2.7. Приєднання гідрозину та його похідних

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

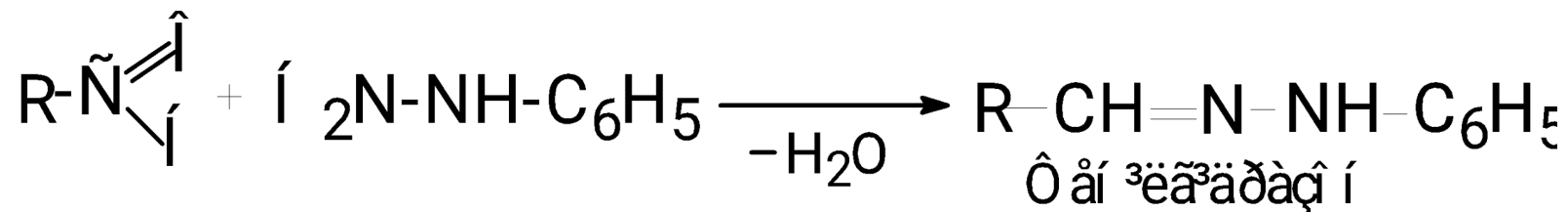
При співвідношенні 1:1 утворюються гідрозони:



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

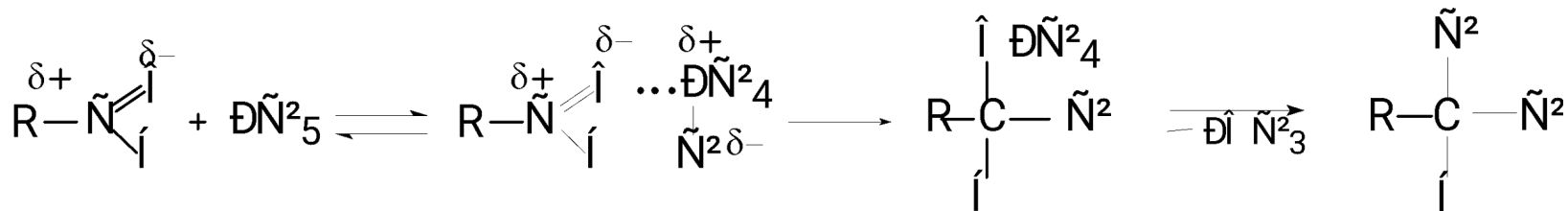


Аналогічно протікають реакції з фенолгідрaziном  $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ . При цьому утворюються фенолгідразони:



• **2.9. Взаємодія з галоген-нуклеофілами ( $\text{PCl}_5, \text{PCl}_3$ )**

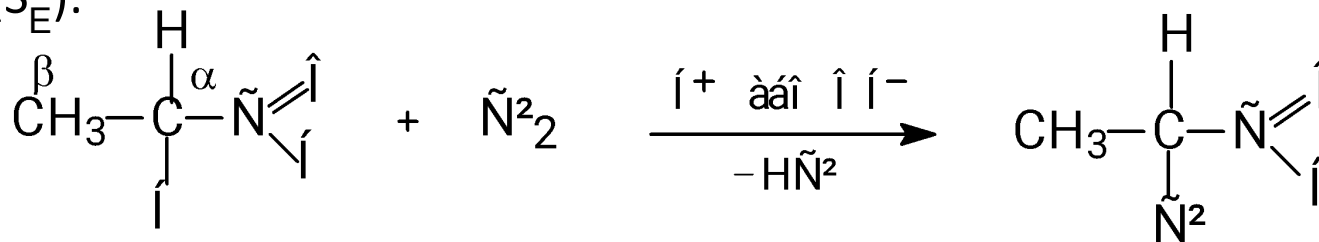
При взаємодії з  $\text{PCl}_5$ , який є сильним електрофілом, спочатку відбувається активація карбонільної сполуки, а потім реакція з галогенід-іоном. Цю реакцію використовують для одержання гемінальних дихлоралканів:



## Реакції заміщення (S)

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

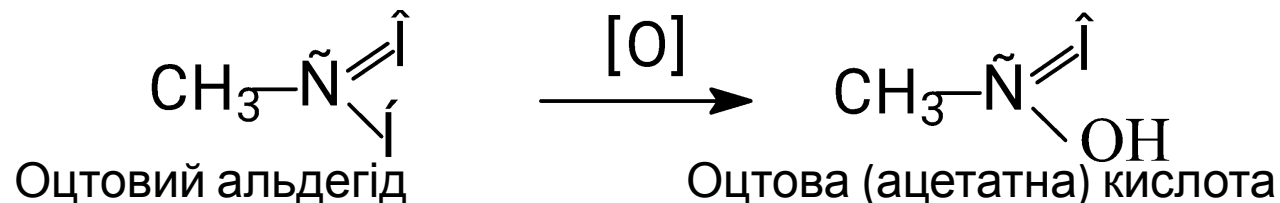
Ці реакції протікають за механізмом електрофільного заміщення ( $S_E$ ):



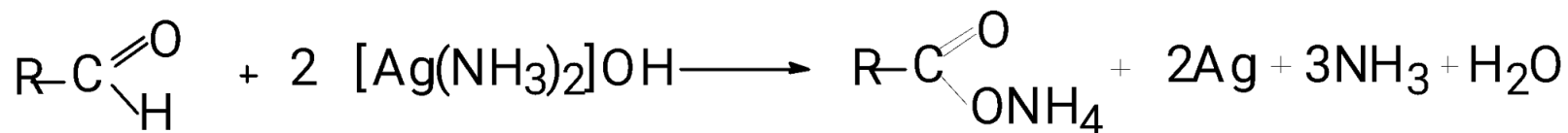
2-Хлоропропаналь

# Реакції окиснення

- При окисненні альдегідів утворюються відповідні кислоти:

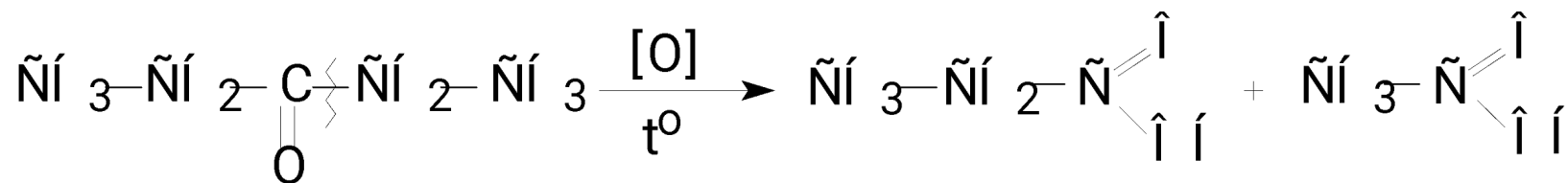


- Окиснення аміачним розчином оксиду срібла (реактивом Толенса) називається "реакцією срібного дзеркала" і може служити якісною реакцією на альдегідну групу:



- Кетони в "реакцію срібного дзеркала" не вступають.

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



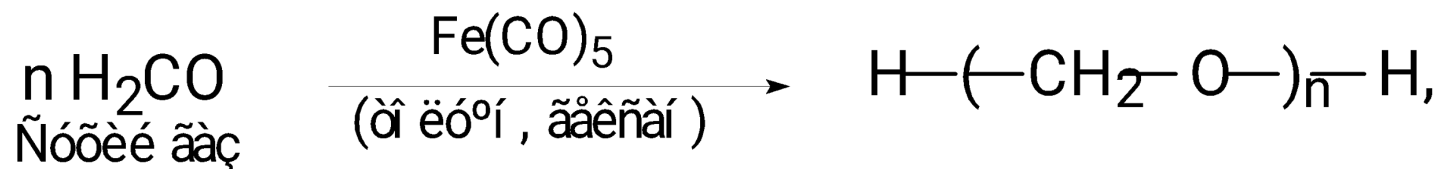
Суміш карбонових кислот

# Реакції полімеризації і конденсації

- Реакції полімеризації характерні тільки для альдегідів.

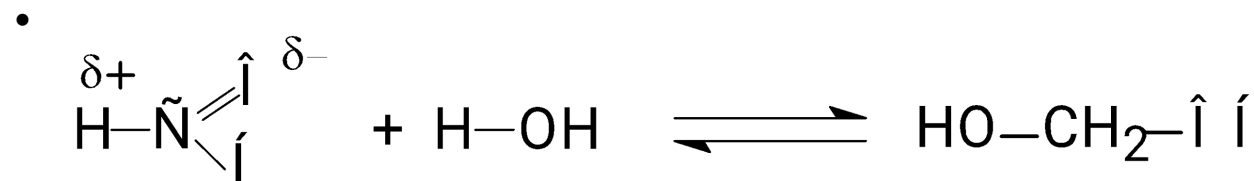
## 1. Полімеризація формальдегіду

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



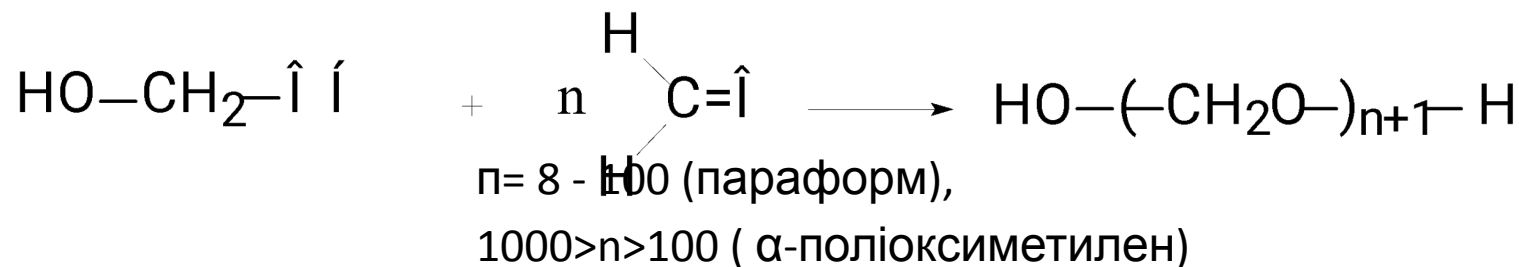
При цьому утворюється лінійний високомолекулярний поліформальдегід, який застосовується для виробництва синтетичного волокна.

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



(40%-ний водний розчин формальдегіду (формалін)

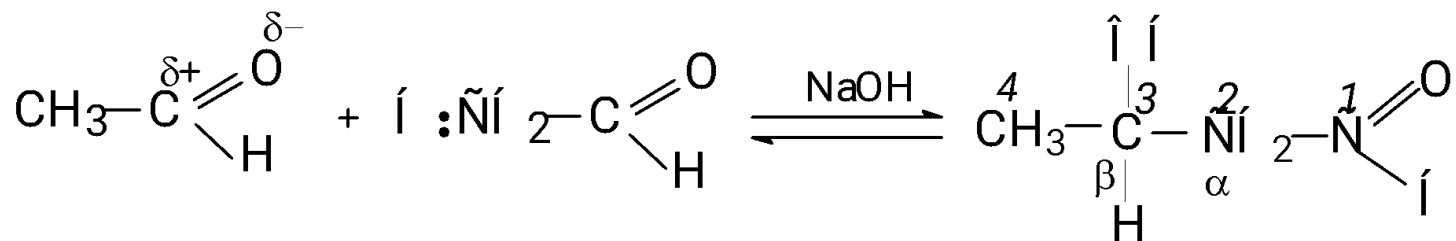
Метиленгліколь



## 2. Реакції конденсації (димеризації)

- Особливу групу реакцій альдегідів і кетонів складають реакції конденсації, зумовлені рухливістю атомів водню що зв'язані з  $\alpha$ -вуглецевим атомом.
- **2.1. Альдольна конденсація або альдольне приєднання** (О.П. Бородін, Ж.Вюрц, 1872)

