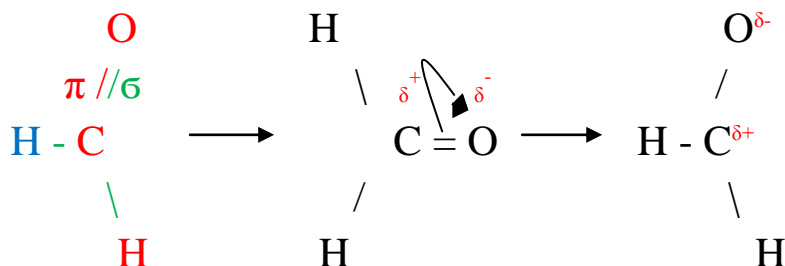


Cz. XIX Aldehydy - budowa, otrzymywanie nazewnictwo systematyczne, właściwości

I. Aldehydy

Aldehydy - to związki organiczne zawierające grupę funkcyjną : - **CHO**, grupa *aldehydową* (*formylową*): **R - CHO** (*alifatyczne*), **Ar - CHO** (*aromatyczne*)

1. **Budowa** - atom węgla w grupie aldehydowej jest na hybrydyzacji sp^2 , w wyniku polaryzacji wiązania C = O na atomie C uwidacznia się cząstkowy ładunek dodatni (+), natomiast na atomie O uwidacznia się cząstkowy ładunek ujemny (-)



- polaryzacja wiązania jest efektem różnicy elektroujemności między at. C i O co powoduje przesunięcie zagęszczenia wspólnej chmury elektronowej w kierunku atomu O, stąd powinowactwo do rozpuszczalników polarnych (dipolowych) np. wody, a tym samym rozpuszczalność w wodzie.

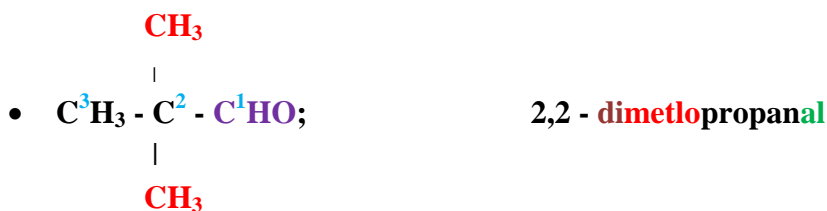
2. **Aldehydy nasycone alifatyczne** tworzą szereg homologiczny **ALKANALI** o ogólnym wzorze **C_{n-1}H_{2n-1} - CHO** (R - CHO), atom **C** w *grupie aldehydowej* posiada lokant o wartości **1** i należy on do *głównego szkieletu węglowego*. Nazwy systematyczne tworzy się do nazwy danego alkanu końcówki **al**.

- **H - CHO**; **metanal** (aldehyd mrówkowy)
- **CH₃ - CHO** ; **etanal** (aldehyd octowy)
- **CH₃ - CH₂ - CHO**; **prpopanal** (aldehyd propionowy)
- **CH₃ - CH₂ - CH₂ - CHO**; **butanal** (aldehyd masłowy),
- **CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CHO**; **pentanal** (aldehyd walerianowy)

3. **Izomeria konstytucyjna - łańcuchowa alkanali i nazewnictwo**

Izomery aldehydu o wzorze sumarycznym C₅H₁₀O

- **CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CHO**; **pentanal**
- **C⁴H₃ - C³H₂ - C²H - C¹HO**; **2 - metylobutanal**
|
CH₃
- **C⁴H₃ - C³H - C²H₂ - C¹HO**; **3 - metylobutanal**
|
CH₃

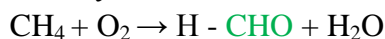


4. Otrzymywanie aldehydów

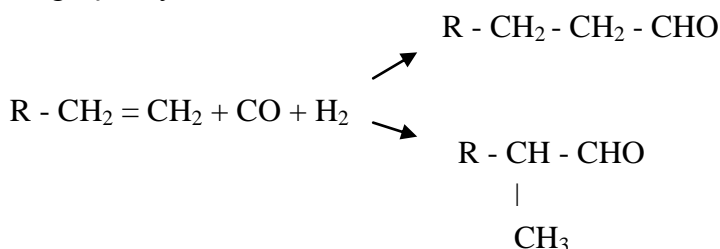
a) Katalityczne utlenianie alkoholi I-rz (1°)

- $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{R} - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3 - \text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{H} - \text{CHO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

b) Katalityczne utlenianie metanu (T) \rightarrow metanal

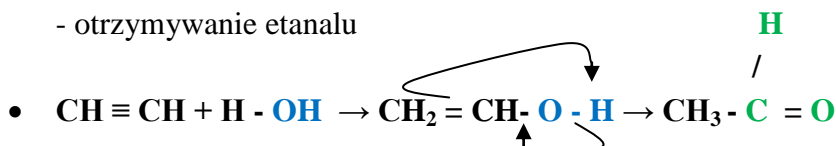


- c) **Synteza z alkenu i gazu syntetyzowego (kat i T)**, w zależności od położenia wiązania wielokrotnego powstają alkanale o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych



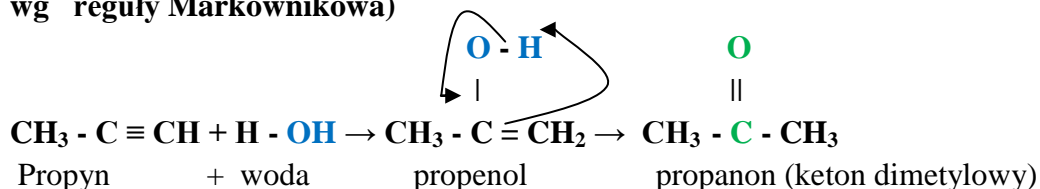
d) Reakcja Kuczerowa (w obecności HgSO_4 i H_2SO_4)

- otrzymywanie etanal



Eten + woda enol (etenol) etanal (aldehid octowy)
 - przegrupowanie w enolu w aldehyd określane jest jako **przegrupowanie tautomeryczne** (zjawisko izomerii dynamicznej - spontaniczne przemiana jednego związku w drugi).

* **Uwaga** - jeżeli w powyższej reakcji podda się alkinu o dłuższych łańcuchach ($n \geq 3$) to powstają **ketony**, (przyłączenie wody do alkinów przebiega wg reguły Markownikowa)



5. Właściwości chemiczne aldehydów

a) Katalityczne utlenianie aldehydów (KMnO_4 , CuO , Ag_2O) \rightarrow kwasy karboksylowe

- $2 \text{H} - \text{CHO} + 2 \text{KMnO}_4 \rightarrow 2 \text{H} - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (kwas metanowy, mrówkowy)

b) *Próba Tollensa (reakcja lustra srebrnego)* (odczynniki; $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH}]$ {amoniakalny roztwór tlenku srebra(I) - kompleks rozpuszczalny w wodzie}
- $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH}] + \text{R} - \text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ag} \downarrow + 4\text{NH}_3 + \text{R} - \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Zapis uproszczony: $\text{R} - \text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{R} - \text{COOH} + 2\text{Ag} \downarrow$

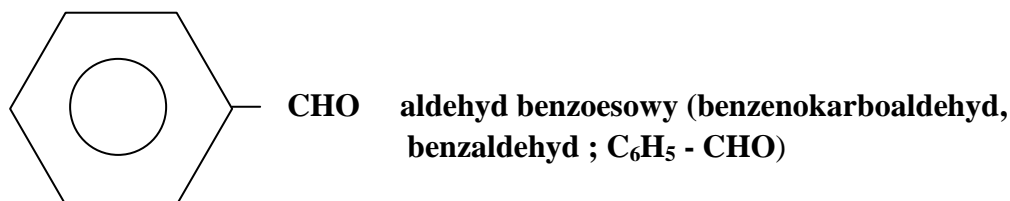
c) *Próba Trommera* (odczynniki; $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$)

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ (niebieski osad)
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (temp.)
- $\text{R} - \text{CHO} + 2\text{CuO} \rightarrow \text{R} - \text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (ceglasty, rudy osad)
- Zapis alternatywny (T): $\text{R} - \text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{R} - \text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- * Uwaga - R to alkil - $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (w przypadku metanal -H)

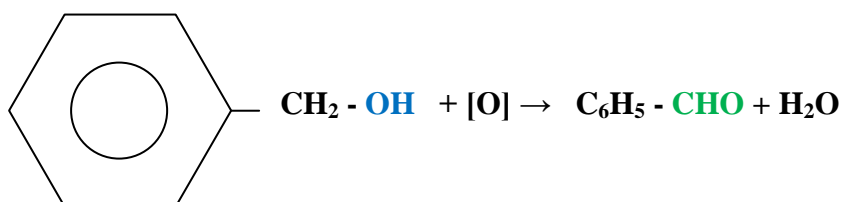
d) *Redukcja alkanalów wodorem* w obecności katalizatora \rightarrow alkanole

- $\text{R} - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- * $\text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- Etanal etanol

6. Aldehydy aromatyczne



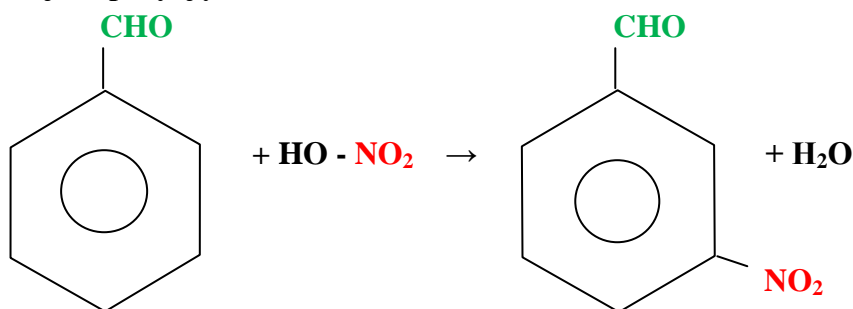
a) *Otrzymywanie*



- jest to ciecz o smaku i zapachu gorzkich migdałów, ma zastosowanie do produkcji aromatów do ciast, perfum i wód kwiatowych oraz produkcji farb.

b) *Właściwości chemiczne*

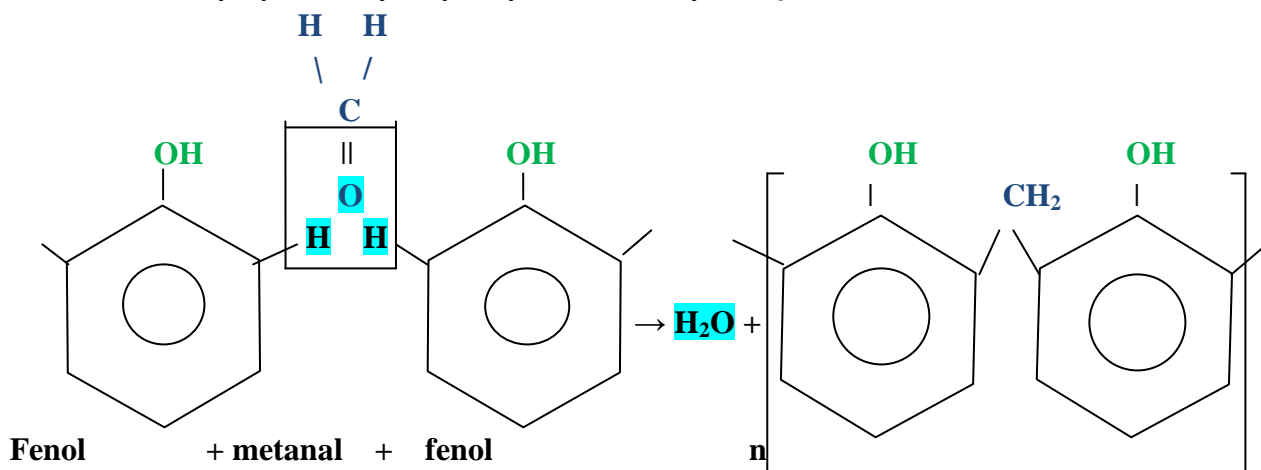
- Utlenienie: $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ (kwas benzoesowy)
- Nitrowanie: - **CHO** należy do podstawników **II grupy**, kolejne podstawniki kieruje w pozycję **meta** ($\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$)



Meta - nitrobenzenoaldehyd

7. Zastosowanie metanal (aldehydu mrówkowego) i pozostałe właściwości chemiczne

- Otrzymywanie żywicy fenyloformaldehydowej



- 30 - 40% roztwór metanal to formalina, która ma właściwości koagulujące białka, stąd ma zastosowanie do garbowania skór, konserwacji preparatów mokrych, do dezynfekcji podłoży, narzędzi, pojemników i obiektów w produkcji ogrodnictwa, produkcji barwników i lekarstw, tworzyw sztucznych (żywica fenyloformaldehydowa).
- W roztworze wodnym ulega polimeryzacji, wytraca się w postaci białego osadu - paraformaldehyd $\dots - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \dots$, w temperaturze powyżej 140°C ulega depolimeryzacji.