

Уральский государственный  
аграрный университет

Л-6

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

# Органическая химия

## Альдегиды и кетоны (ч.2)

Екатеринбург, 2019-2020

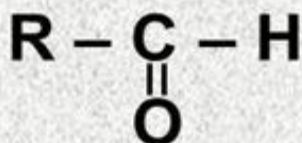
# План

- 1. Классификация.**
- 2. Номенклатура и изомерия.**
- 3. Методы получения.**
- 4. Физические свойства.**
- 5. Химические свойства.**

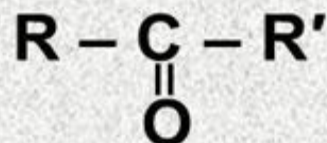
## П.1 Классификация

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны – соединения, общие формулы которых имеют следующий вид:

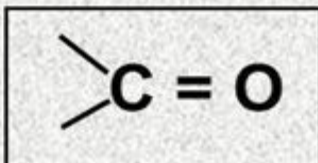


альдегид



кетон

И альдегиды и кетоны – соединения, которые содержат одну и ту же функциональную группу – карбонильную группу:



карбонильная группа  
(оксо- или кетогруппа)

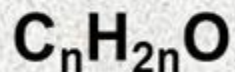
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Отсюда их название: карбонильные соединения.

У кетонов обе валентности карбонильного углерода затрачиваются на связь с углеводородными радикалами.

У альдегидов одна валентность затрачивается на связь с радикалом, вторая – на связь с водородом.

*Альдегиды и кетоны изомерны:*



**общая формула насыщенных  
альдегидов и кетонов**



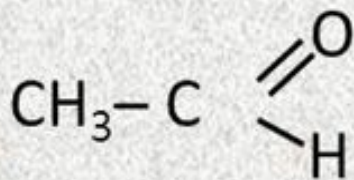
## П.2 Номенклатура и изомерия

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

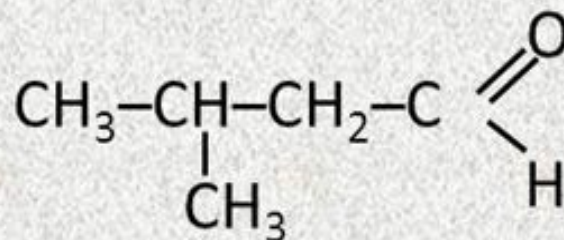
### НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

название альдегида	=	название углеводорода	+	аль
-----------------------	---	--------------------------	---	-----



этаналь

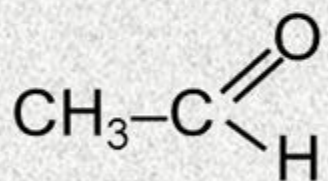


3-метилбутаналь

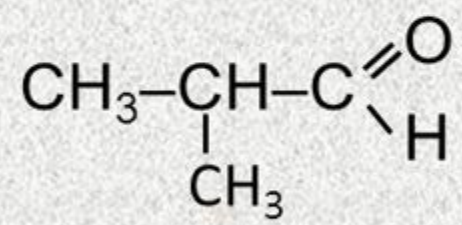
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2. Рациональная номенклатура альдегидов:

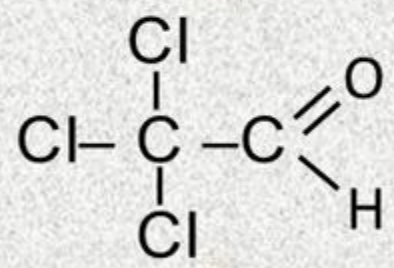
название альдегида	=	названия заместителей	+	уксусный альдегид
-----------------------	---	--------------------------	---	----------------------



уксусный  
альдегид



диметилуксусный  
альдегид



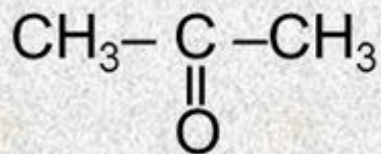
трихлоруксусный  
альдегид



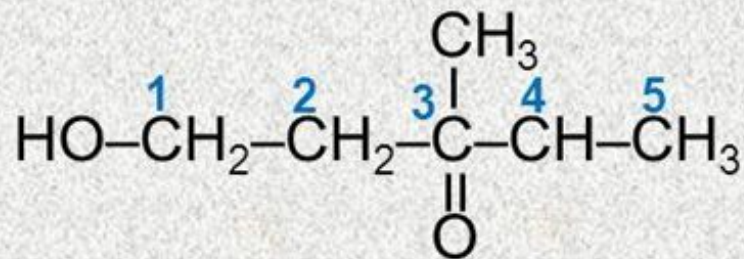
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

### 3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон  
(ацетон)

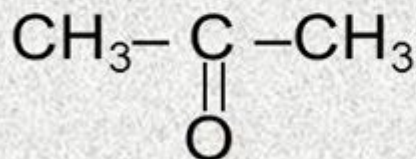


1-гидрокси-  
-3-метилпентанон-3

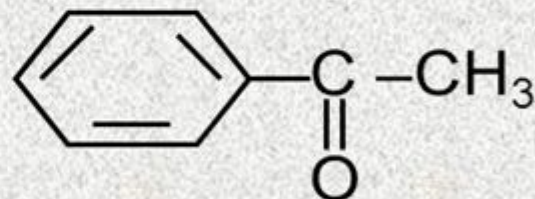
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