У цю реакцію вступають альдегіди, які в  $\alpha$ -положенні до  $C=O$  групи мають атоми водню:



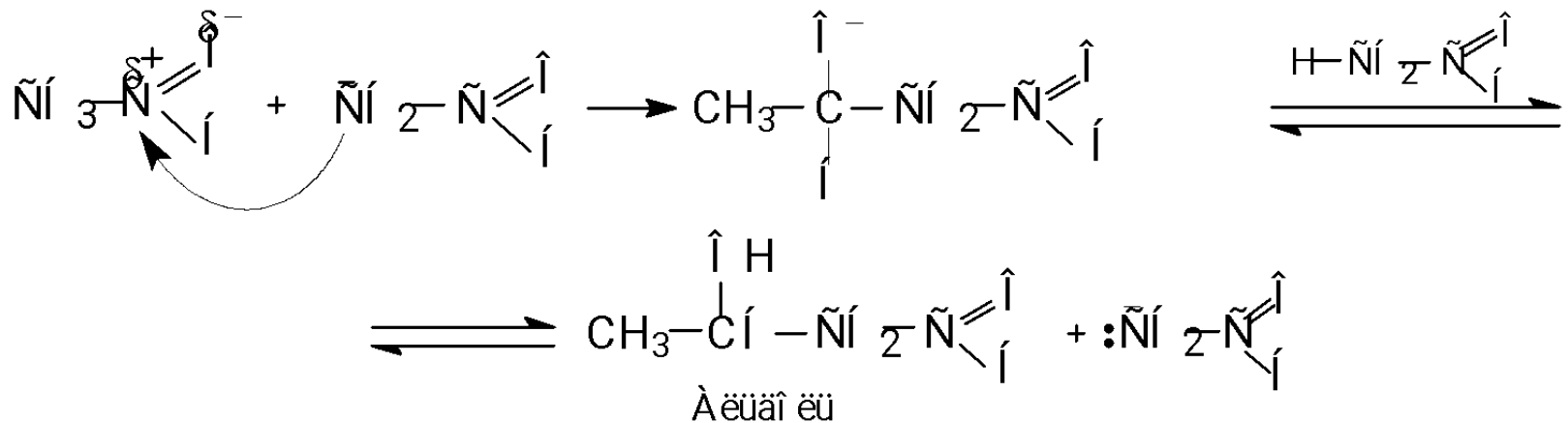
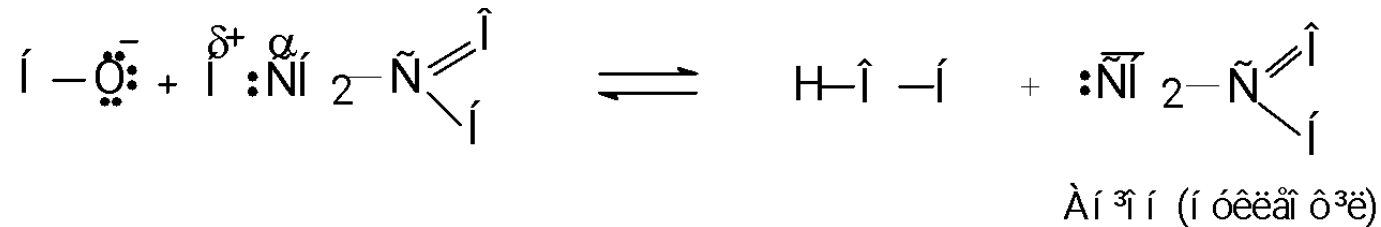
3-Альді енеаооаі әә

( $\beta$ - әәді енеі әәәйі еә әәәәәә



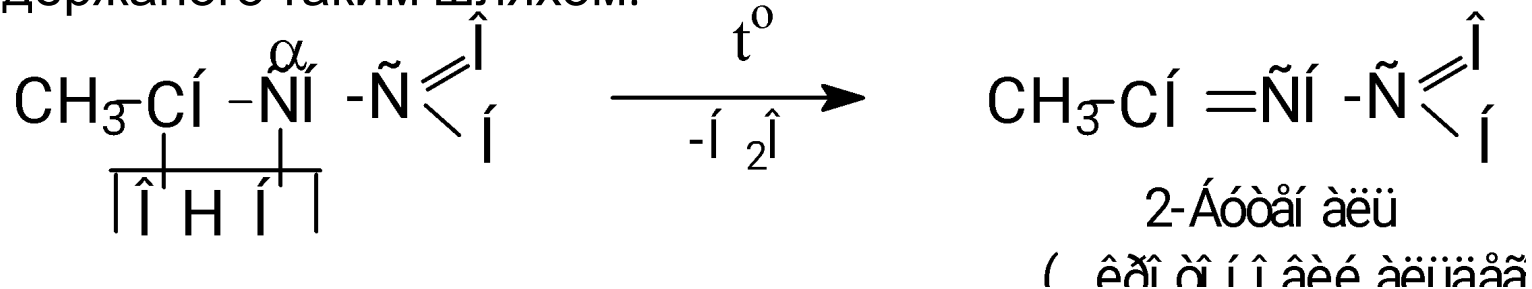
Продукт реакції містить спиртову і альдегідну функціональні групи. Такі сполуки називаються *альдолями*.

