

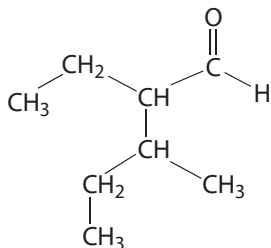
Пытанні і заданні

1. Прывядзіце структурную формулу мурашынага альдэгіду. Колькі σ - і π -сувязей у малекуле гэтага альдэгіду?

2. Напішыце структурную формулу найпрасцейшага кетону. Як называецца гэта злучэнне? Дзе вы з ім сустракаецеся ў побыце? Напішыце структурную формулу кетону, які змяшчае чатыры атамы вугляроду ў малекуле.

3. Напішыце структурныя формулы ўсіх ізамерных альдэгідаў саставу C_4H_9-CHO і дайце ім назвы.

4. Назавіце альдэгід наступнай будовы:



5. Чым тлумачыцца павышэнне тэмпературы кіпення ў радзе рэчываў: метаналь, этаналь, прапаналь?

6. Чаму тэмпература кіпення этаналю ($21\text{ }^{\circ}C$) значна ніжэй, чым тэмпература кіпення этанолу ($78\text{ }^{\circ}C$)?

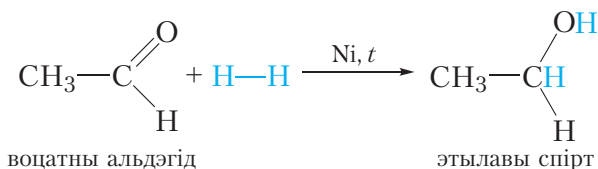
§ 30. Хімічныя ўласцівасці, атрыманне і прымяненне альдэгідаў

Хімічныя ўласцівасці альдэгідаў

Хімічныя ўласцівасці альдэгідаў перш за ўсё абумоўлены наяўнасцю ў іх малекулах альдэгіднай групы. Па месцы двайной сувязі альдэгіднай групы могуць працякаць рэакцыі далучэння.

1. Гідрыраванне. Далучэнне вадароду

Малекула альдэгіду можа далучыцца па двайной сувязі малекулу вадароду. Такая рэакцыя суправаджаецца разрывам π -сувязі ў малекуле альдэгіду, бо яна менш трывалая, чым σ -сувязь:



Умовы працякання дадзенай рэакцыі падобныя да рэакцый гідрыравання алкенаў: сумесь вадароду з парай альдэгіду прапускаюць над нагрэтым нікелевым каталізатарам.

Прадуктам далучэння вадароду да альдэгідаў з'яўляецца першасны спірт.

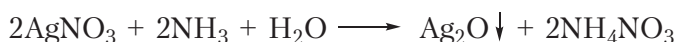
У выніку далучэння вадароду малекула альдэгіду аднаўляецца, таму рэакцыю з вадародам таксама называюць рэакцыяй аднаўлення альдэгідаў.

2. Акісленне

Альдэгідная група лёгка акісляецца. У якасці акісляльнікаў могуць выступаць іоны металаў, якія размяшчаюцца ў радзе актыўнасці правей вадароду – іоны серабра (Ag^+) і медзі (Cu^{2+}).

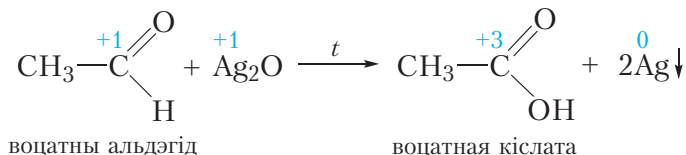
Акісленне альдэгідаў аміячным растварам аксіду серабра

Калі да разбаўленага раствору нітрату серабра прыліць раствор аміяку, то выпадзе белы асадак аксіду серабра:



Гэты асадак адразу ж раствараецца ў лішку аміяку. Празрысты раствор, які ўтвараецца, называецца аміячным растварам аксіду серабра. Калі да гэтага раствору дабавіць раствор воцатнага альдэгіду і сумесь асцярожна нагрэць, то неўзабаве на сценках прабірккі ўтворацца бліскучы люстрыны налёт серабра, дзякуючы чаму гэта рэакцыя называецца рэакцыяй «сярэбранага люстра».

У рэакцыі, якая працякае, воцатны альдэгід акісляецца да воцатнай кіслаты, а акід серабра аднаўляецца з утварэннем металічнага серабра:



Рэакцыя «сярэбранага люстра» з'яўляецца якаснай рэакцыяй на альдэгіды.

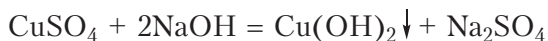
Акісленне альдэгідаў гідраксідам медзі(II)

У якасці акісляльніка альдэгідаў да адпаведных кіслот можа быць выкарыстаны таксама гідракід медзі(II). Для правядзення такой рэакцыі

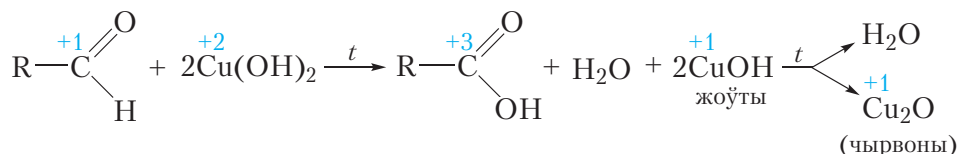


Відэа 30.1. Рэакцыя «сярэбранага люстра»

ў прабірку змяшчаюць раствор сульфату медзі(II), потым дабаўляюць раствор шчолачы. Пры гэтым выпадае блакітны асадак гідраксиду медзі(II):



Потым у прабірку з асадкам дабаўляюць водны раствор альдэгіду і сумесь награвваюць. У працэсе награвання першапачаткова блакітны асадак становіцца жоўтым, а пры далейшым награванні — чырвоным. Ураўненне рэакцыі, якая працякае:



Як відаць з прыведзенага ўраўнення рэакцыі, у выніку аднаўлення гідраксиду медзі(II) утвараецца жоўты асадак гідраксиду медзі(I), які пры награванні раскладаецца з утварэннем чырвонага аксиду медзі(I).

Як і ў выпадку рэакцыі «сярэбранага люстра», прадуктам акіслення альдэгіду з'яўляецца карбонавая кіслата.

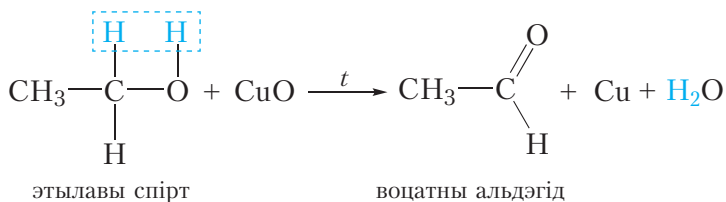
Рэакцыя акіслення альдэгідаў гідраксідам медзі(II), таксама як і рэакцыя «сярэбранага люстра», з'яўляецца якаснай рэакцыяй на альдэгіды.

Здольнасць альдэгідаў акісляцца да карбонавых кіслот і аднаўляцца да спіртоў асабліва наглядна дэманструе ўзаемасувязь паміж класамі арганічных злучэнняў, дзякуючы якой рэчывы аднаго класа могуць быць атрыманы з прадстаўнікоў іншых класаў.

Атрыманне альдэгідаў

1. Няпоўнае акісленне спіртоў

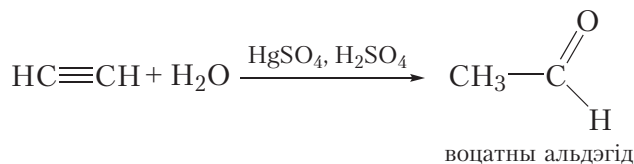
Як вы ўжо ведаеце, альдэгіды могуць быць атрыманы пры няпоўным акісленні першасных спіртоў аксідам медзі(II) (§ 24). Так, пры акісленні этылавага спірту ўтвараецца воцатны альдэгід:



Для правядзення рэакцыі медны дрот награвваюць у полымі спіртоўкі, у выніку паверхня дроту пакрываецца чорным аксідам медзі(II). Потым дрот апускаюць у этылавы спірт, пры гэтым аксід медзі(II) акісляе спірт да воцатнага альдэгіду і ўтвараецца медзь, таму дрот зноў становіцца бліскучым (відэа 24.1, с. 141).

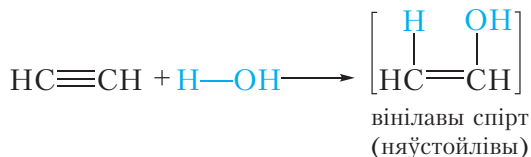
2. Гідратацыя ацэтылену

Воцатны альдэгід можна атрымаць па рэакцыі далучэння вады да ацэтылену ў прысутнасці солей ртуці і сернай кіслаты:

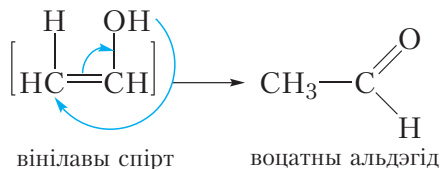


Гэта рэакцыя носіць імя рускага хіміка Міхаіла Рыгоравіча Кучарава.

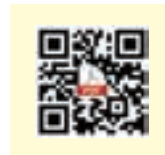
Разгледзім падрабязней, як працякае дадзеная рэакцыя. Спачатку малекула вады далучаецца па адной π -сувязі малекулы ацэтылену. Пры гэтым утвараецца няўстойлівы вінілавы спірт:



Нагадаем, што радыкал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ мае трывіяльную назву *вініл*. Спірты, у якіх гідраксільная група знаходзіцца пры двайной сувязі $\text{C}=\text{C}$, няўстойлівыя, таму вінілавы спірт адразу ж ператвараецца ў воцатны альдэгід:



З прамысловым метадам атрымання воцатнага альдэгіду вы можаце пазнаёміцца, перайшоўшы па спасылцы ў QR-кодзе.



* Атрыманне воцатнага альдэгіду

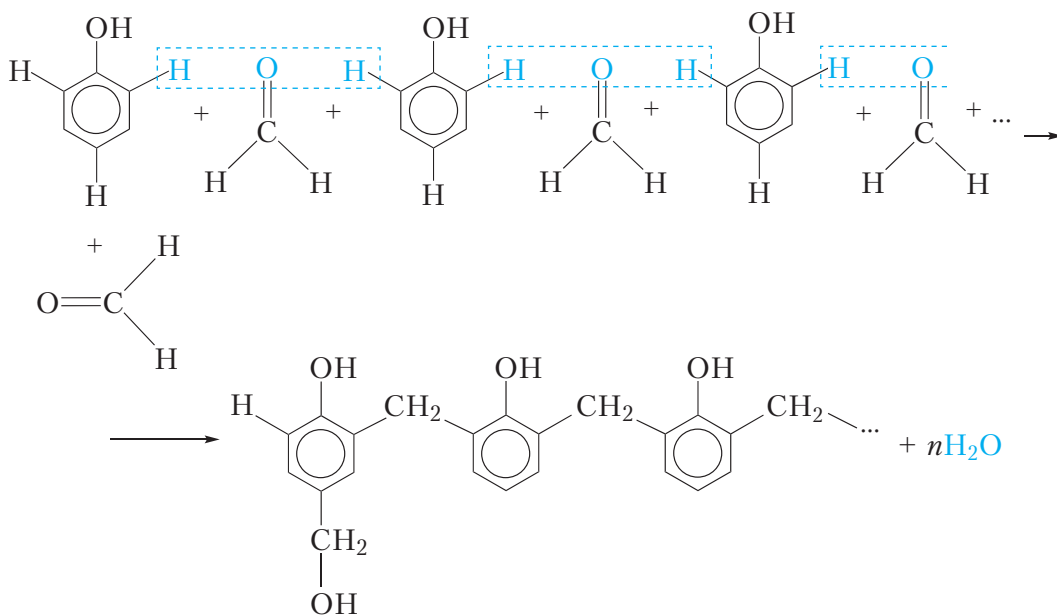
Прымяненне

Найбольшае прымяненне маюць мурашыны і воцатны альдэгіды.

Некаторыя галіны выкарыстання мурашынага альдэгіду заснаваны на яго ўласцівасці згусаць бялкі. Ён выкарыстоўваецца ў медыцыне ў якасці кансерванта біялагічных прэпаратаў. Фармальдэгід шырока прымяняецца ў гарбарнай вытворчасці, так як, аказваючы ўплыў на бялкі скуры, ён робіць апошнюю больш цвёрдай і ўстойлівай да гніення.

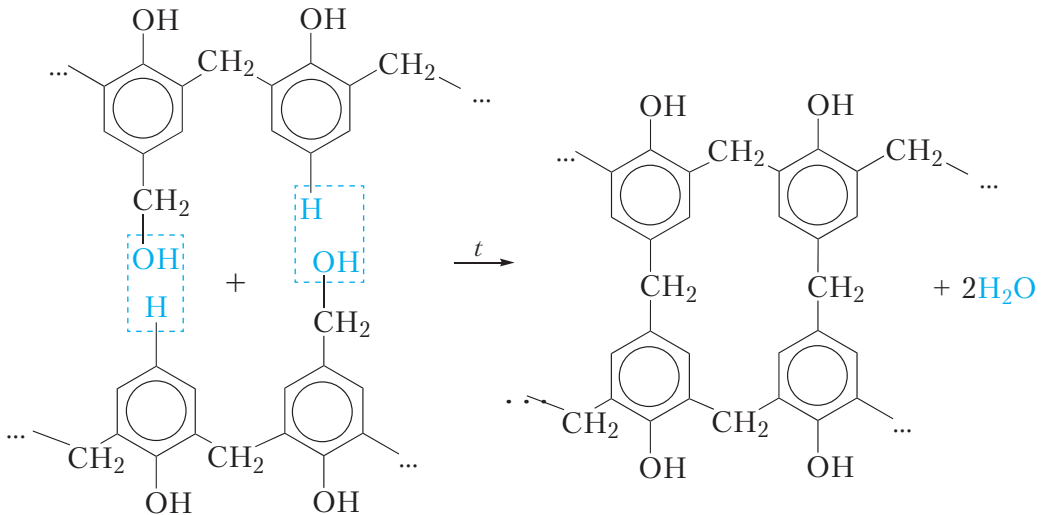
У выніку ўзаемадзеяння фармальдэгіду з аміякам атрымліваюць лекавы сродак — уратрапін.

Акрамя таго, фармальдэгід выкарыстоўваецца ў вытворчасці фенолфармальдэгідных пластмас. Аснову такіх пластмас складаюць высокамалекулярныя злучэнні — фенолфармальдэгідная смала. Яна ўтвараецца пры награванні фенолу з фармальдэгідам у прысутнасці каталізатара. Механізм утварэння фенолфармальдэгіднай смалы вельмі складаны і прадстаўлены схематычна:



Як відаць з прыведзенай схемы, у выніку рэакцыі ўтвараецца лінейны палімер, у якім малекулы фенолу злучаны групамі —CH₂— праз становішчы 2 і 6 бензольнага кольца. Акрамя таго, некаторыя астаткі фенолу змяшчаюць у становішчы 4 бензольнага кольца групы —CH₂OH.

За кошт груп $\text{—CH}_2\text{OH}$ пры награванні да $130\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ такі палімер «сшываецца», утвараючы вельмі цвёрдую і трывалую фенолфармальдэгідную смалу з «сеткаватай» структурай:



Матэрыялы на аснове фенолфармальдэгідных смол звычайна вырабляюць, змешваючы расплаўлены палімер лінейнай будовы з напаўняльнікам (драўняная мука, стружкі, азбест і інш.). Далей атрыманы матэрыял прэсуюць пры награванні. Пры гэтым расплаўлены палімер добра запаўняе форму, а потым зацвердзяе, утвараючы «сеткавую» структуру. У выніку атрымліваецца маналітны цвёрды выраб. Некаторыя матэрыялы, у якіх фенолфармальдэгідная смала выступае ў якасці сувязнога звяна, вам добра знаёмыя. Напрыклад, некаторыя віды ДСП (драўнянастружачных пліт) уяўляюць сабой сумесь драўняных стружак, змацаваных паміж сабой фенолфармальдэгідным палімерам.

У працэсе ўтварэння фенолфармальдэгіднай смалы з нізкамалекулярных рэчываў — фенолу і фармальдэгіду — у выніку адшчаплення вады ўтвараецца высокамалекулярнае рэчыва. Такі працэс называецца *полікандэнсацыяй*. Неабходна адрозніваць працэсы полікандэнсацыі і полімерызацыі. У працэсе полікандэнсацыі, акрамя высокамалекулярнага злучэння, утвараецца пабочны нізкамалекулярны прадукт. У разгледжанай рэакцыі полікандэнсацыі фенолу з фармальдэгідам гэтым прадуктам з’яўляецца вада.

У працэсе полімерызацыі высокамалекулярнае рэчыва (палімер) утвараецца ў выніку рэакцыі далучэння, якая мнагакратна паўтараецца. Таму, у адрозненне ад полікандэнсацыі, працэс полімерызацыі не суправаджаецца ўтварэннем пабочных нізкамалекулярных прадуктаў.

Воцатны альдэгід у вялікіх колькасцях выкарыстоўваецца для вытворчасці воцатнай кіслаты, а таксама іншых арганічных рэчываў.

Альдэгіды ўступаюць у рэакцыі далучэння па месцы двайной сувязі $C=O$. У выніку далучэння вадароду альдэгіды аднаўляюцца, утвараючы першасныя спірты.

Альдэгіды акісляюцца гідраксідам медзі(II) і аміячным растворам аксіду серабра да карбонавых кіслот. Гэтыя рэакцыі з'яўляюцца якаснымі рэакцыямі на альдэгідную групу.

Альдэгіды могуць быць атрыманы акісленнем першасных спіртоў аксідам медзі(II).

Воцатны альдэгід можна атрымаць далучэннем вады да ацэтылену ў прысутнасці солей ртуці і сернай кіслаты.

Альдэгіды выкарыстоўваюцца для атрымання пластмас, лекавых прэпаратаў, для сінтэзу арганічных рэчываў, а таксама ў парфумерыі.

Пытанні і заданні

1. Якія спірты ўтвараюцца ў выніку аднаўлення вадародам этаналю і 2-метылпрапаналю? Напішыце ўраўненні рэакцый, назавіце прадукты, якія ўтвараюцца.

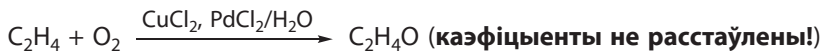
2. Напішыце ўраўненне рэакцыі прапаналю з гідраксідам медзі(II) пры награванні. Апішыце з'явы, якія назіраюцца.

3. У выніку награвання воднага раствору рэчыва **A** з аміячным растворам аксіду серабра ўтвараецца кіслата **B**, а сценкі прабіркы пакрываюцца сярэбраным налётам.

Пры прапусканні сумесі рэчыва **A** з вадародам над нагрэтым нікелевым каталізатарам утвараецца спірт **B**. Пры награванні спірту **B** з канцэнтраванай сернай кіслотой атрымліваецца вуглевадарод **G**, крыху лягчэйшы за паветра. Устаноўце формулы рэчываў **A—G** і прывядзіце ўраўненні рэакцый, апісаных у заданні.

4. У выніку акіслення 2,15 г гамолага воцатнага альдэгіду аміячным растворам Ag_2O было атрымана 5,4 г серабра. Устаноўце малекулярную формулу альдэгіду.

5. Адным з сучасных прамысловых метадаў атрымання воцатнага альдэгіду з'яўляецца акісленне этылену хларыдам паладыю ў прысутнасці хларыду медзі(II) і кіслароду паветра (Вакер-працэс)



Для сінтэзу этаналу ў прамысловых умовах сумесь этылену і кіслароду прапускаюць праз рэактар, які змяшчае раствор хларыдаў паладыю і медзі(II), пры тэмпературы 130 °С і ціску 400 кПа. Вядома, што ступень ператварэння рэчываў у рэактары ў названых умовах складае 25 %. Укажыце масу этаналу, які ўтвараецца з этылену аб'ёмам (н. у.) 10 м³ і дастатковай колькасці кіслароду.

6*. Пры дзеянні вады на цвёрдае рэчыва **A** ўтвараецца газ (н. у.) **B**, лягчэйшы за паветра. Пры прапусканні **B** праз гарачы водны раствор, які змяшчае серную кіслату і сульфат ртуті(II), утвараецца арганічнае рэчыва **B**. Рэчыва **B** можна таксама атрымаць двухстадыным сінтэзам. Спачатку рэчыва **B** гідрыруюць на спецыяльных каталізатарах. Пры гэтым утвараецца газ (н. у.) **Г**, лягчэйшы за паветра. Потым сумесь газу **Г** і кіслароду паглынаюць водным растворам, які змяшчае сумесь CuCl_2 і PdCl_2 . Пры гэтым утвараецца рэчыва **B**.



- Прыведзіце формулы рэчываў **A**, **B**, **B** і **Г**.
- Напішыце ўраўненні ўсіх апісаных у задачы рэакцый.
- Пры гідрыраванні рэчыва **B** утвараецца рэчыва **D**, якое мае толькі адзін ізамер (рэчыва **E**). Прыведзіце формулы і назвы рэчываў **D** і **E**, а таксама ўраўненне рэакцыі гідрыравання рэчыва **B**.
- Тэмпература кіпення якога рэчыва (**D** або **E**) вышэйшая і чаму?

Лабараторны дослед 4

Акісленне альдэгіду гідраксідам медзі(II)

У прабірку наліце 1–2 см³ раствору шчолачы, потым — некалькі кропель раствору сульфату медзі(II). Дабаўце да атрыманай сумесі выдадзены вам раствор альдэгіду. Нагрэйце змесціва прабіркі з дапамогай спіртоўкі. Пры гэтым у прабірцы спачатку ўтворацца жоўты асадок, які потым становіцца цагляна-чырвоным.

Напішыце ўраўненні рэакцый, якія працякаюць, і растлумачце з'явы, якія назіраюцца.

Звярніце ўвагу на тое, што залішняя колькасць сульфату медзі(II) прыводзіць да з'яўлення залішняй колькасці гідраксіду медзі(II), які ў працэсе награвання раскладаецца з утварэннем чорнага асадку CuO , таму эфект аднаўлення медзі на гэтым фоне становіцца непрыкметным.