### 4. Рациональная номенклатура кетонов:

**название кетона = названия радикалов + кетон**



**диметилкетон**



**метилфенилкетон  
(ацетофенон)**

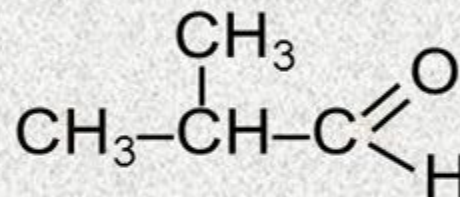
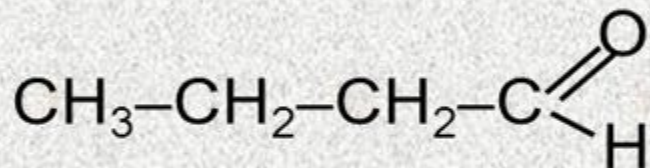


## П.2 Номенклатура и изомерия (продолжение)

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

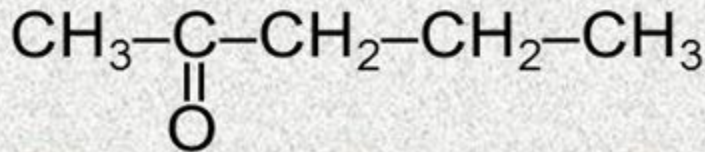
#### ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.

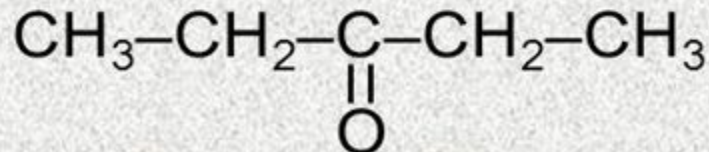


**Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:**

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи



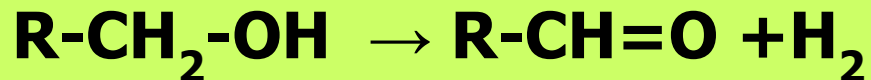
**пентанон-2**



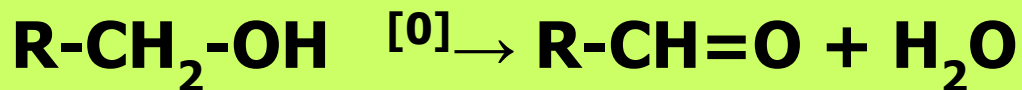
**пентанон-3**

### П.3. Методы получения альдегидов и кетонов

1. Каталитическое дегидрирование спиртов ( $t^\circ$ , Cu):



2. Окисление спиртов (каталитическое или под действием окислителей):

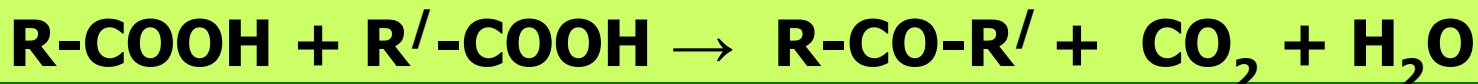


3. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных

(в присутствии NaOH):

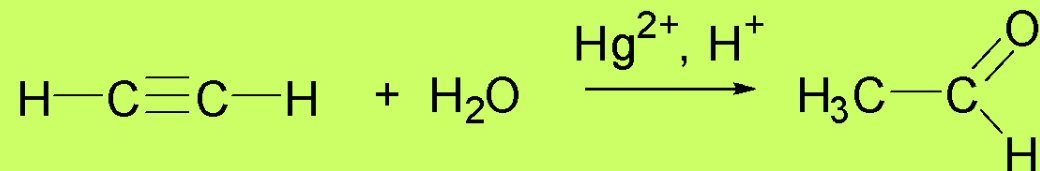
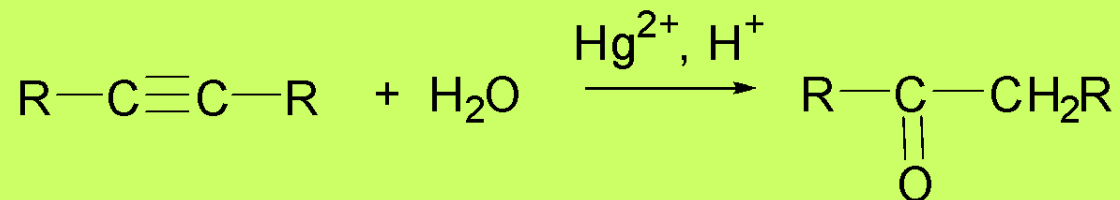
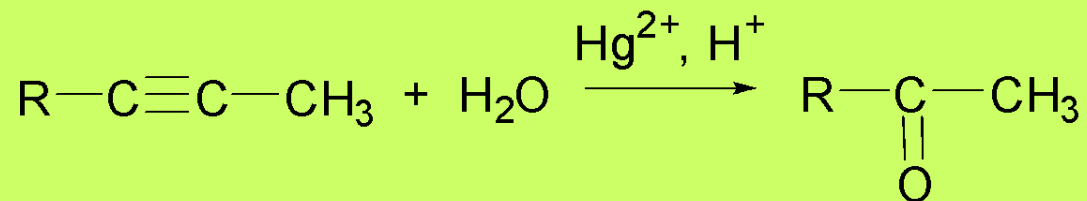


4. Пиролиз органических кислот: ( $t^\circ$ , CaO)



## П.3.Методы получения альдегидов и кетонов (продолжение)

### 5. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)





## П.4. Физические свойства

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Так как альдегиды и кетоны – полярные соединения, они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения сравнимого молекулярного веса, но ниже, чем у спиртов, что указывает на отсутствие у оксосоединений существенной молекулярной ассоциации.

Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

С увеличением размера молекул (начиная с  $C_5$ ) растворимость резко уменьшается; высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом

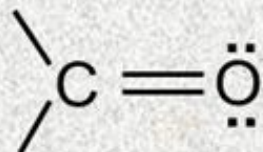
(п. 4. продолжение)

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость  
альдегидов и  
кетонов

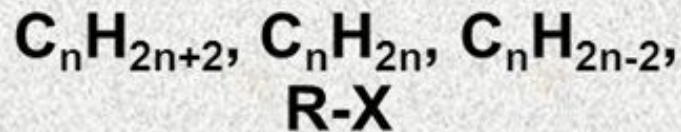
>

Растворимость  
углеводородов и  
галогенпроизводных  
со сравнимой Mr



до C<sub>5</sub>

>



(X = Cl, Br, J)



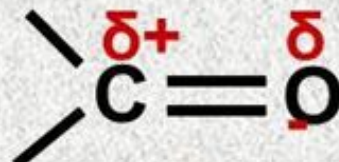
## П.5 Химические свойства

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

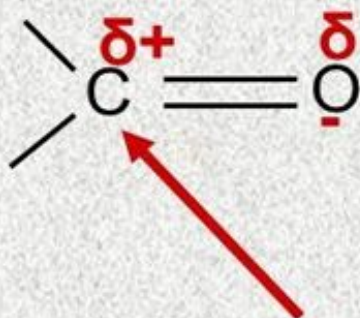
#### **ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:**

1. Плоское строение оксогруппы, отсюда доступность группы для атаки сверху и снизу.
2. Карбонильная группа содержит двойную углерод-кислородную связь, которая сильно поляризована:





## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

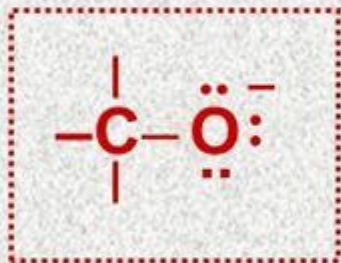


чем больше заряд  $\delta+$   
на углероде, тем выше  
реакционная способность  
оксосоединений

электронодефицитный центр:  
место нуклеофильной (Nu) атаки  
(реакция присоединения)

## **ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:**

**3. Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:**



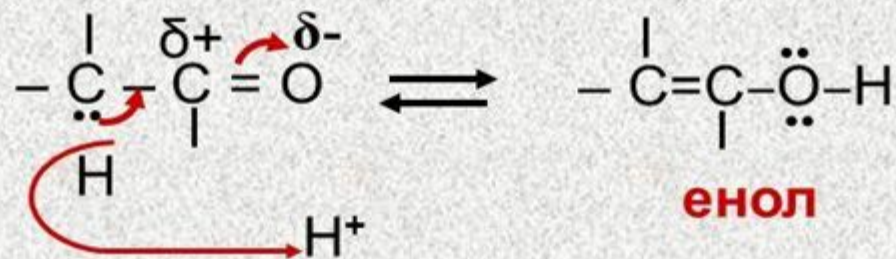
**В этом состоянии кислород не проявляет большой реакционной способности**

**Вывод:** типичными реакциями альдегидов и кетон-ов будут реакции нуклеофильного присоединения.



## ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

Кроме того карбонильная группа увеличивает кислотность атомов водорода, связанных с  $\alpha$ -углеродным атомом за счёт оттягивания электронной плотности:

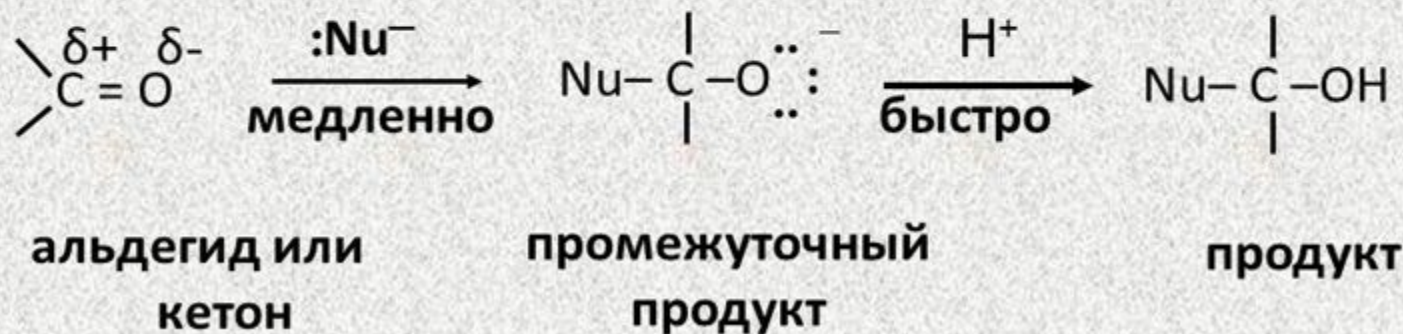




# ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Процесс протекает ступенчато и начинается с медленной атаки нуклеофила ( $\text{:Nu}^-$ ) по карбонильному углероду; образовавшийся анион быстро присоединяет электрофил  $\text{E}^+$  (например  $\text{H}^+$ ):

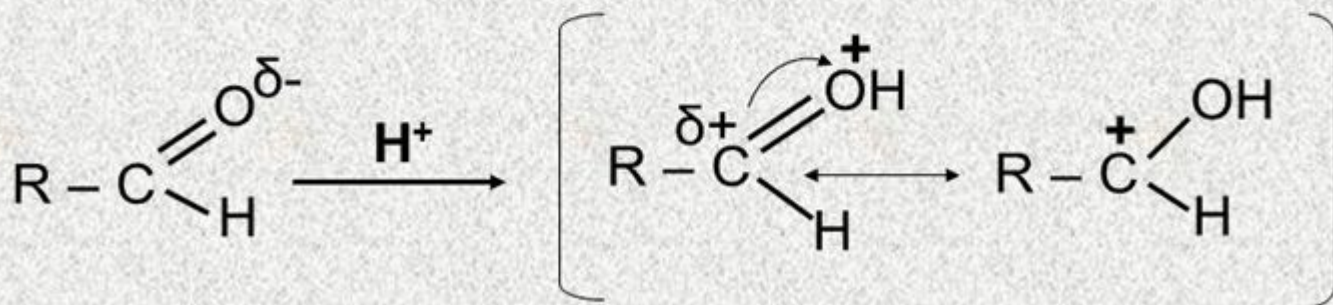


## ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

**В роли :Nu выступают:**  $\text{:CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :,  $\text{R-OH}$ ,  $\text{:NH}_3$   
 $(\text{:NH}_2\text{R}, \text{:NHR}_2, \text{:NR}_3)$  и др.

### КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

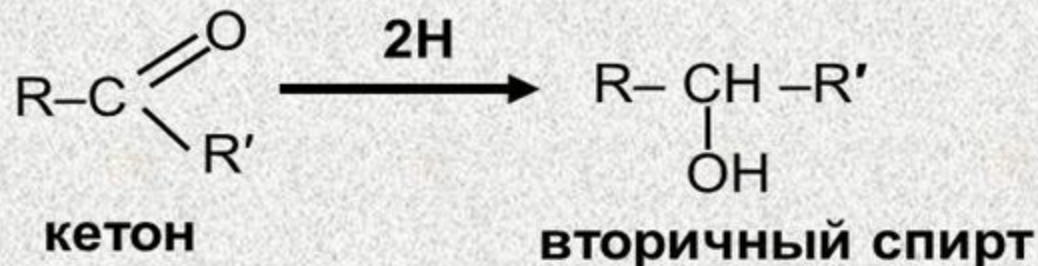
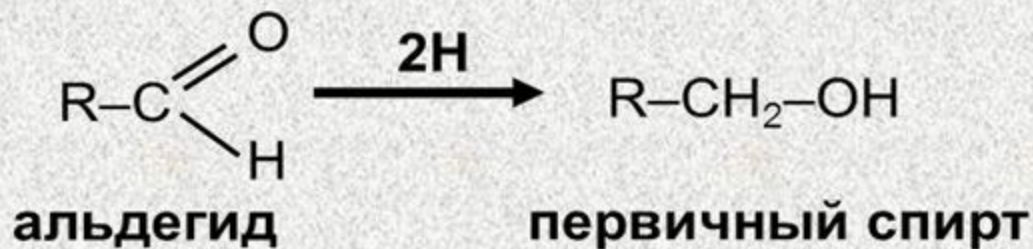
Нуклеофильное присоединение облегчается в кислой среде:





## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

1. Присоединение водорода с образованием спиртов:

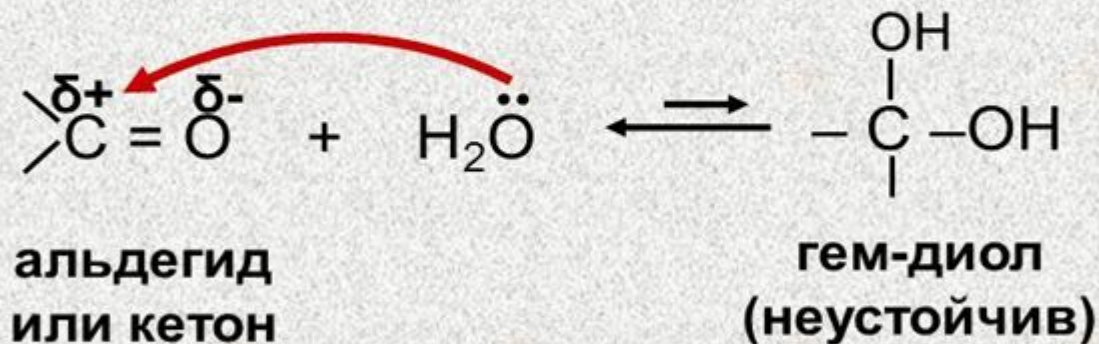


Эффективными восстановителями являются гидриды металлов:  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ , где роль **Nu**: играет  $:\text{H}^-$



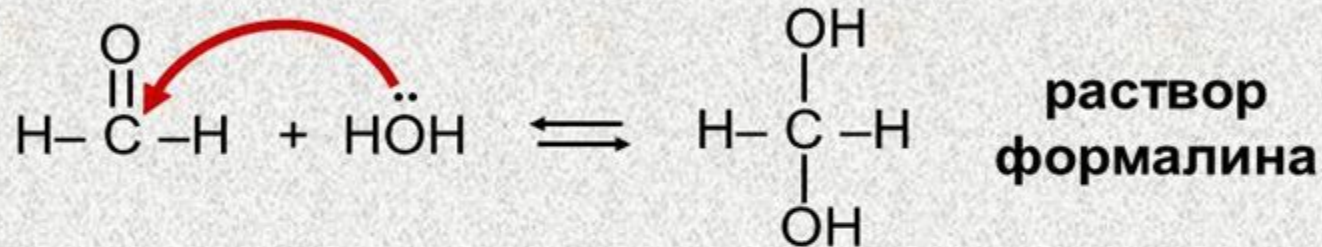
## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

2. Присоединение воды (гидратация) с образованием гем-диолов:

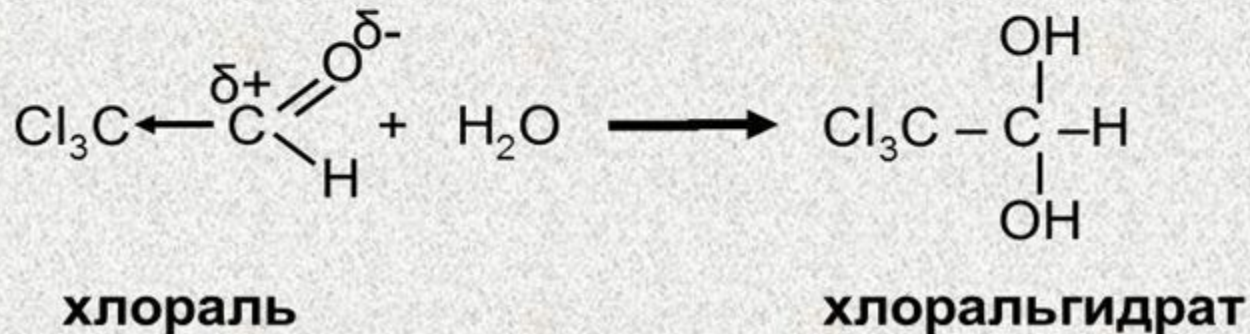


**Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:**

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ



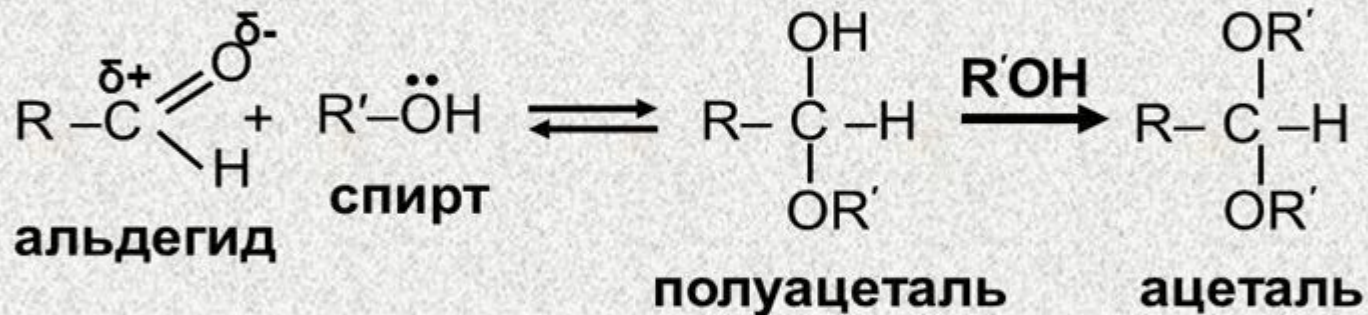
Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:





## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

3. Присоединение спиртов с образованием полу-ацеталей и ацеталей:



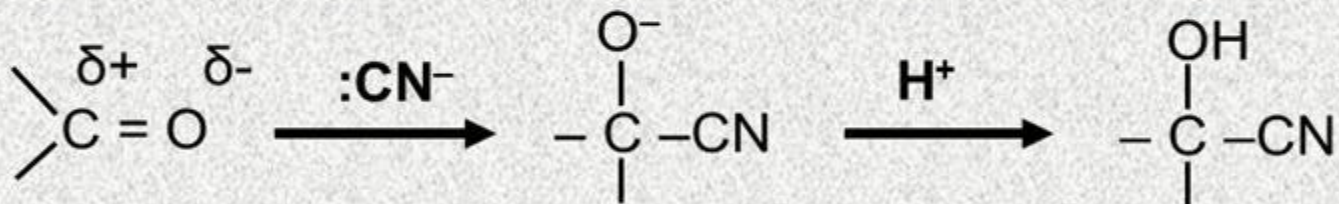
**Полуацетали** – неполные простые эфиры гем-диола. Неустойчивы.