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



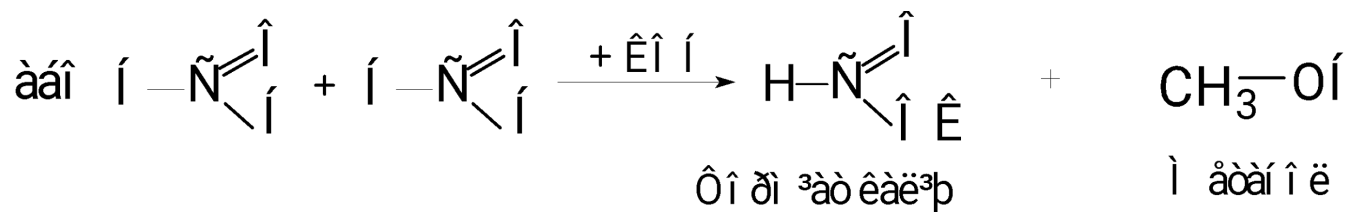
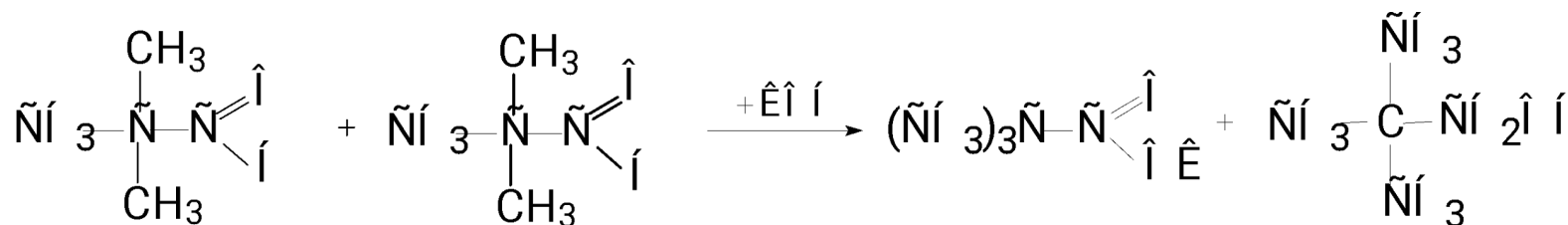
## 2.2. Кротонова конденсація

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



## 2.3. Реакція диспропорціювання (Канніццаро 1853)

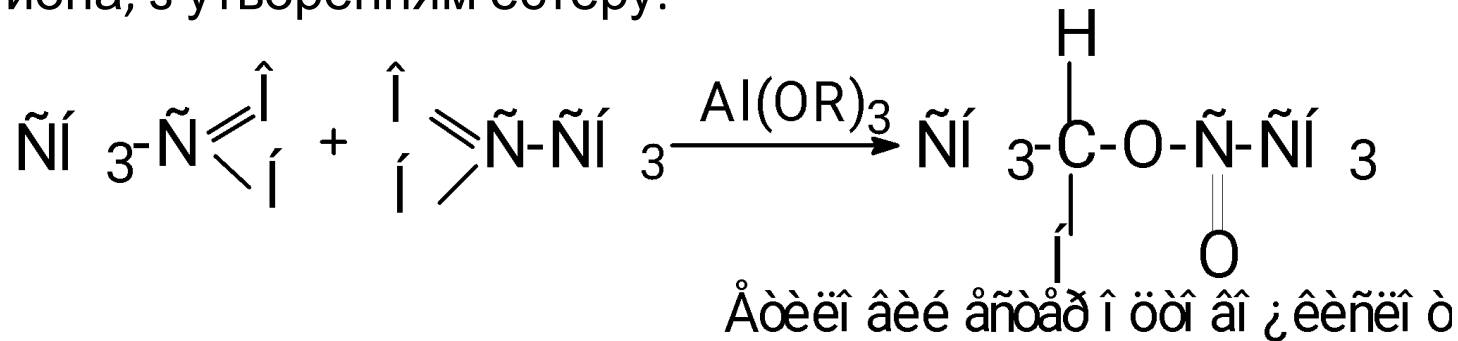
(формальдегід і альдегіди) при  $\alpha$ -вуглецевому атомі, які в  $\alpha$ -положенні до групи не мають атомів водню (четвертинний атом вуглецю), вступають в реакцію диспропорціювання (окиснення-відновлення). Одна молекула альдегіду відновлюється і перетворюється на спирт, а друга окиснюється і перетворюється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



Отже, в лужному середовищі альдегіди, що містять хоча б один атом водню при  $\alpha$ -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  $\alpha$ -вуглецевому атомі, то такі альдегіди вступають у реакцію Канніццаро.

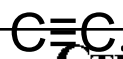
## 2.4. Естерна конденсація (В.Є.Тищенко, 1906)

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



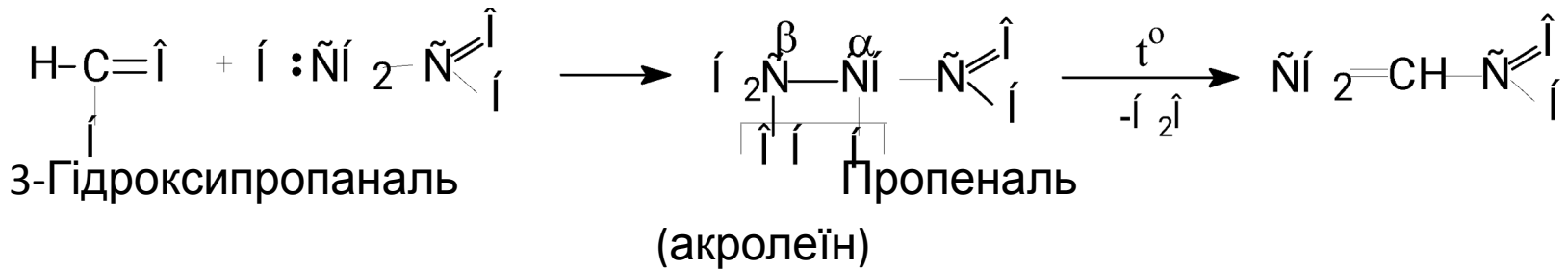
# НЕНАСИЧЕНІ АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

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

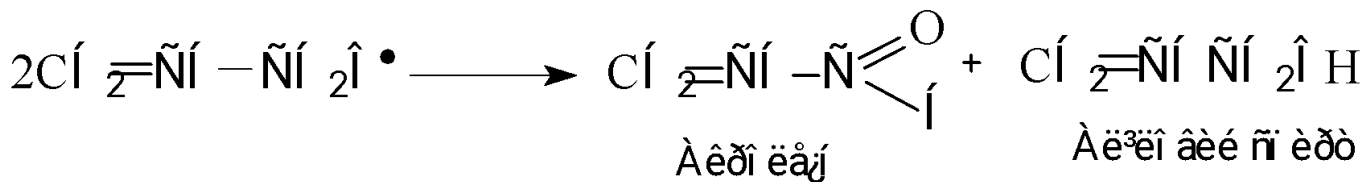
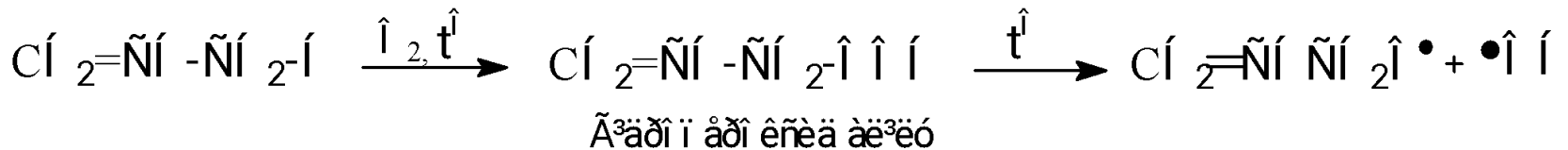


Структурна формула	Номенклатура	
	Замісникова	Радикало-функціональна (тривіальна)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	2-Пропеналь	(Акролеїн)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	2-Бутеналь	(Кротоновий альдегід)
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Пропіналь	(Пропаргіловий альдегід)
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3-Бутен-2-он	Вінілметилкетон
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	4-Пентин-2-он	Метилпропаргілкетон

**Акролеїн (2-пропеналь)** одержують кротоновою конденсацією суміші метаналю та етеналю через стадію альдолю:

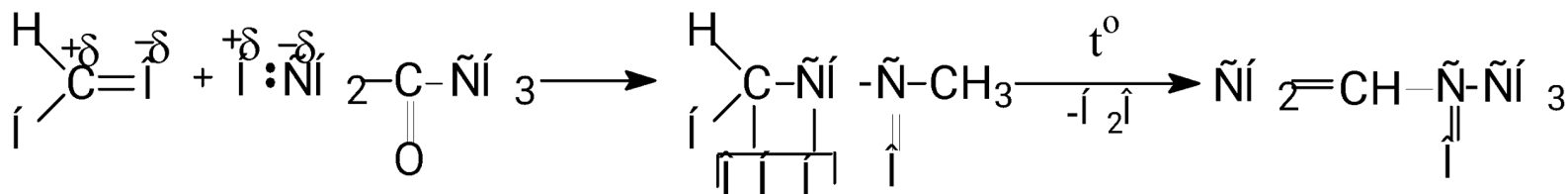


Крім того його отримують окисненням пропену молекулярним киснем без каталізатора. При цьому утворюється гідропероксид, який далі розпадається на спирт та альдегід:



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

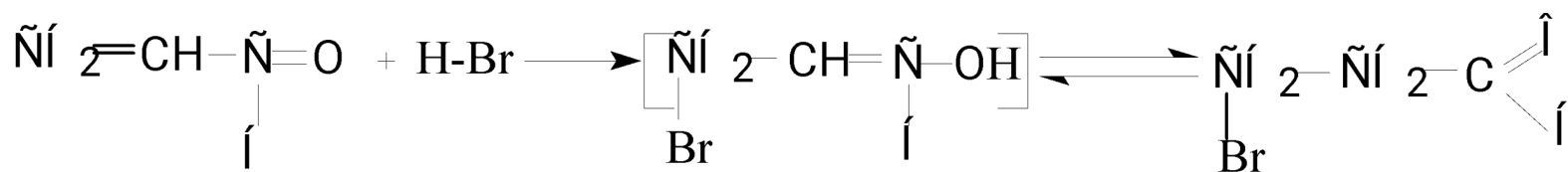
**Вінілметилкетон (3-бутен-2-он)** - кротоновою конденсацією формальдегіду з ацетоном через альдол:



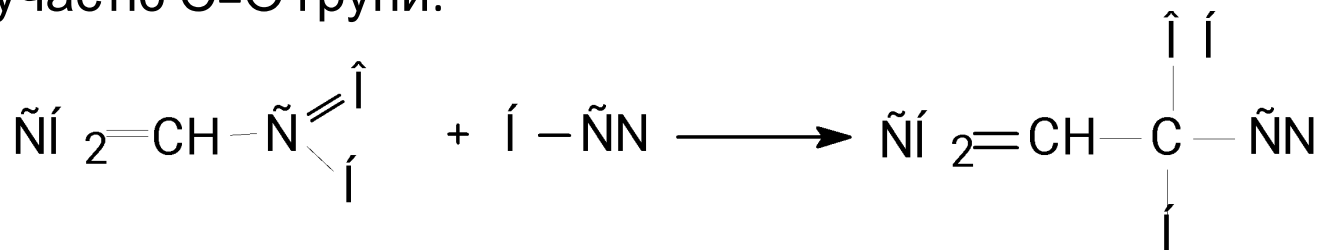


## Хімічні властивості

- 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:



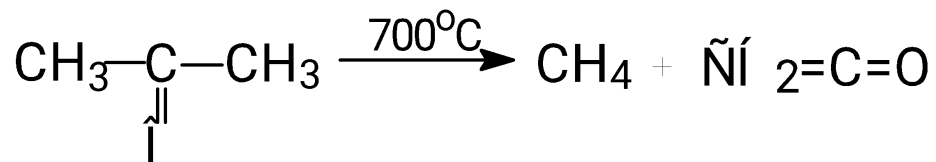
- Приєднання HCN (ціанідної кислоти) відбувається тільки за участю C=O групи:



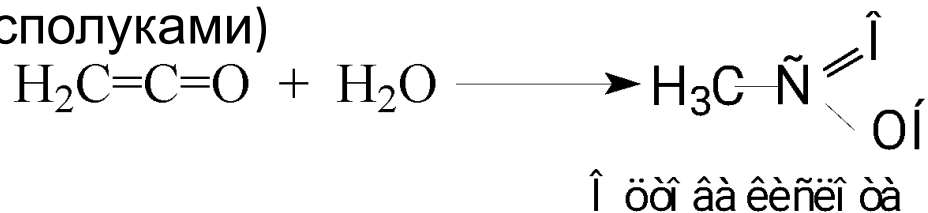
# Кетени

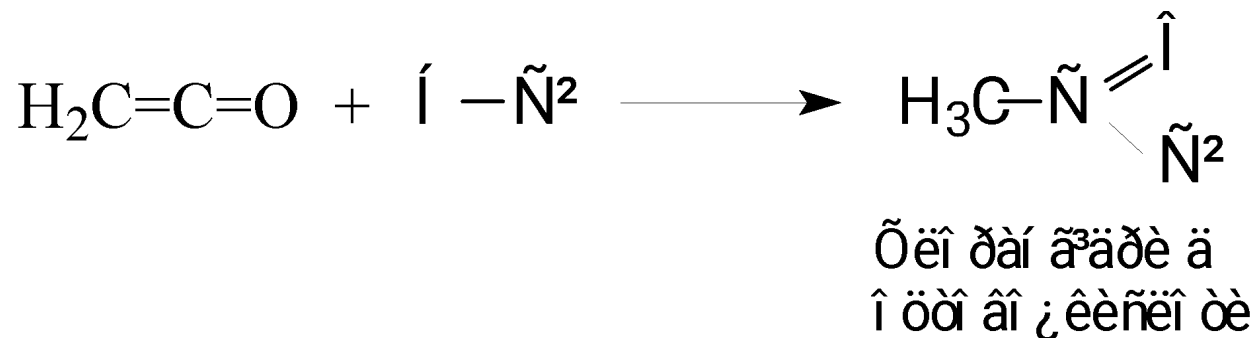
- Кетенами називаються сполуки з системою кумульованих зв'язків, подібних до алкадієнів типу алену.

Кетен ( $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$ ) отримують піролізом ацетону:



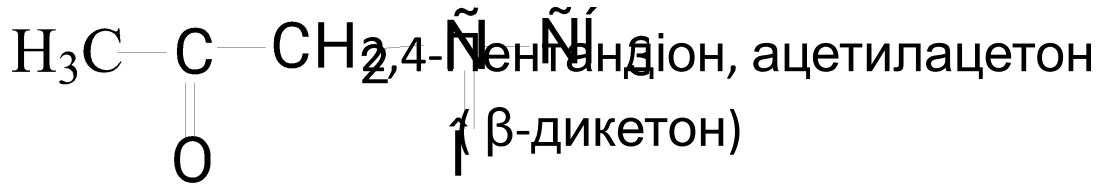
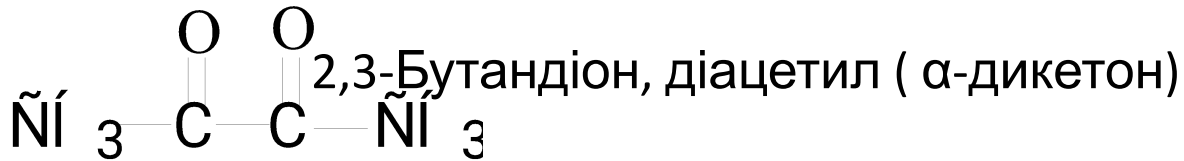
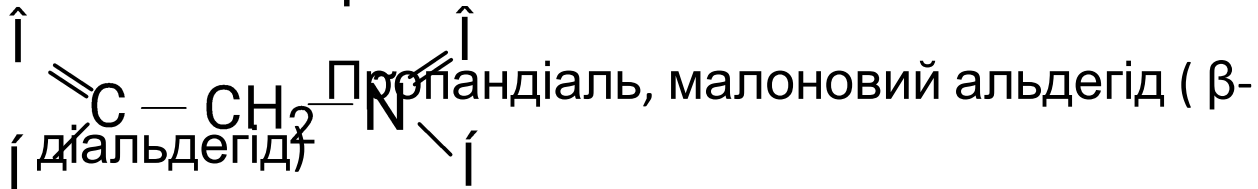
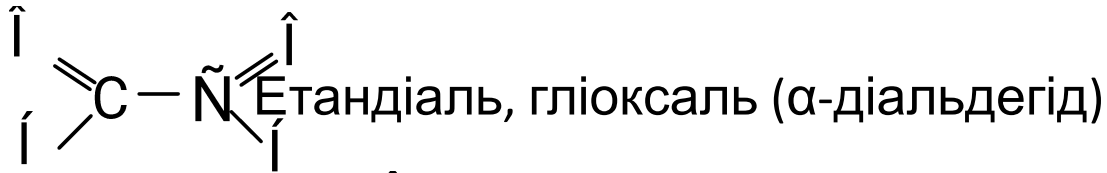
Кетени характеризуються значним позитивним зарядом на карбонільному атомі вуглецю, що перебуває в  $sp$ -гібридному стані. Тому вони проявляють високу реакційну здатність і реагують з водою, спиртами, кислотами (нуклеофільними сполуками)



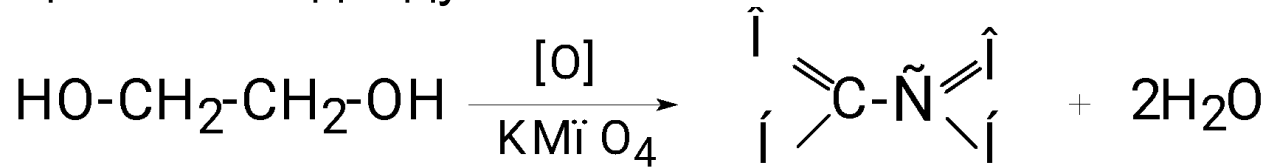


# ДИКАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

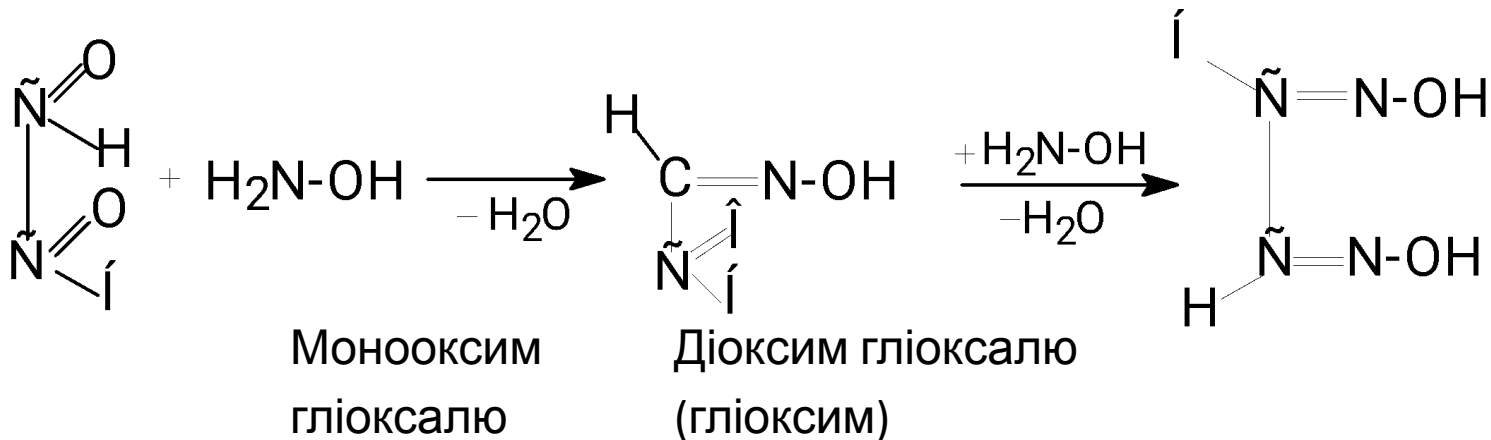
- Сполуки, що містять дві карбонільні групи називаються **діальдегідами і дикетонами**.



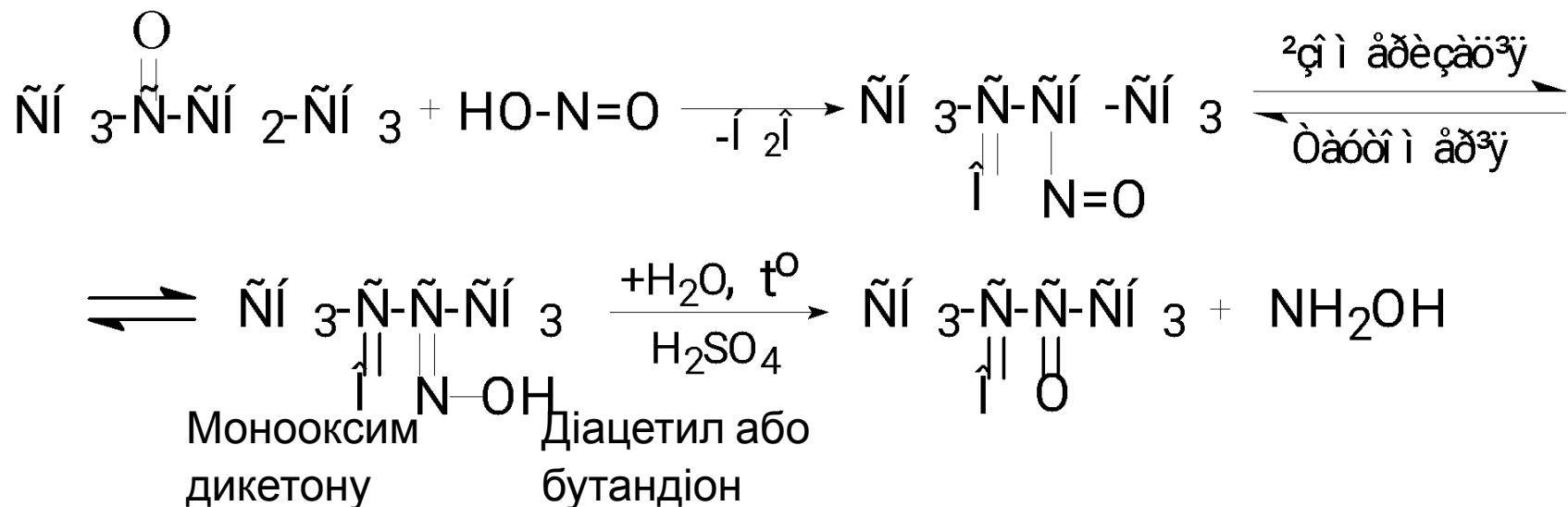
**Гліоксаль** одержують м'яким окисненням етиленгліколю або оцтового альдегіду:



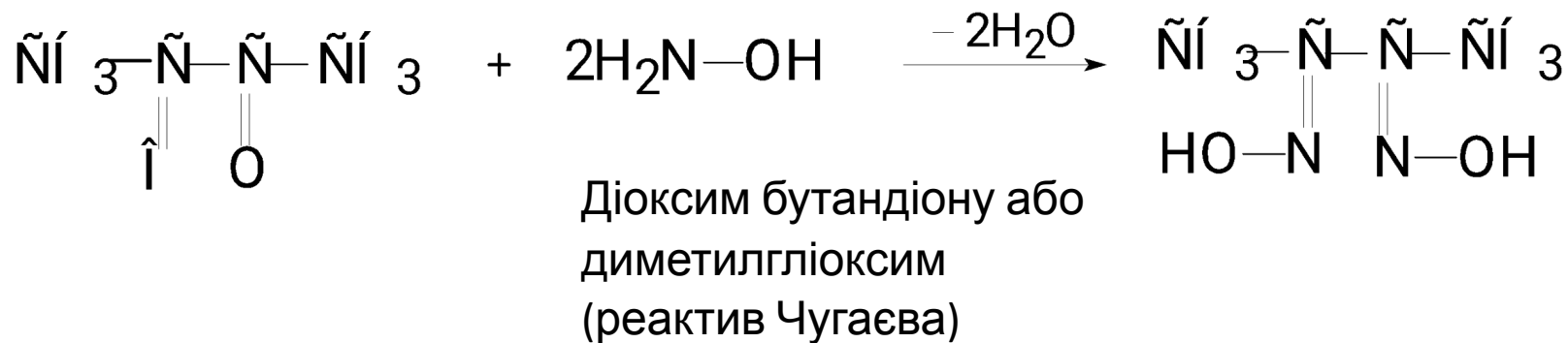
- Гліоксаль виявляє всі властивості альдегідів:



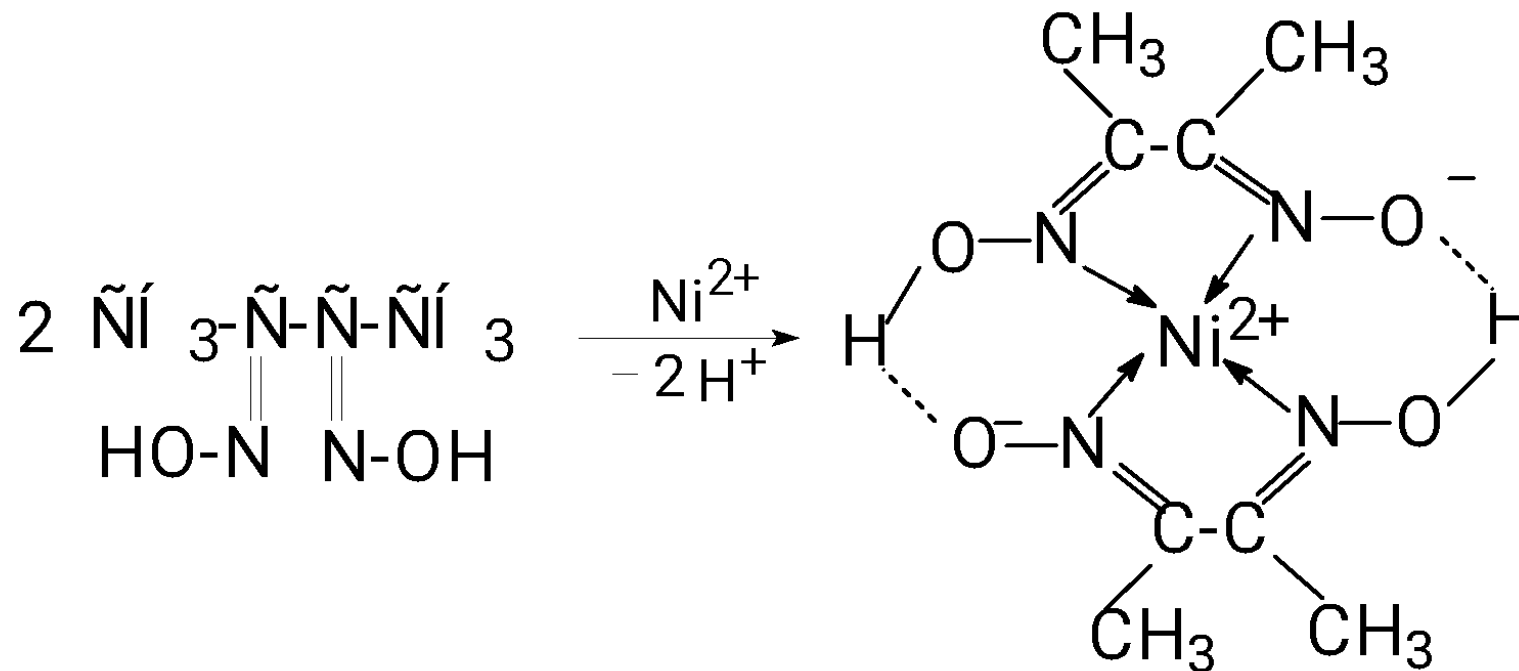
**Діацетил** одержують з метилетилкетону:



**$\alpha$ -Дикетони** мають підвищену реакційну здатність, вони легко утворюють діоксими:



Диметилгліоксим застосовується як реактив на іони  $\text{Ni}^{2+}$  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:

