

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας



Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Κωνσταντίνα Μητάνη
Ακαδημαϊκή Υπότροφος, ΠΘ

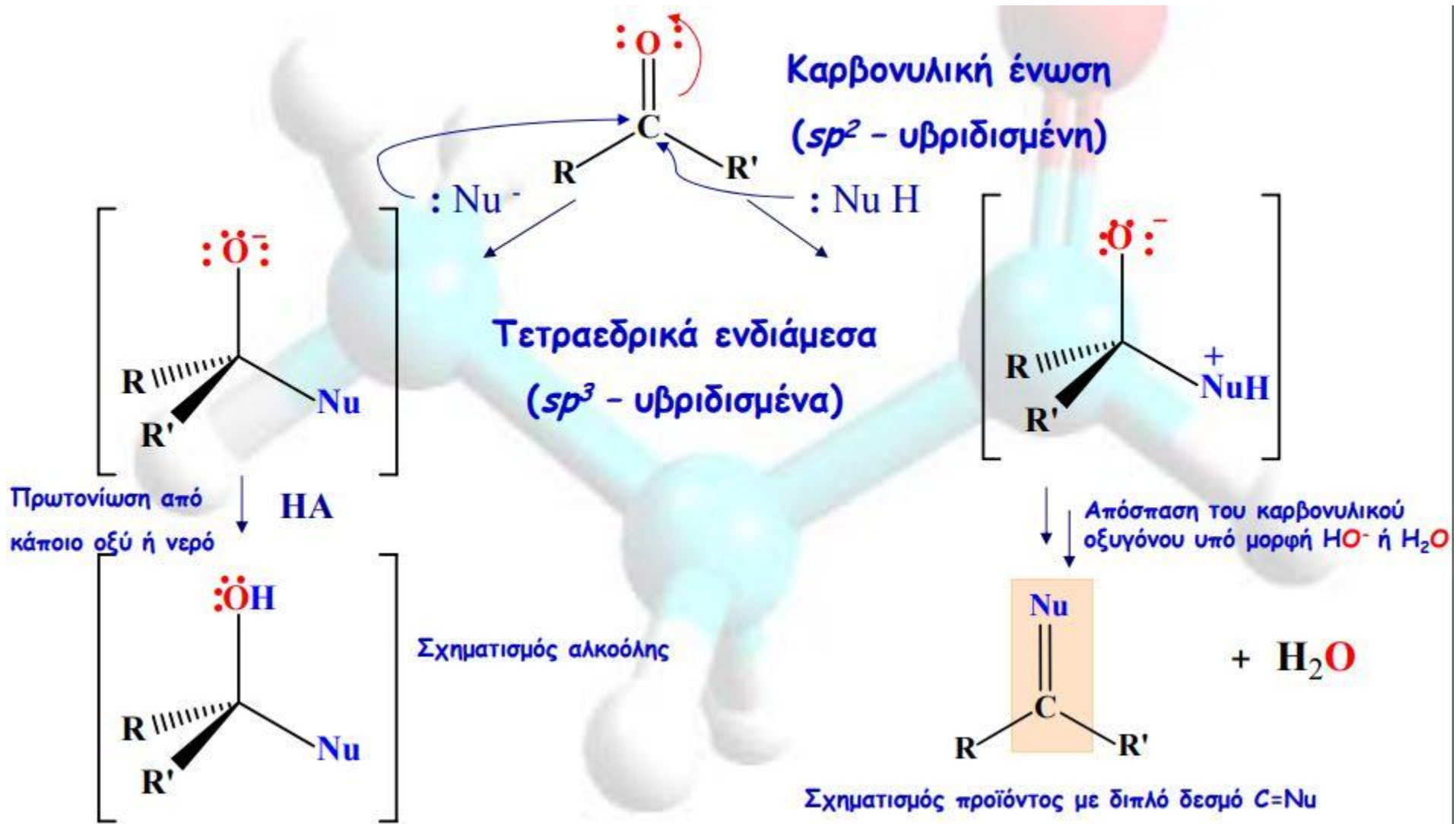


Το **καρβονυλικό οξυγόνο** φέρει μερικό **αρνητικό φορτίο**, είναι πυρηνόφιλο κέντρο (βάση κατά Lewis) και **αντιδρά με οξέα και ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια** [?]

Ο **καρβονυλικός άνθρακας** φέρει μερικό **θετικό φορτίο**, είναι ηλεκτρονιόφιλο κέντρο (οξύ κατά Lewis) και **αντιδρά με βάσεις και πυρηνόφιλα αντιδραστήρια** [?]

Ο διπλός δεσμός είναι **πολωμένος**, λόγω της **μεγαλύτερης ηλεκτροαρνητικότητας του οξυγόνου** σε σχέση με τον άνθρακα

Πυρηνόφιλη Προσθήκη Αλδεϋδών - Κετονών



Πυρηνόφιλη Προσθήκη Αλδεϋδών - Κετονών

αρνητικά
φορτισμένα πυρηνόφιλα

: Nu⁻

HO:⁻ ιόν υδροξειδίου

H:⁻ ιόν υδριδίου

R₃C:⁻ καρβανιόν

RO:⁻ ιόν αλκοξειδίου

N≡C:⁻ ιόν κυανίου

ουδέτερα πυρηνόφιλα

: Nu H

HOH νερό

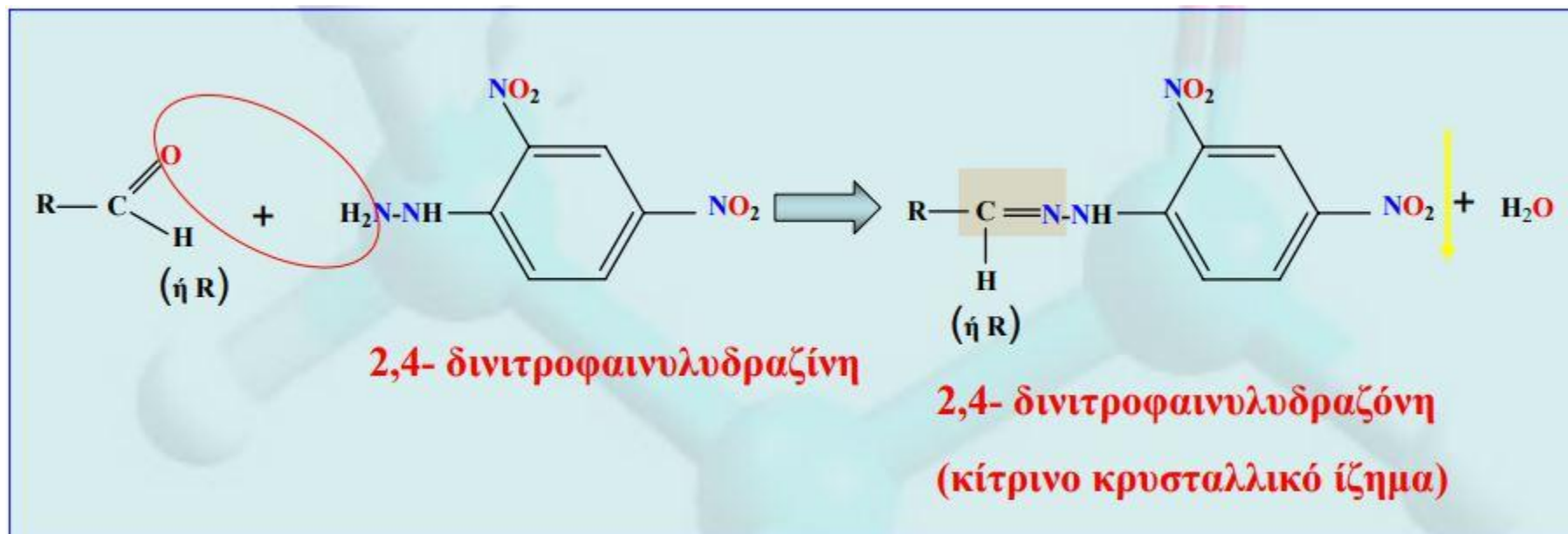
ROH αλκοόλη

H₃N: αμμωνία

RNH₂ αμίνη

Διαπίστωση της Καρβονυλικής Ομάδας σε Οργανικές Ενώσεις

Αντίδραση με 2,4 - δινιτροφαινυλϋδραζίνη

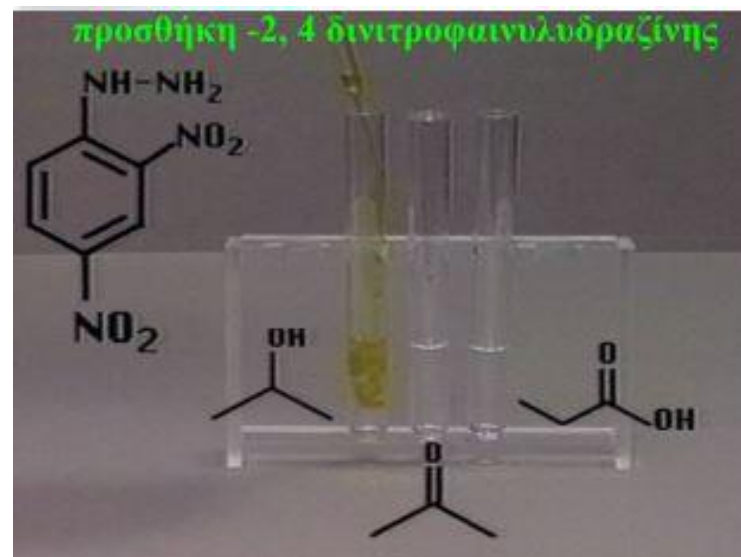
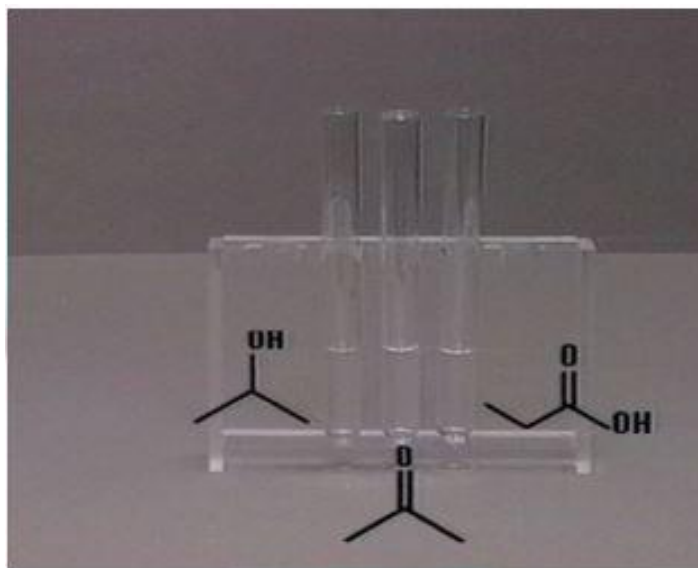


Η 2,4-δινιτροφαινυλϋδραζίνη είναι φαινυλοπαράγωγο της υδραζίνης ($H_2N - NH_2$) και είναι μία βάση.

Διαπίστωση της Καρβονυλικής Ομάδας σε Οργανικές Ενώσεις

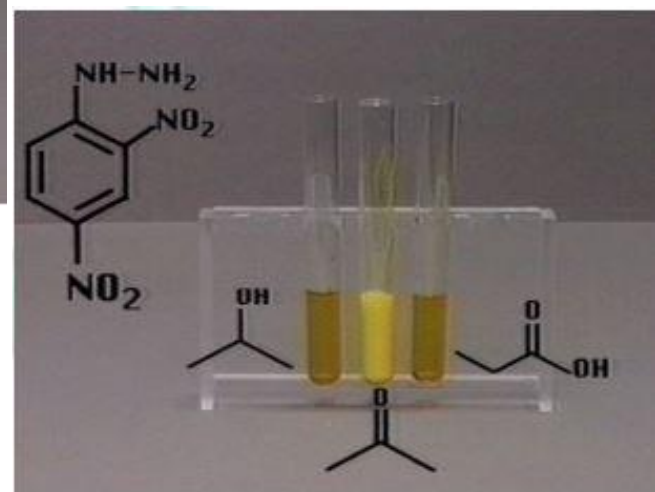
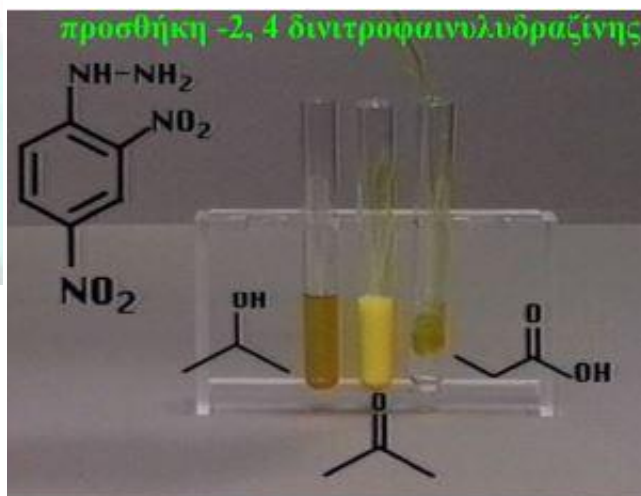
Αντίδραση με 2,4 - δινιτροφαινυλϋδραζίνη

- 2-προπανόλη
- 2-προπανόνη
(ακετόνη)
- προπιονικό οξύ



Διαπίστωση της Καρβονυλικής Ομάδας σε Οργανικές Ενώσεις

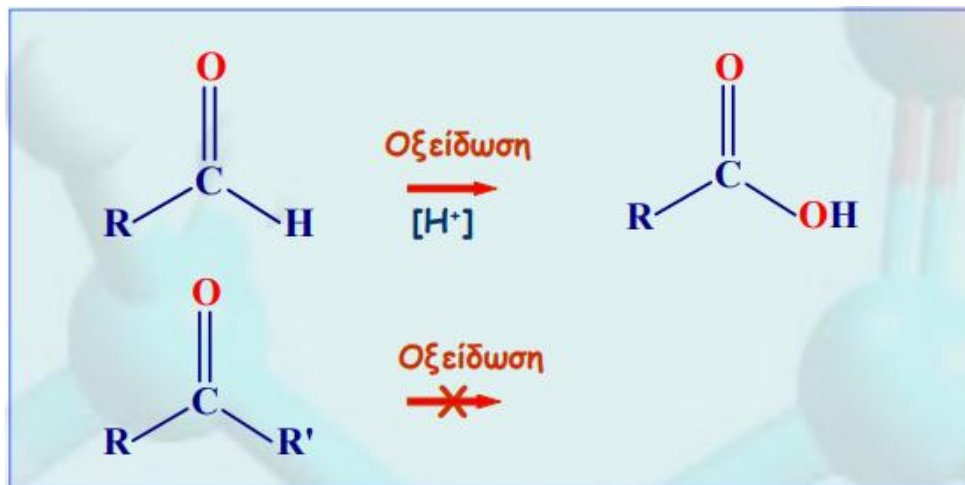
Αντίδραση με 2,4 - δινιτροφαινυλϋδραζίνη



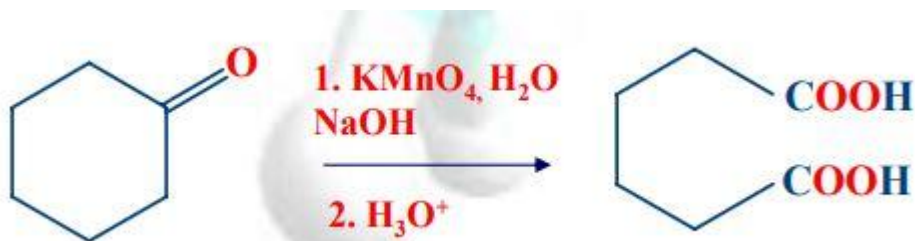
Στον δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, (ακετόνη), παρατηρείται κίτρινο ίζημα με την προσθήκη της 2,4- δινιτροφαινυλϋδραζίνης

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Οξείδωση



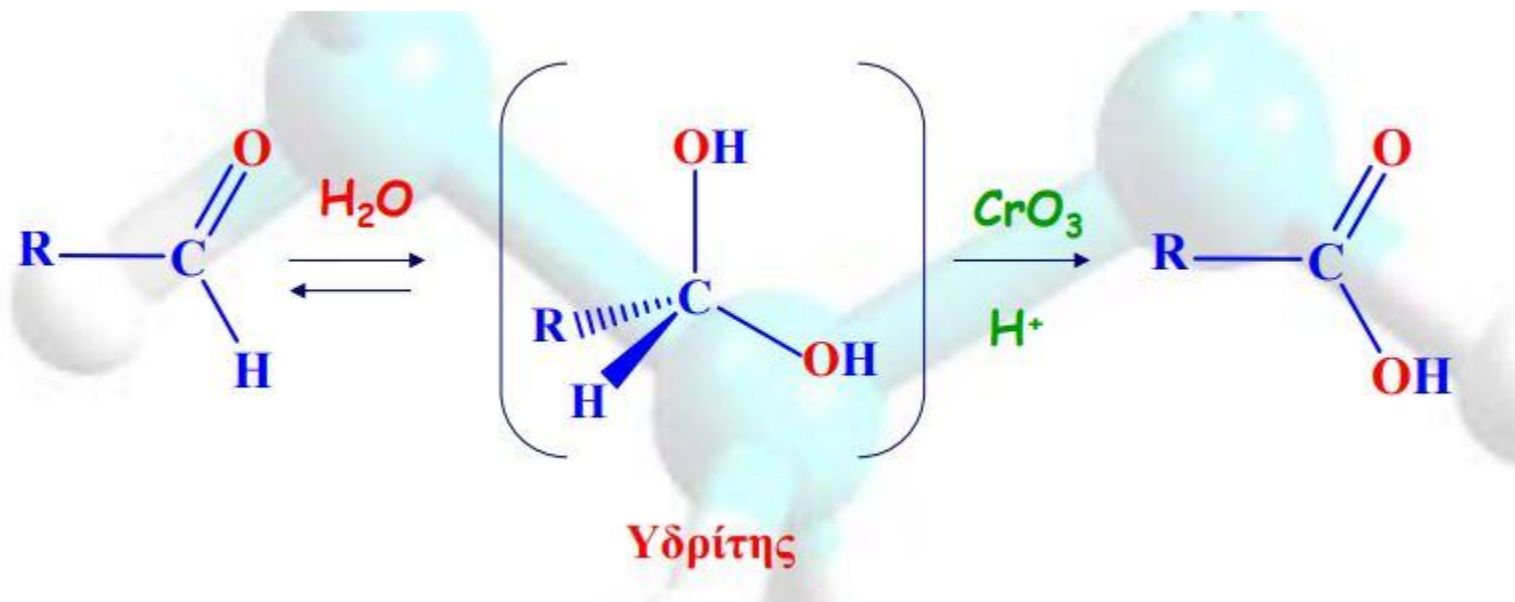
Οι **κετόνες** είναι **αδρανείς** στα **περισσότερα οξειδωτικά αντιδραστήρια**. Υφίστανται όμως βραδεία αντίδραση σχάσης του δεσμού C-C κατά την κατεργασία τους με θερμό αλκαλικό διάλυμα KMnO_4 . Η αντίδραση αυτή είναι χρήσιμη μόνο στην περίπτωση συμμετρικών κετονών, όπως η κυκλοεξανόνη, επειδή από μη συμμετρικές κετόνες σχηματίζονται μίγματα προϊόντων.



Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Οξείδωση

Μηχανισμός: Αντιστρεπτή πυρηνόφιλη προσθήκη H_2O στον καρβονυλικό άνθρακα σχηματισμός υδρίτη



Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Οξειδωτικά μέσα

Θερμό HNO_3

Θερμό KMnO_4

Αντιδραστήριο Tollens
ήπιο οξειδωτικό μέσο

Αντιδραστήριο Fehling
(Φελίγγειο υγρό) ήπιο
οξειδωτικό μέσο

Αντιδραστήριο Jones:

CrO_3 (χρωμικό οξύ) σε όξινο (με H_2SO_4) διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου

Μειονέκτημα: ευαίσθητα μόρια είναι δυνατό να υποστούν δευτερεύουσες αντιδράσεις λόγω των όξινων συνθηκών στις οποίες λαμβάνει χώρα η οξείδωσή τους.

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Tollens: Αλκαλικό διάλυμα του σύμπλοκου ιόντος (αργυροαμινοϊόν) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

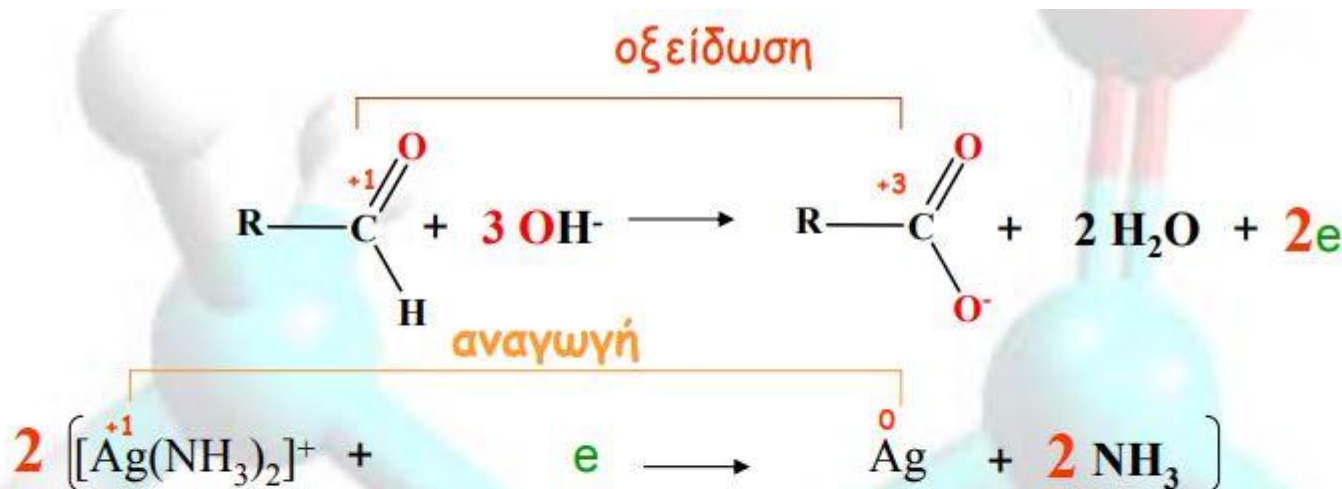
Παρασκευή: προσθέτουμε σε διάλυμα AgNO_3 , σταγόνες διαλύματος NaOH και στη συνέχεια σταγόνες NH_4OH μέχρις ότου διαλυθεί το ίζημα του Ag_2O που σχηματίσθηκε αρχικά.



Σύμπλοκο αργυροαμινοϊόν

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

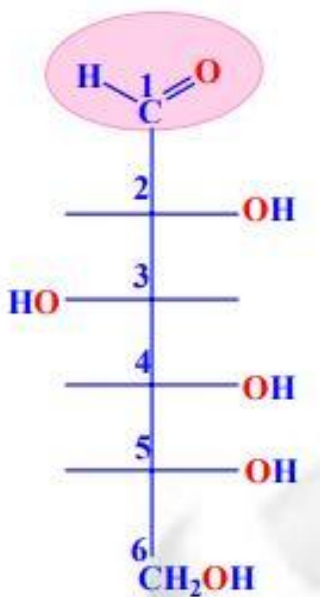
Αντιδραστήριο Tollens



Σχηματίζεται άλας του καρβοξυλικού οξέος με το ιόν αμμωνίου NH_4^+ .

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Tollens

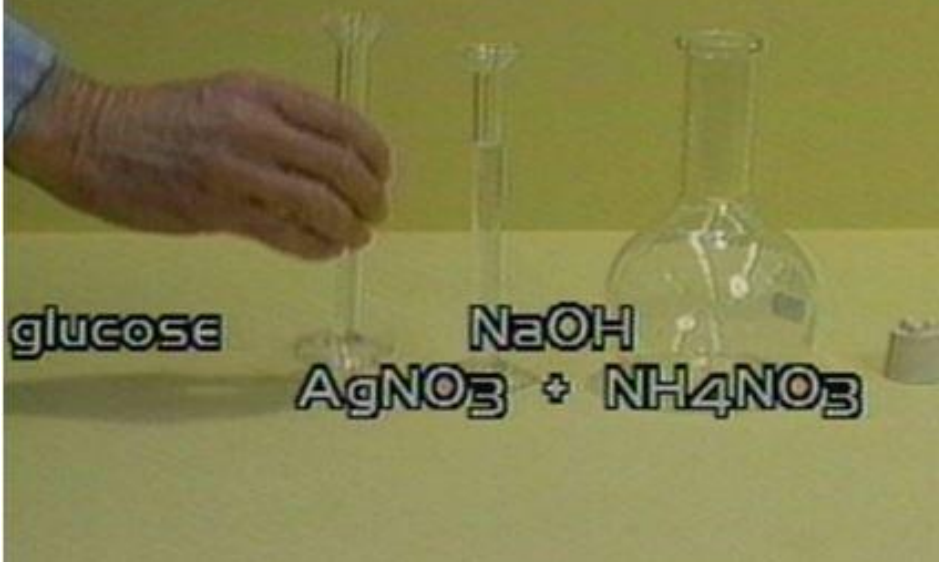


Η γλυκόζη περιέχει στο μόριο της μία αλδεϋδομάδα. Για το λόγο αυτό οξειδώνεται κατά την αντίδρασή της με το αντιδραστήριο Tollens σχηματίζοντας γλυκονικό οξύ.

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Tollens

Προσθήκη διαλύματος νιτρικού αργύρου και νιτρικού αμμωνίου



Προσθήκη διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου



Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Tollens



Σχηματισμός κατόπτρου στα τοιχώματα της φιάλης



Διάκριση Αλειφατικών – Αρωματικών Αλδεϋδών

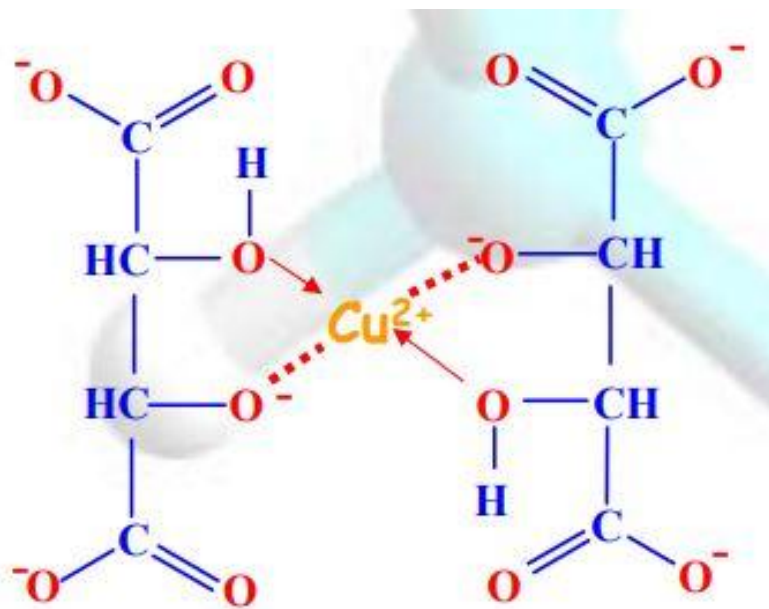
Αντιδραστήριο Fehling: Έντονα αλκαλικό διάλυμα δισθενών ιόντων Cu^{2+} σε μορφή συμπλόκου με τρυγικά ιόντα.

Παρασκευή: αναμειγνύουμε διάλυμα CuSO_4 (Fehling A) με αλκαλικό διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου (Fehling B).