**Ацетали** – полные простые эфиры гем-диола. Устойчивы.



## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

4. Присоединение цианид-иона :CN<sup>-</sup>

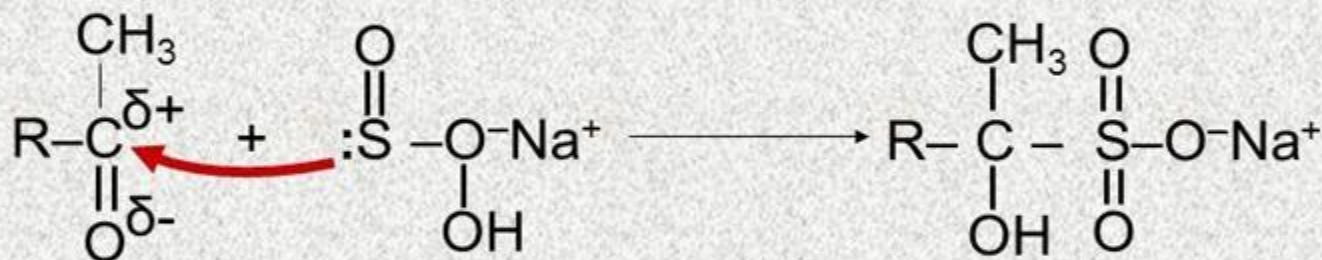


альдегид  
или кетон

гидроксинитрил

## РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

5. Присоединение бисульфита натрия с образованием бисульфитных соединений:

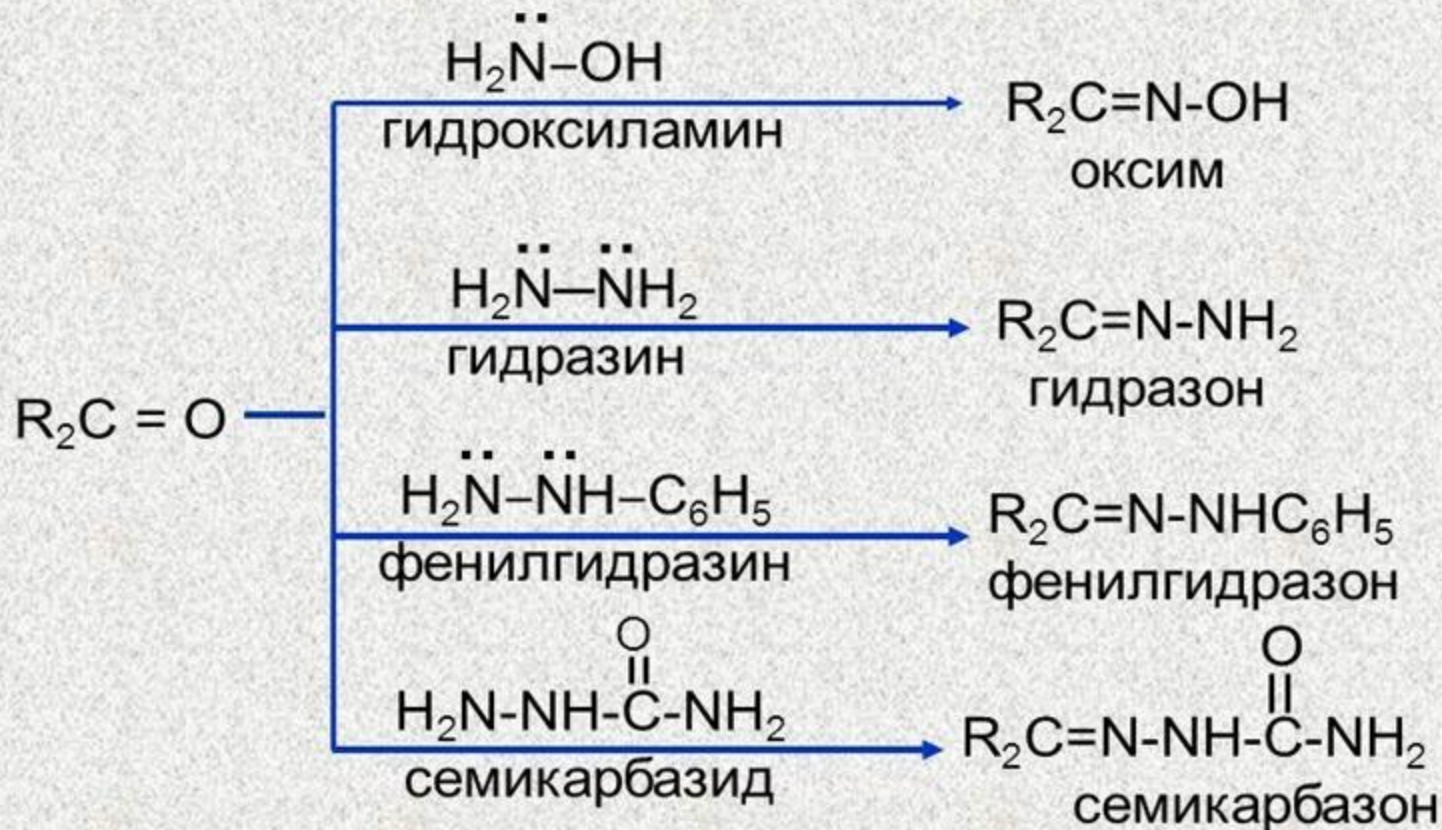


**легко гидролизуются  
с образованием исходных  
оксосоединений (в  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ )**



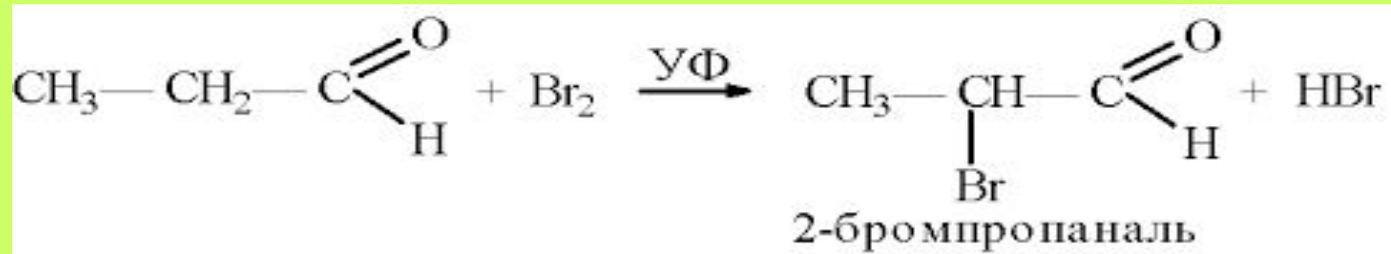
## ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА.

### РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ

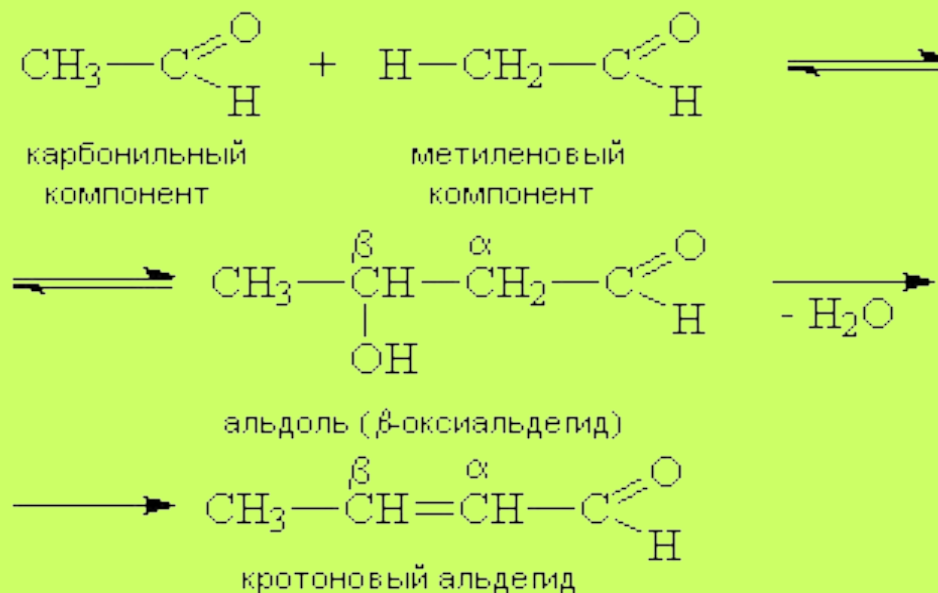


## Реакции с участием атома водорода в $\alpha$ -положении к карбонильной группе:

### 1. Взаимодействие с галогенами



### 2. Альдольная конденсация





# ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

## *Качественные реакции*

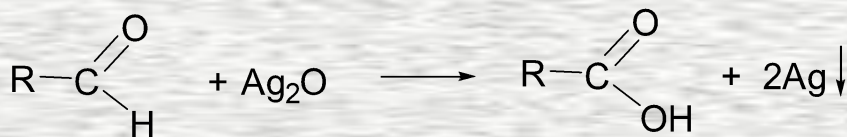
Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:



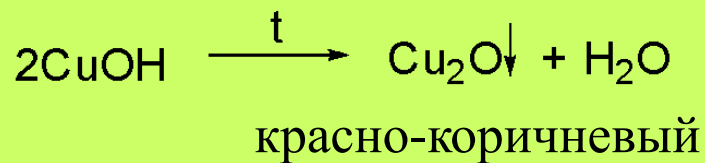
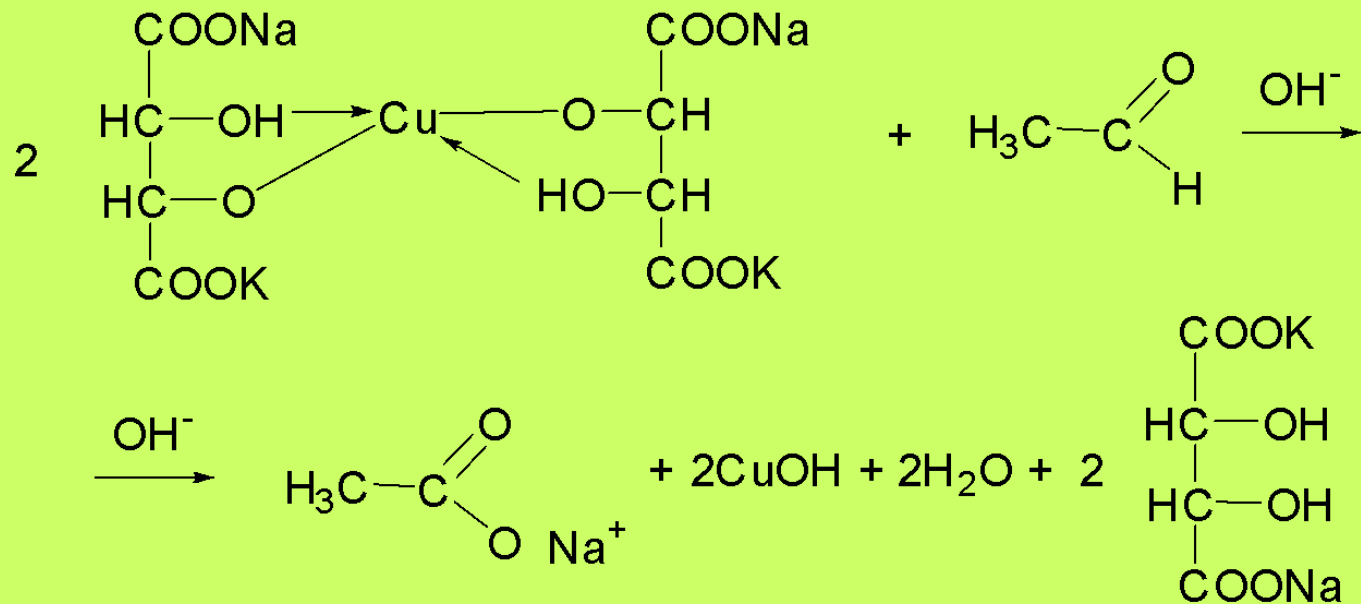
## РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА



в упрощенном виде:

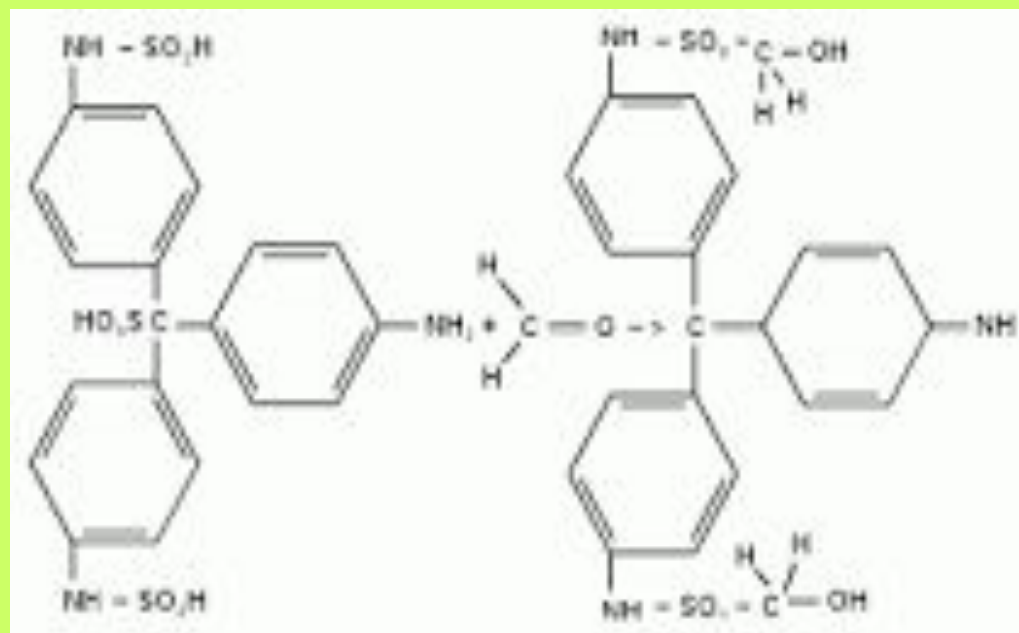


## Реакция "медного зеркала" с реактивом Фелинга





# Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой (фиолетово-малиновое окрашивание)



## Реакция кетонов с нитропруссидом натрия

- Ацетон с нитропруссидом натрия в щелочной среде дает интенсивно-красную окраску:

