Уральский государственный
аграрный университет

Л-6

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

Органическая химия
Альдегиды и кетоны (ч.2)

Екатеринбург, 2019-2020

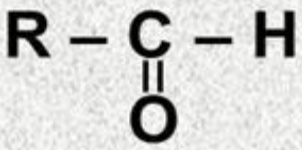
План

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

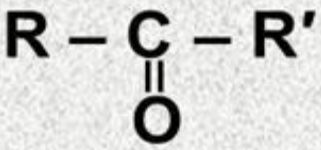
П.1 Классификация

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

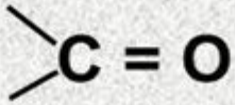


альдегид



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:

$$C_nH_{2n}O$$

общая формула насыщенных альдегидов и кетонов

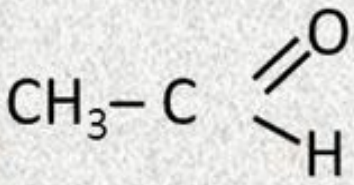
П.2 Номенклатура и изомерия

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

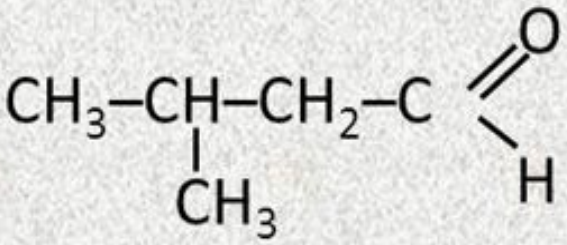
НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

название альдегида	**=**	**название углеводорода**	**+**	**аль**



этаналь

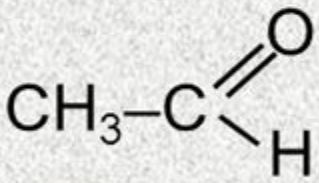


3-метилбутаналь

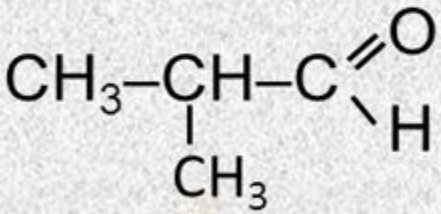
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2. Рациональная номенклатура альдегидов:

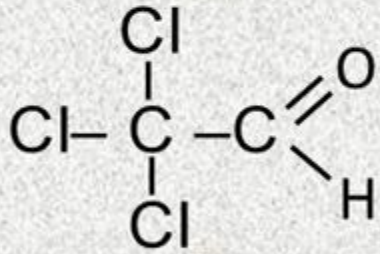
название альдегида	**=**	**названия заместителей**	**+**	**уксусный альдегид**



уксусный альдегид



диметилуксусный альдегид

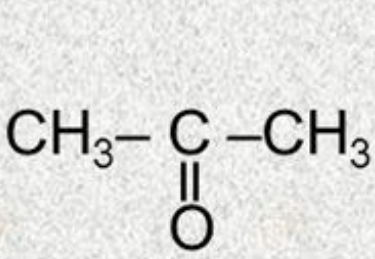


трихлоруксусный альдегид

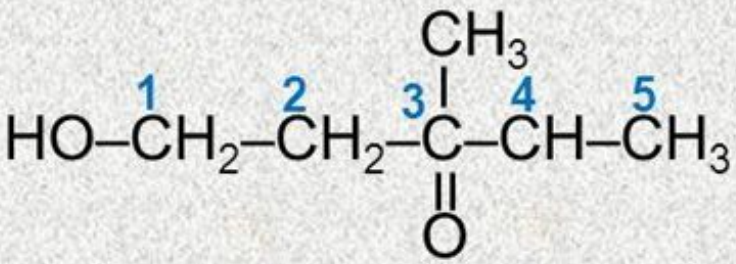
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон (ацетон)

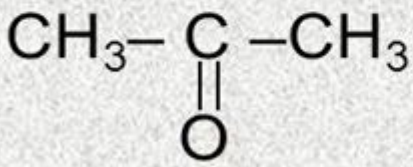


1-гидрокси-3-метилпентанон-3

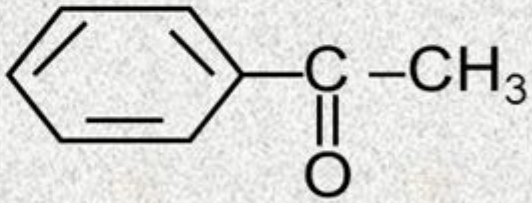
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

4. Рациональная номенклатура кетонов:

название кетона = названия радикалов + кетон



диметилкетон



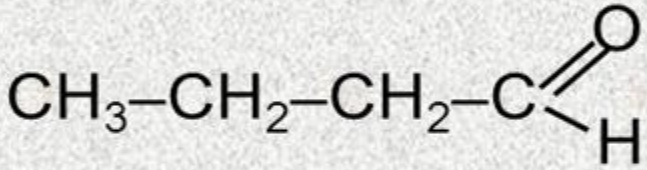
метилфенилкетон (ацетофенон)

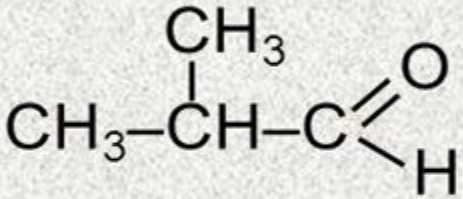
П.2 Номенклатура и изомерия (продолжение)

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ИЗОМЕРИЯ

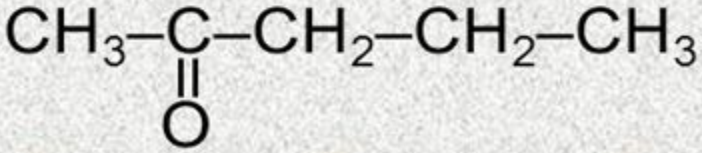
Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.



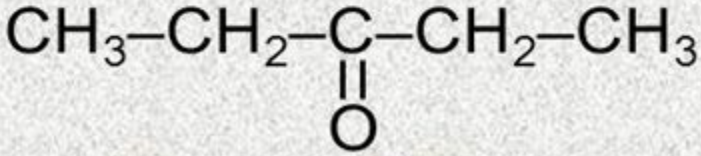


Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:

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°, Cu):

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow R\text{-}CH{=}O + H_2$$

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

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{[0]} R\text{-}CH{=}O + H_2O$$

3. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных

(в присутствии NaOH):

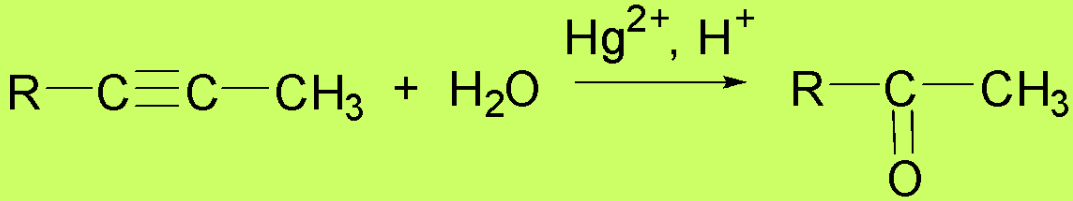
$$R\text{-}CCl_2\text{-}R^{/} + H_2O \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R^{/} + 2HCl$$

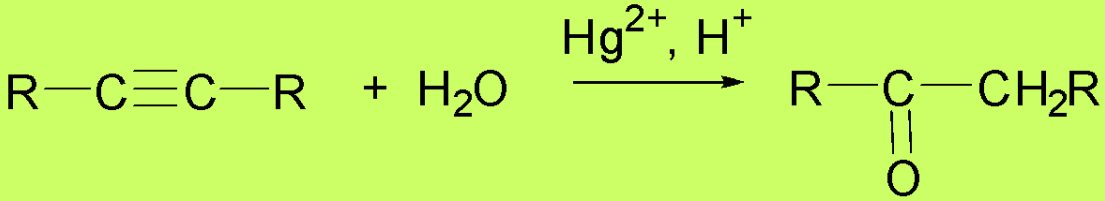
4. Пиролиз органических кислот: (t°, CaO)

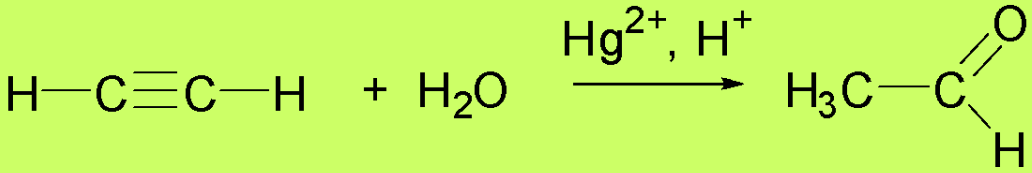
$$R\text{-}COOH + R^{/}\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}CO\text{-}R^{/} + CO_2 + H_2O$$

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.

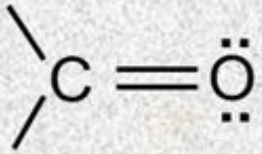
С увеличением размера молекул (начиная с C_5) растворимость резко уменьшается; высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом

(п. 4. продолжение)

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость альдегидов и кетонов > **Растворимость углеводородов и галогенпроизводных со сравнимой Mr**



до C_5 > C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, R-X (X= Cl, Br, J)

П.5 Химические свойства

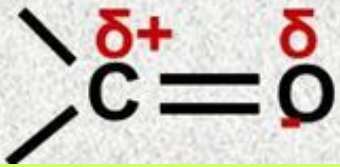
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

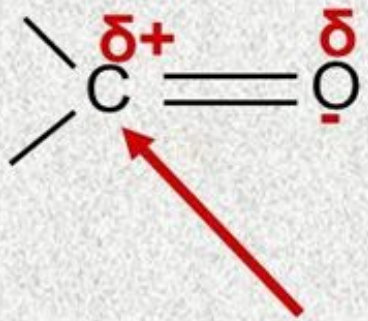
ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

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

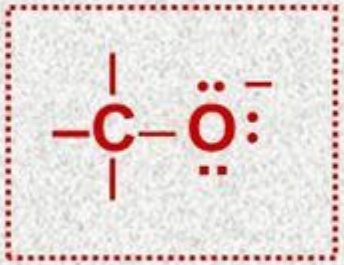


чем больше заряд δ+ на углероде, тем выше реакционная способность оксосоединений

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

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

3. Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:

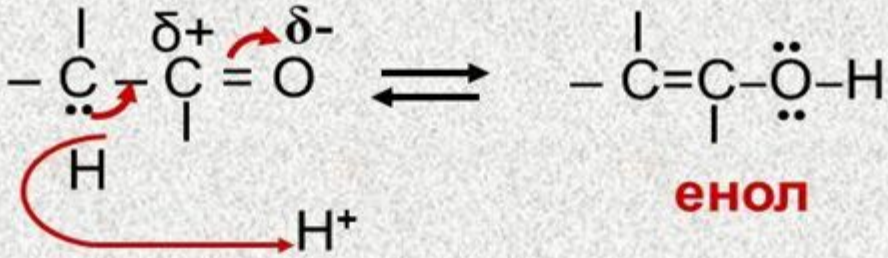


в этом состоянии кислород не проявляет большой реакционной способности

Вывод: **типичными реакциями альдегидов и кетонов будут реакции нуклеофильного присоединения**.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

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

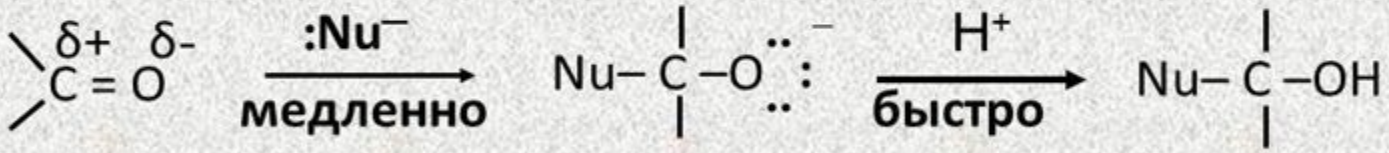


альдегид ⇄ енол

ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

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



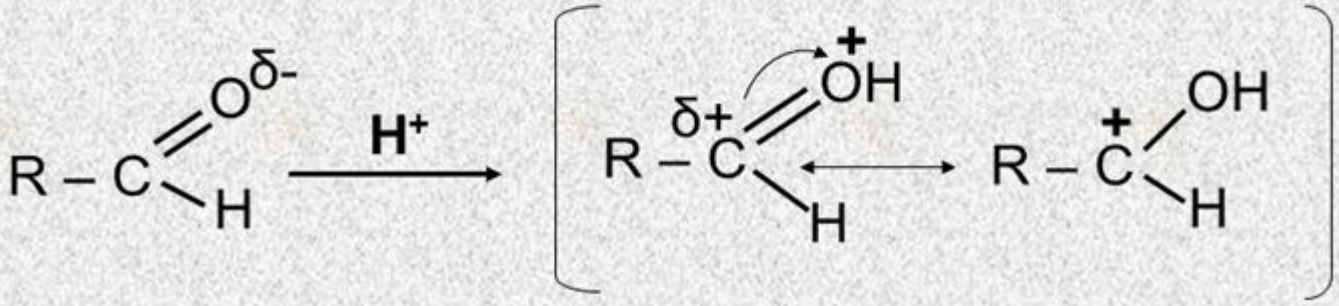
альдегид или кетон **промежуточный продукт** **продукт**

ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

В роли :Nu выступают: $:CN^-$, $H_2O:$, R–OH, $:NH_3$ ($:NH_2R$, $:NHR_2$, $:NR_3$) и др.

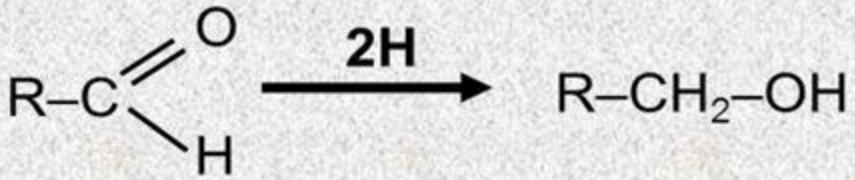
КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

Нуклеофильное присоединение облегчается в кислой среде:

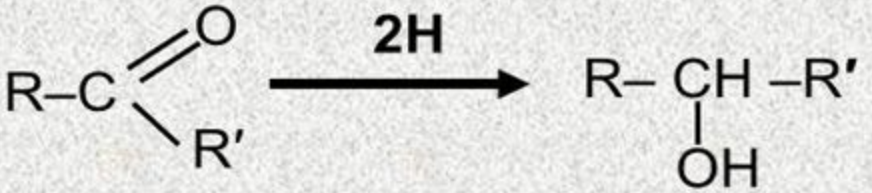


РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

1. Присоединение водорода с образованием спиртов:



альдегид **первичный спирт**

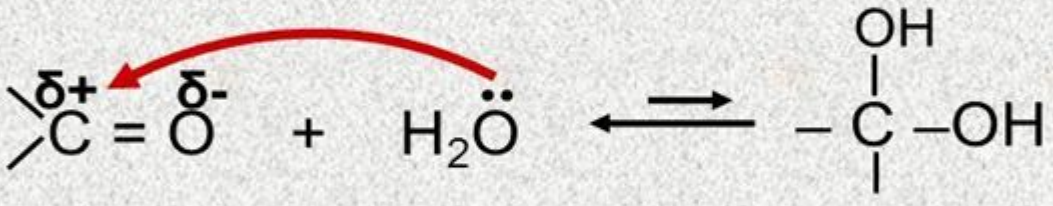


кетон **вторичный спирт**

Эффективными восстановителями являются гидриды металлов: $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$, где **роль Nu: играет :H⁻**

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

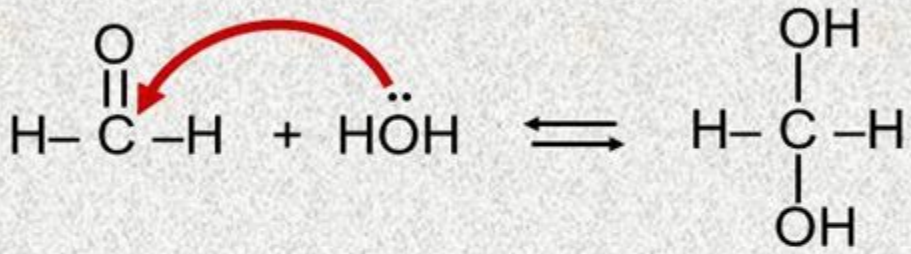


альдегид или кетон

гем-диол (неустойчив)

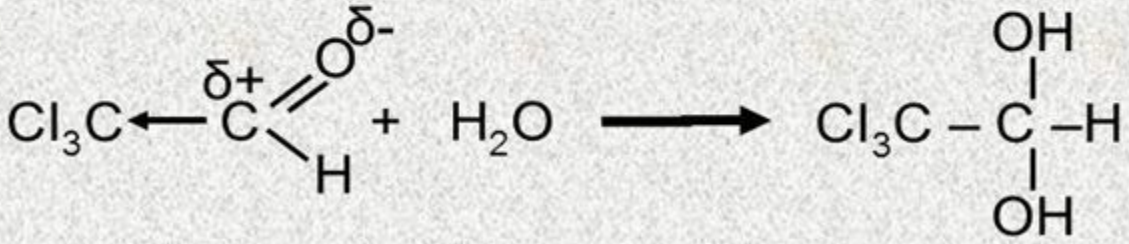
Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ



раствор формалина

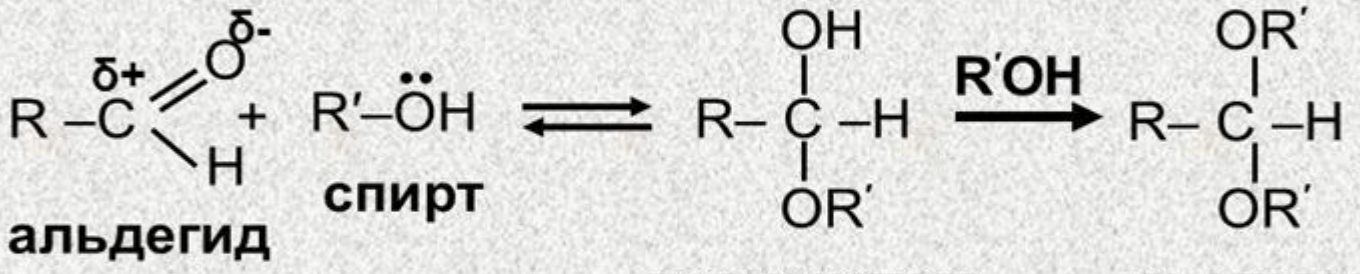
Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:



хлораль **хлоральгидрат**

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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



альдегид спирт полуацеталь ацеталь

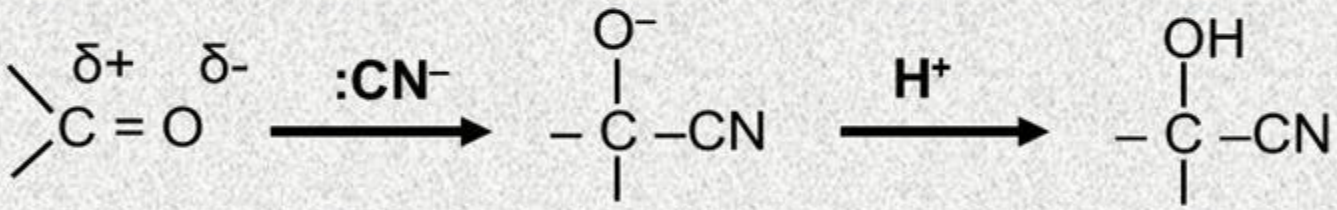
Полуацетали – неполные простые эфиры гем-диолов. Неустойчивы.

Ацетали – полные простые эфиры гем-диолов. Устойчивы.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

4. Присоединение цианид-иона $:CN^-$

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + :CN^-$$

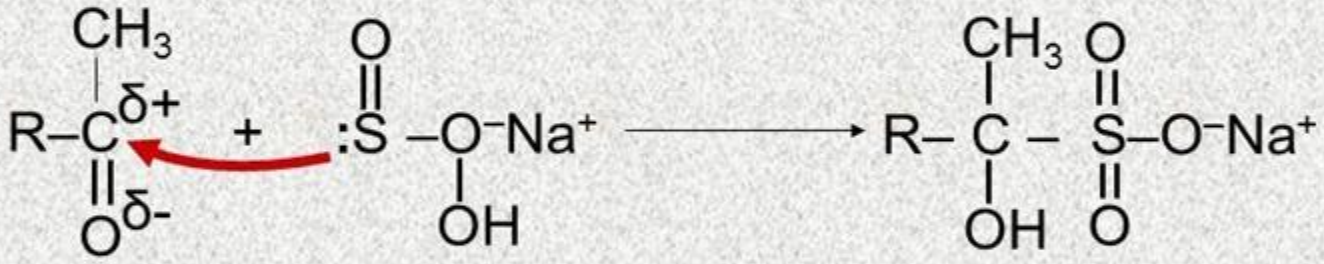


альдегид или кетон

гидроксинитрил

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

5. Присоединение бисульфита натрия с образо - ванием бисульфитных соединений:



легко гидролизуются с образованием исходных оксосоединений (в H^+, OH^-)

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА.

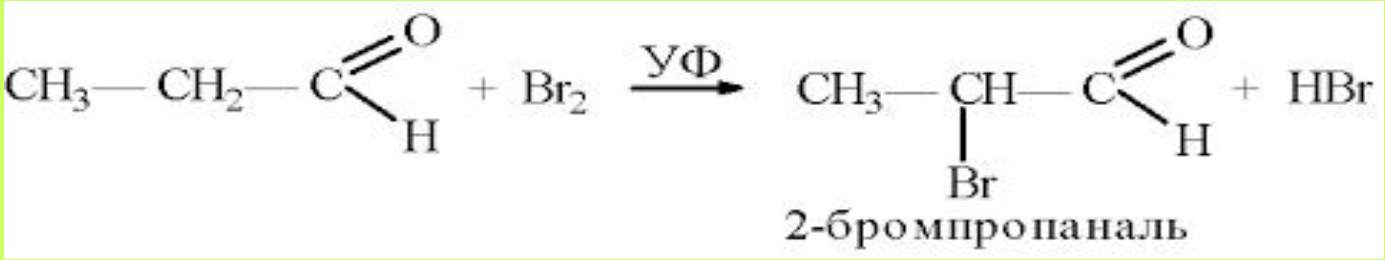
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ

$R_2C = O$ →

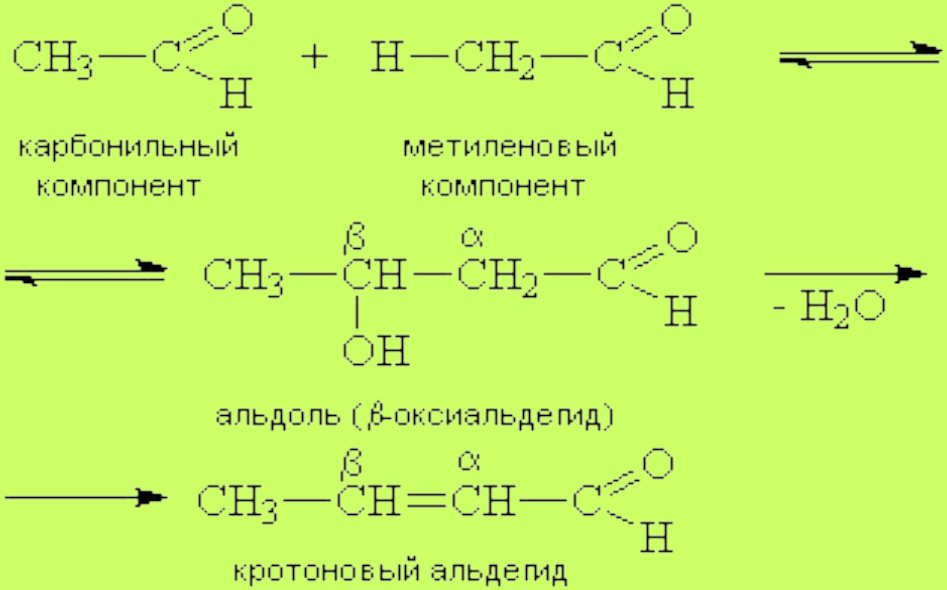
- $H_2\ddot{N}–OH$ (гидроксиламин) → $R_2C=N-OH$ (оксим)
- $H_2\ddot{N}–\ddot{N}H_2$ (гидразин) → $R_2C=N-NH_2$ (гидразон)
- $H_2\ddot{N}–\ddot{N}H–C_6H_5$ (фенилгидразин) → $R_2C=N-NHC_6H_5$ (фенилгидразон)
- $H_2N-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ (семикарбазид) → $R_2C=N-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ (семикарбазон)

Реакции с участием атома водорода в α-положении к карбонильной группе:

1.Взаимодействие с галогенами



2. Альдольная конденсация



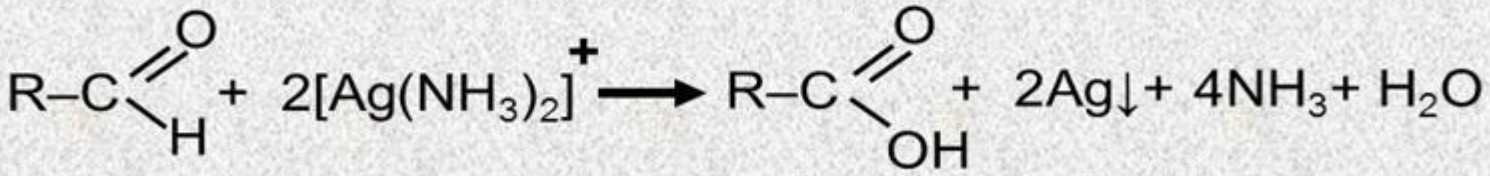
ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Качественные реакции

Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:

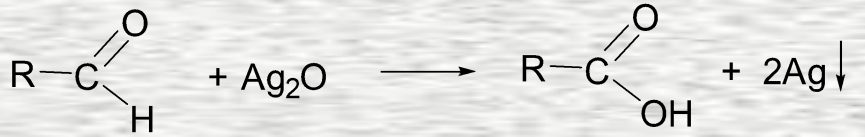
$[Ag(NH_3)_2]OH$ и $Cu(OH)_2$

РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА

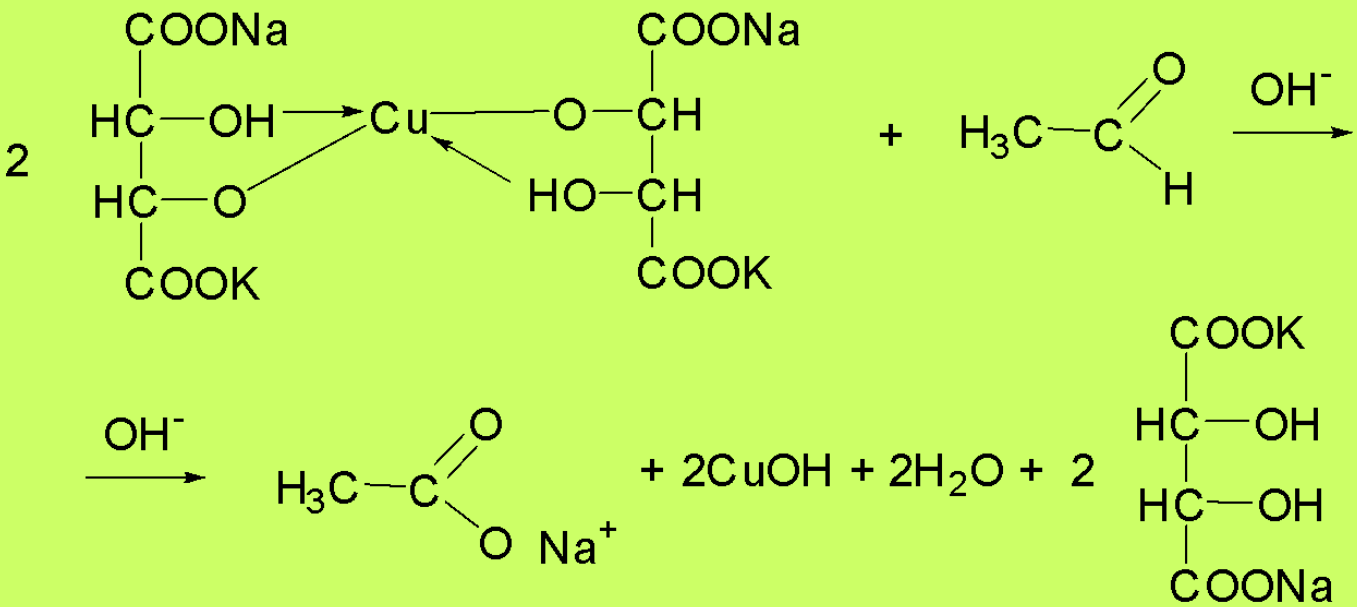


альдегид **кислота**

в упрощенном виде:



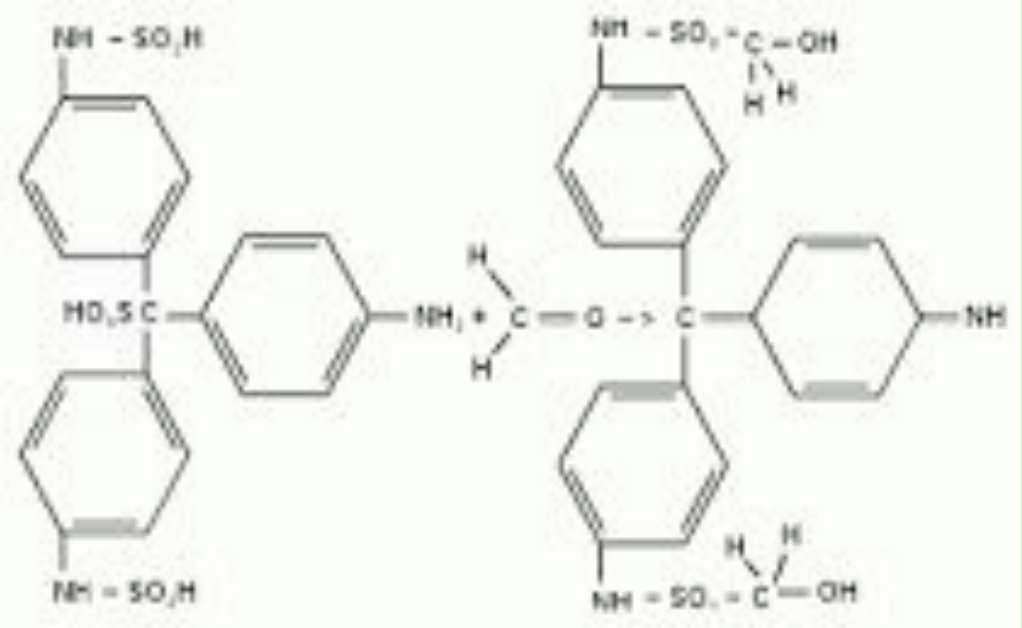
Реакция “медного зеркала” с реактивом Фелинга



$$2CuOH \xrightarrow{t} Cu_2O\downarrow + H_2O$$

красно-коричневый

Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой (фиолетово-малиновое окрашивание)



Реакция кетонов с нитропруссидом натрия

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

$$CH_3COCH_3 + Na_2[Fe(CN)_5NO] + 2NaOH \rightarrow Na_4[Fe(CN_5ON{=}CHCO_2H_3] + 2H_2O$$