Διάκριση Αλειφατικών – Αρωματικών Αλδεϋδών

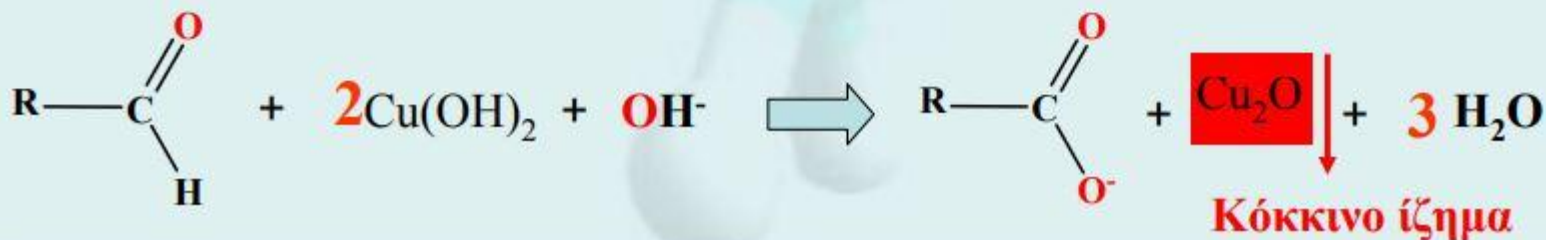
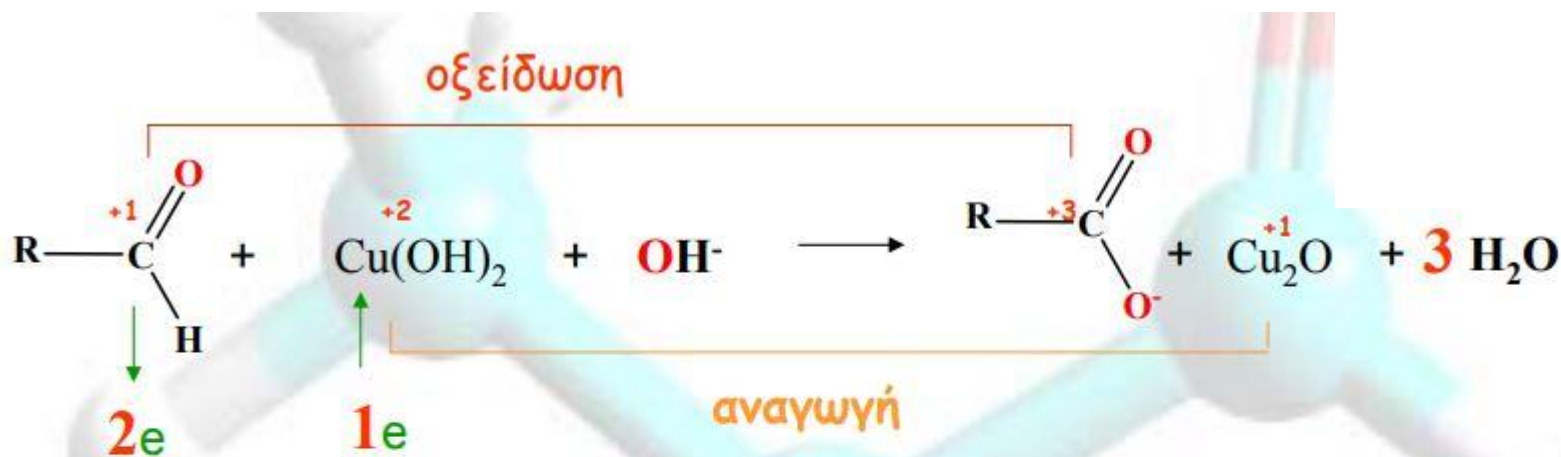
Αντιδραστήριο Fehling: Έντονα αλκαλικό διάλυμα δισθενών ιόντων Cu^{2+} σε μορφή συμπλόκου με τρυγικά ιόντα



Σύμπλοκο δισθενών ιόντων Cu^{2+} με τρυγικά ιόντα

Διάκριση Αλειφατικών – Αρωματικών Αλδεϋδών

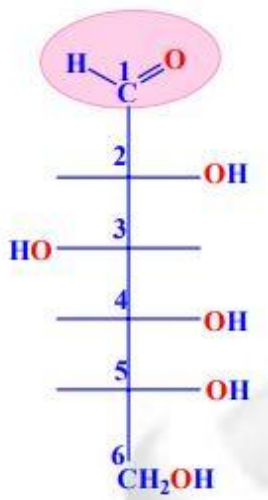
Αντιδραστήριο Fehling



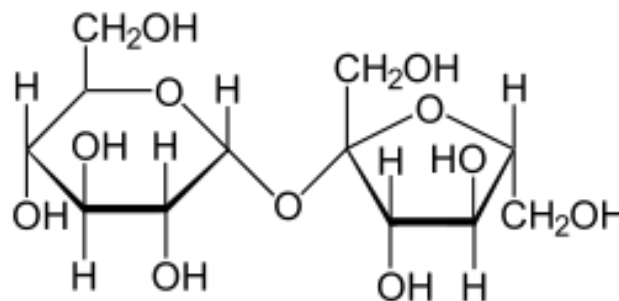
Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Fehling

Η παρουσίαση του πειράματος αναφέρεται στην αντίδραση της γλυκόζης και της σακχαρόζης με το αντιδραστήριο Fehling.



Γλυκόζη



Γλυκόζη + Φρουκτόζη

Σακχαρόζη

Σε αντίθεση με τη γλυκόζη, η σακχαρόζη δεν περιέχει στο μόριο της αλδεϋδομάδα και επομένως δεν αναμένεται να αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling.

Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Fehling

Διάλυμα CuSO_4



Προσθήκη διαλύματος που περιέχει
 KOH και τρυγικό καλιονάτριο



Διάκριση Αλδεϋδών - Κετονών

Αντιδραστήριο Fehling

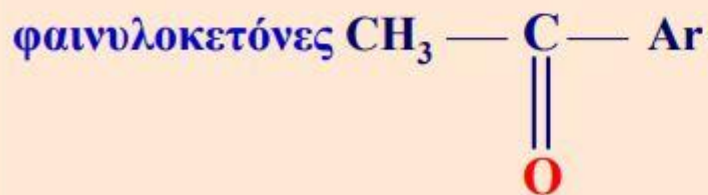
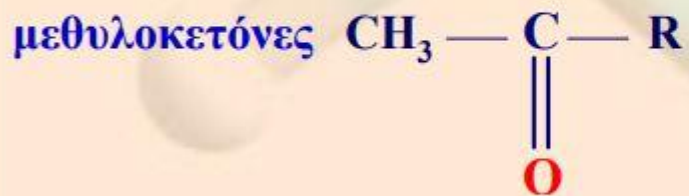
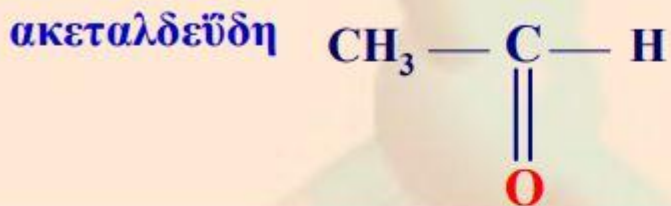


Διάκριση Μεθυλοκετονών

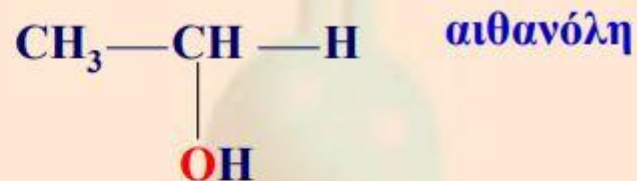
Αντίδραση Ιωδοφορμίου

Προσθέτουμε στο προς ανάλυση δείγμα, NaOH και I₂

A. Κατηγορία ενώσεων



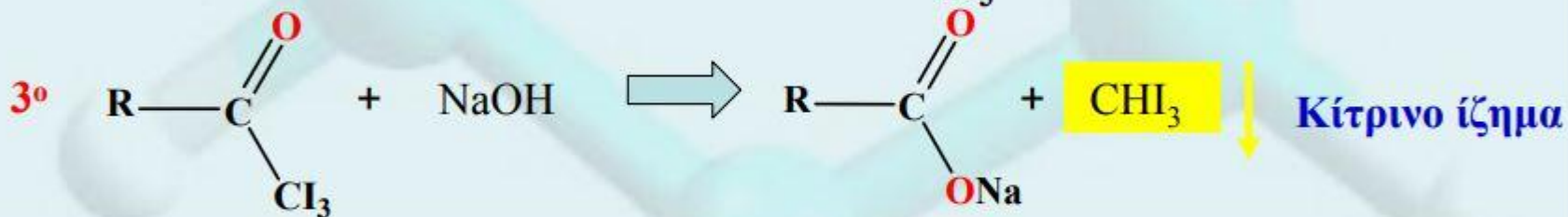
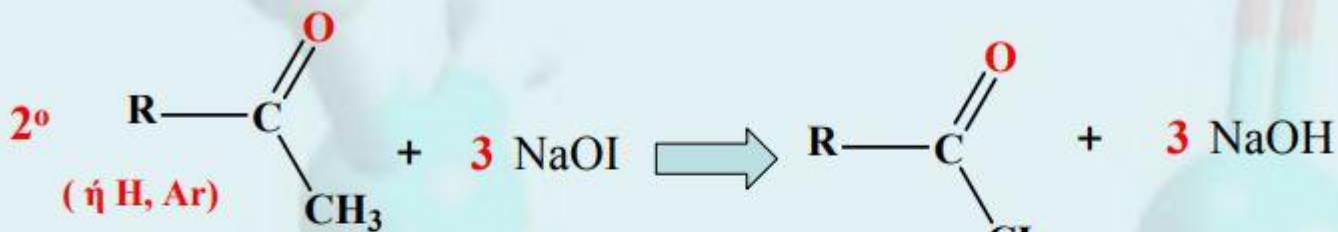
B. Κατηγορία ενώσεων



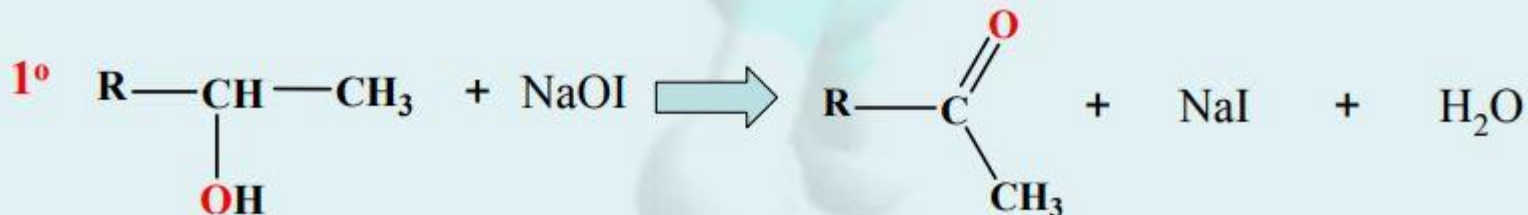
Διάκριση Μεθυλοκετονών

Αντίδραση Ιωδοφορμίου

A. Κατηγορία ενώσεων



B. Κατηγορία ενώσεων

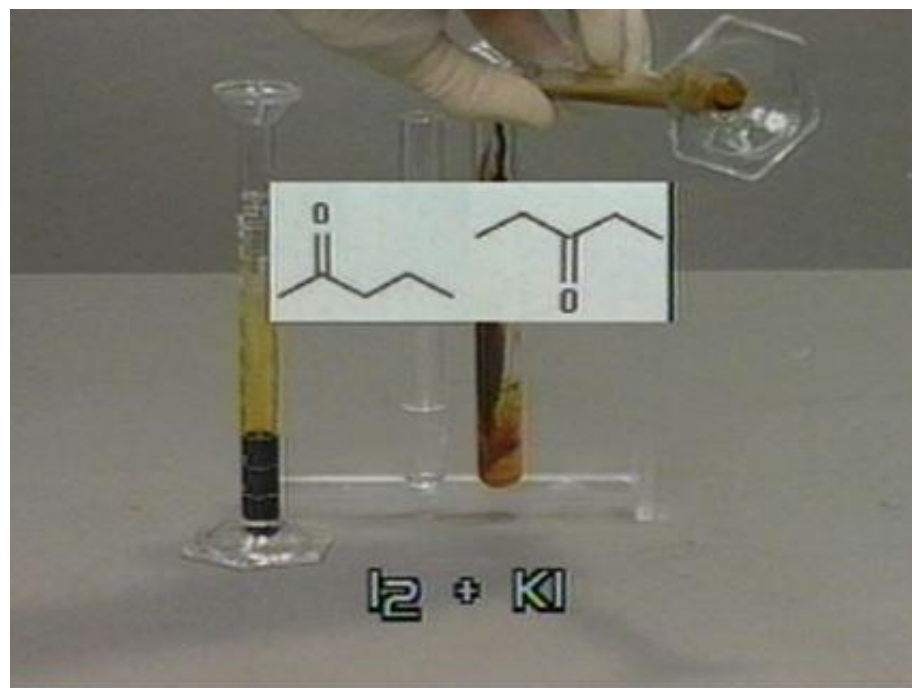
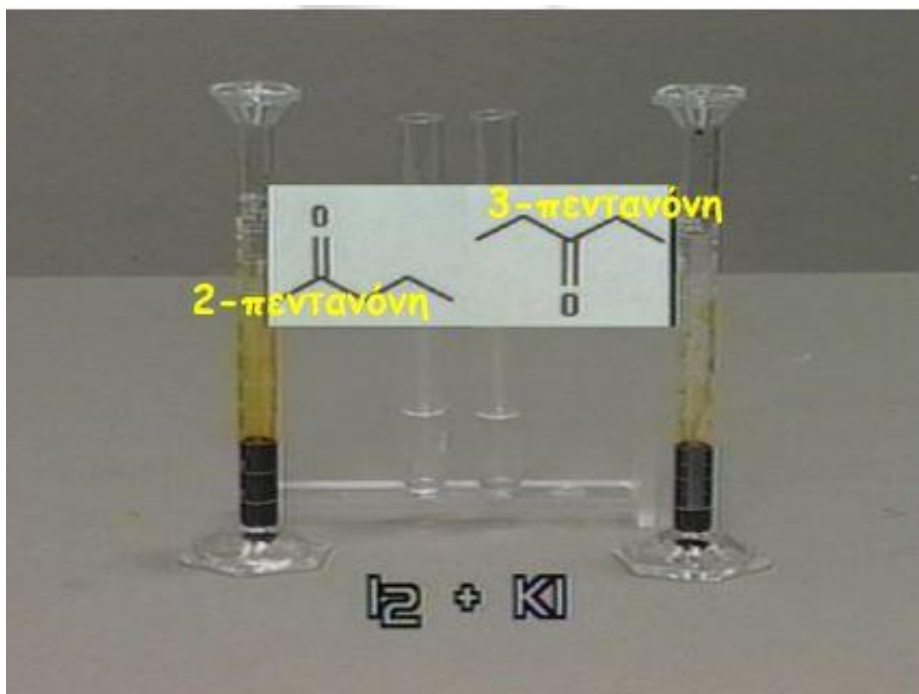


➤ Στη συνέχεια ακολουθείται ο ίδιος μηχανισμός (στάδια 2 και 3)

Διάκριση Μεθυλοκετονών

Αντίδραση Ιωδοφορμίου

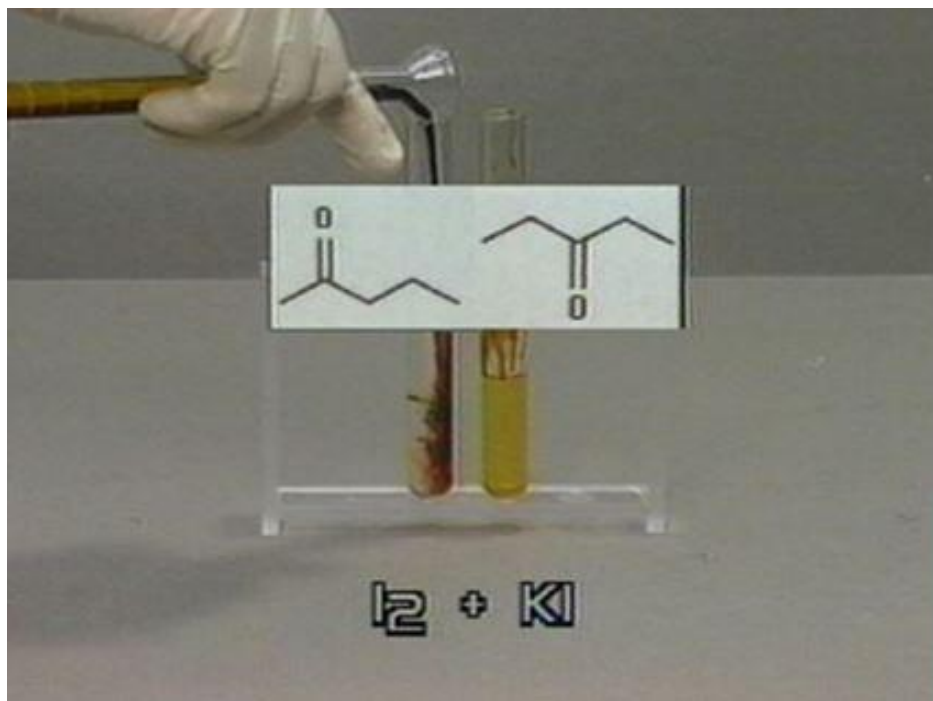
Προσθήκη διαλύματος I_2 και KI σε αλκαλικό διάλυμα 3-πεντανόνης



Διάκριση Μεθυλοκετονών

Αντίδραση Ιωδοφορμίου

Προσθήκη διαλύματος I_2 και KI σε
αλκαλικό διάλυμα 2-πεντανόνης



Συνοπτική πορεία διάκρισης Αλδεϋδών - Κετονών

Το άγνωστο δείγμα μας είναι αλδεϋδη ή κετόνη;

Αντιδραστήριο Tollens

Ναι

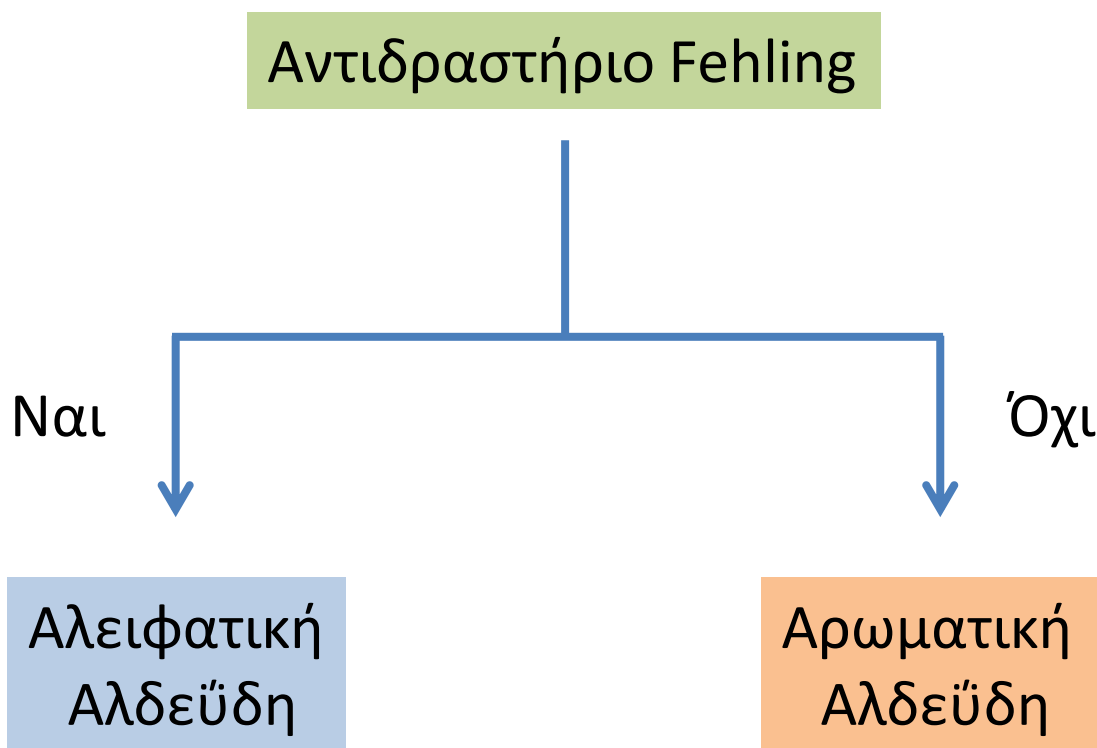
Όχι

Αλειφατική ή
Αρωματική Αλδεϋδη

Κετόνη

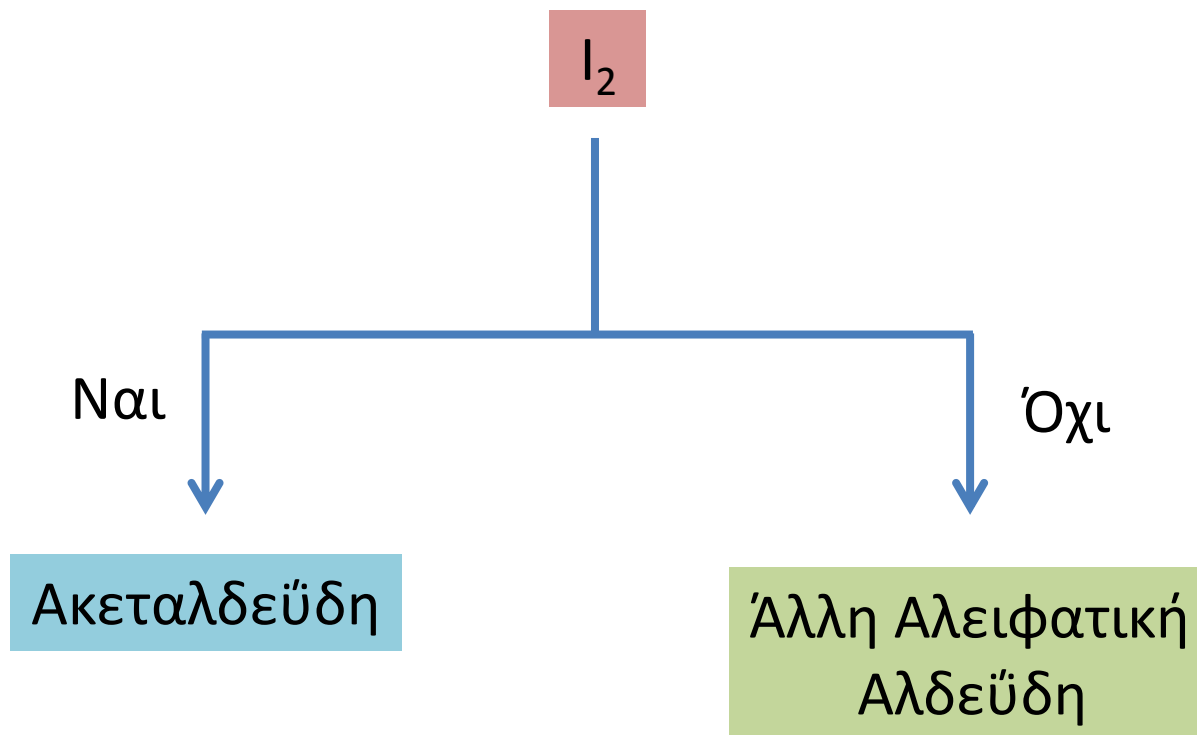
Συνοπτική πορεία διάκρισης Αλδεϋδών - Κετονών

Αν καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία αλδεϋδη πως μπορούμε να διακρίνουμε αν είναι αλειφατική ή αρωματική;



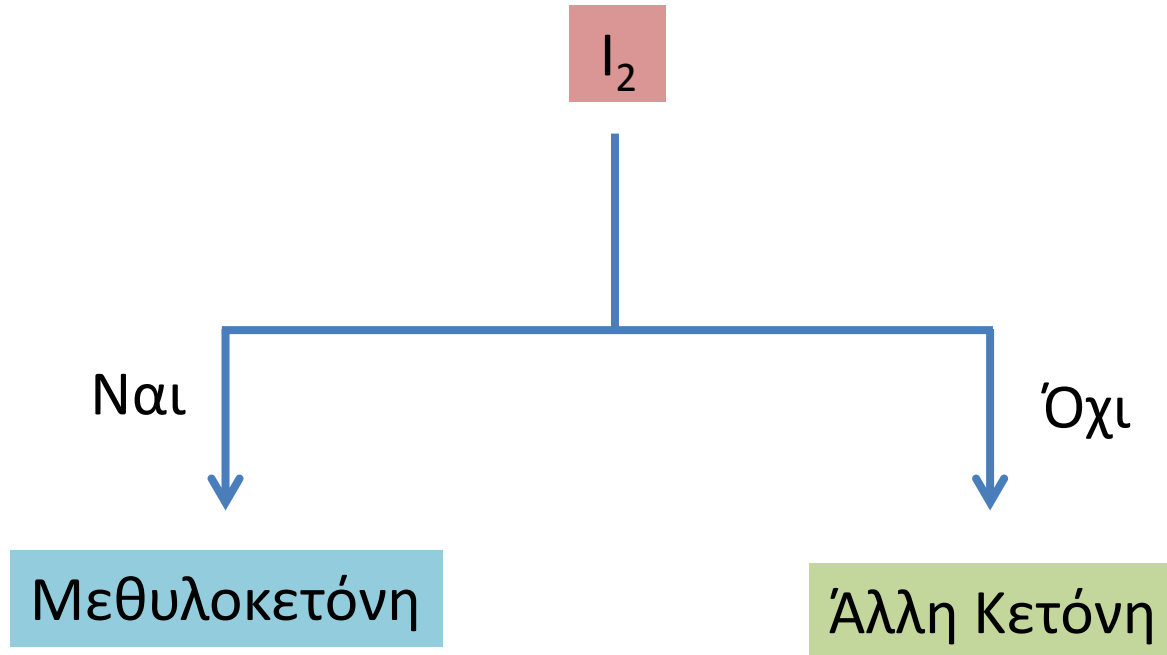
Συνοπτική πορεία διάκρισης Αλδεϋδών - Κετονών

Αν καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία αλειφατική αλδεϋδη πως μπορούμε να διακρίνουμε αν είναι ακεταλδεϋδη;



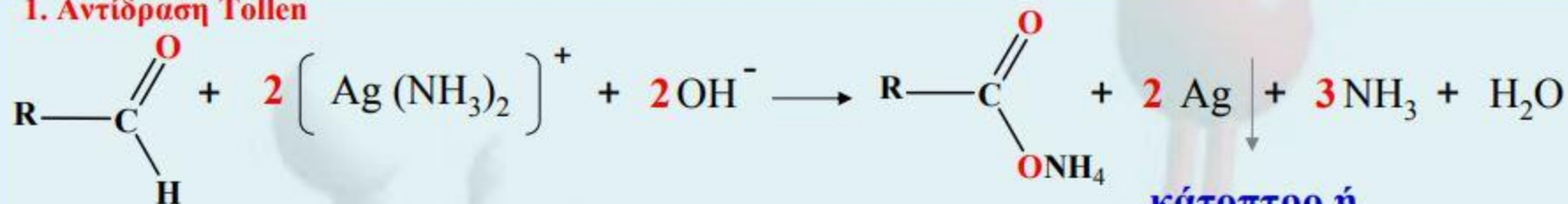
Συνοπτική πορεία διάκρισης Αλδεϋδών - Κετονών

Αν καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία κετόνη πως μπορούμε να διακρίνουμε αν είναι μεθυλοκετόνη;

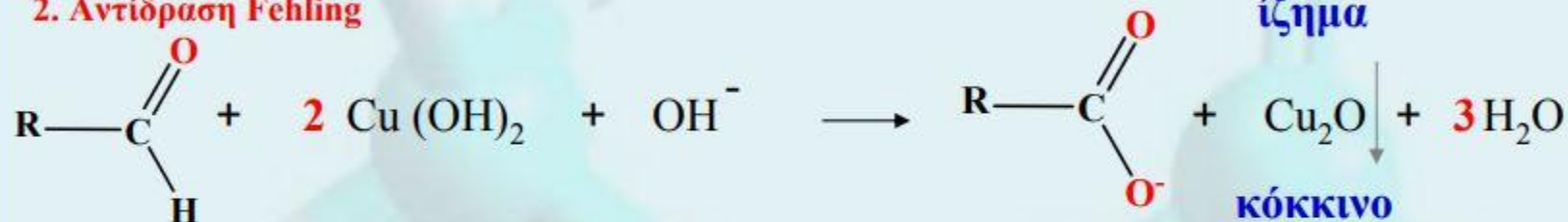


Συνοπτική Παρουσίαση των Αντιδράσεων του Μαθήματος

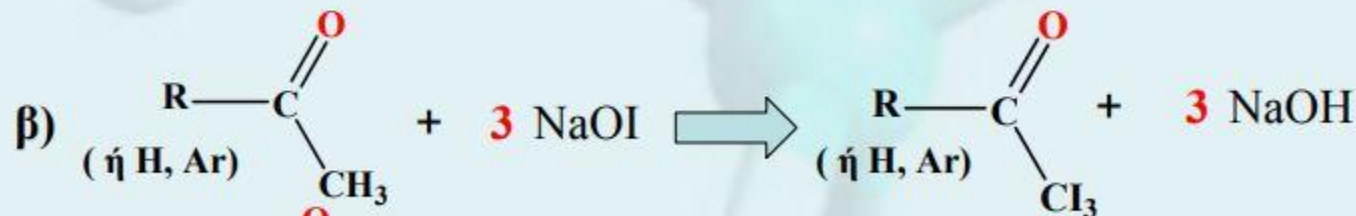
1. Αντίδραση Tollen



2. Αντίδραση Fehling



3. Αντίδραση Ιωδοφορμίου



Οπτικοακουστικό Υλικό

https://www.youtube.com/watch?v=i_k8PWNZOLQ

<https://www.youtube.com/watch?v=7l-y3l3VzM8>