

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.**

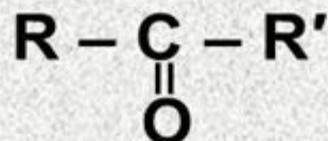
П.1 Классификация

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

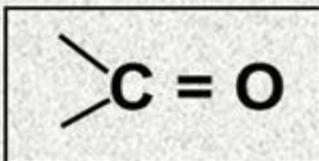


альдегид



кетон

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



карбонильная группа
(оксо- или кетогруппа)

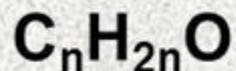
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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**

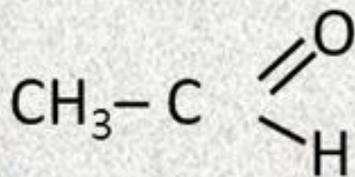
П.2 Номенклатура и изомерия

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

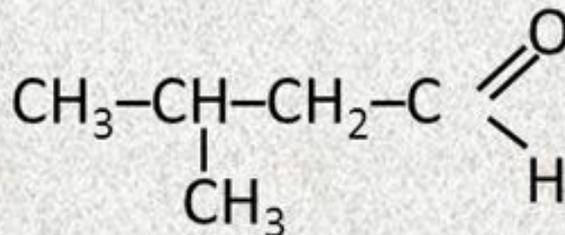
НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

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



этаналь

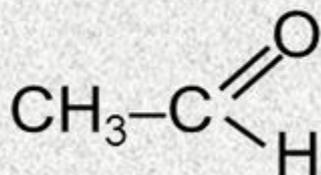


3-метилбутаналь

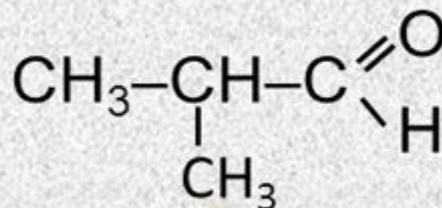
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2. Рациональная номенклатура альдегидов:

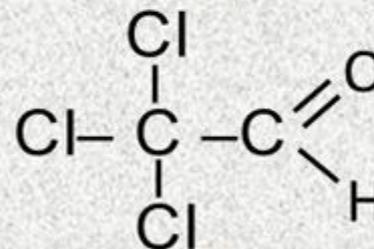
| | | | | |
|-------------------------------|----------|----------------------------------|----------|------------------------------|
| название альдегида | = | названия заместителей | + | уксусный альдегид |
|-------------------------------|----------|----------------------------------|----------|------------------------------|



уксусный
альдегид



диметилуксусный
альдегид

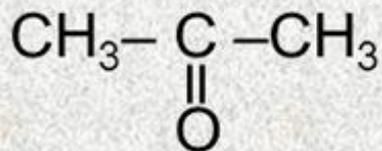


трихлоруксусный
альдегид

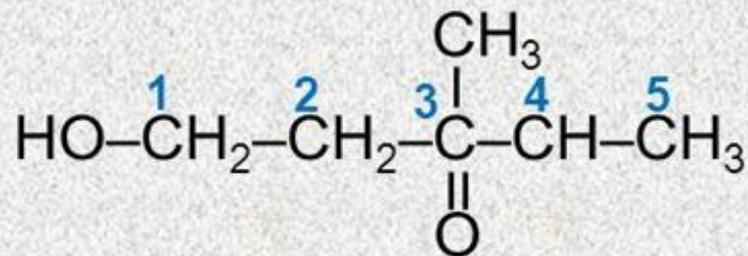
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон
(ацетон)

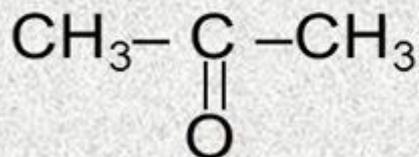


1-гидрокси-
-3-метилпентанон-3

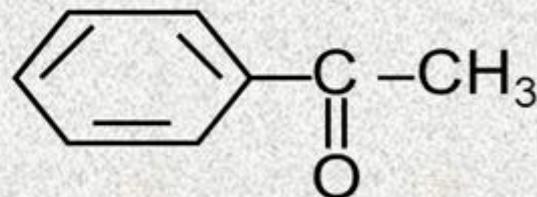
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

4. Рациональная номенклатура кетонов:

название кетона = названия радикалов + кетон



диметилкетон



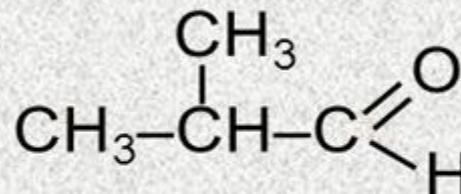
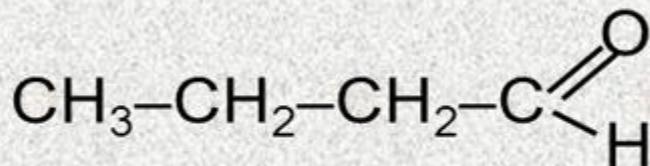
**метилфенилкетон
(ацетофенон)**

П.2 Номенклатура и изомерия (продолжение)

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

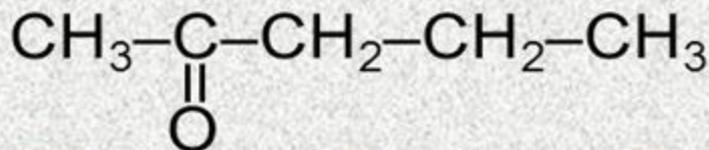
ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.

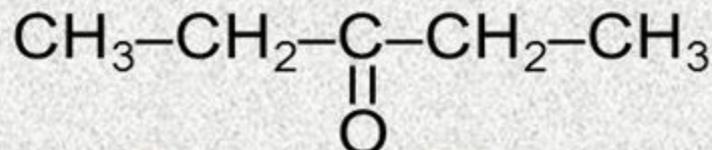


Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи



пентанон-2



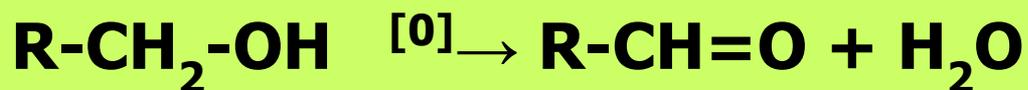
пентанон-3

П.3. Методы получения альдегидов и кетонов

1. Каталитическое дегидрирование спиртов (t° , Cu):

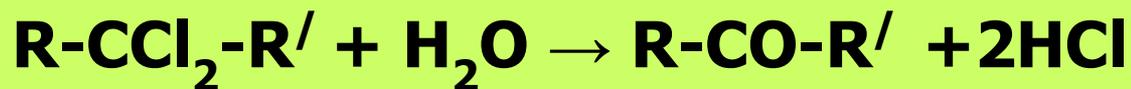


2. Окисление спиртов (каталитическое или под действием окислителей):

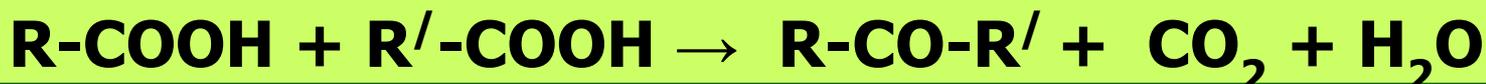


3. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных

(в присутствии NaOH):

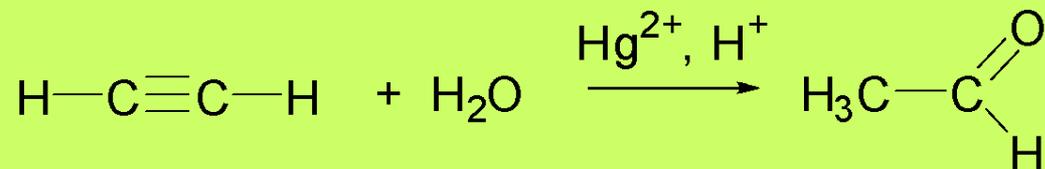
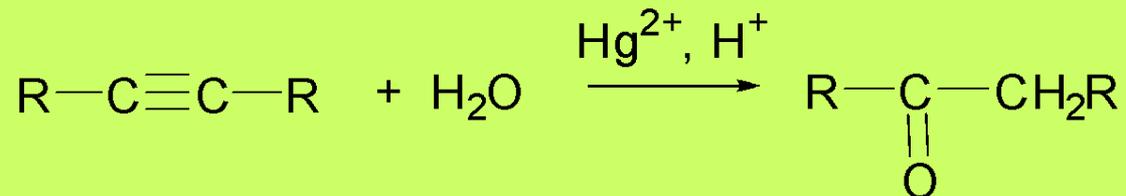
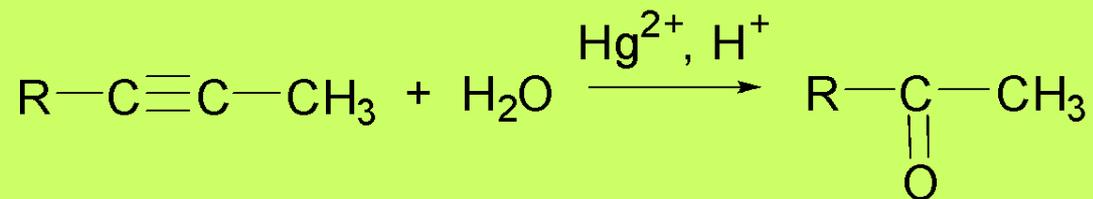


4. Пиролиз органических кислот: (t° , CaO)



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

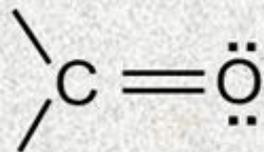
(п. 4. продолжение)

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость
альдегидов и
кетонов

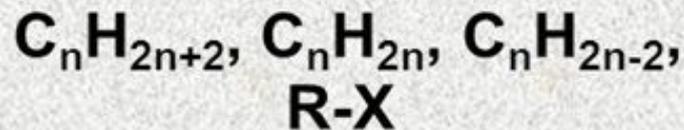
>

Растворимость
углеводородов и
галогенпроизводных
со сравнимой Mr



до C₅

>



(X = Cl, Br, J)

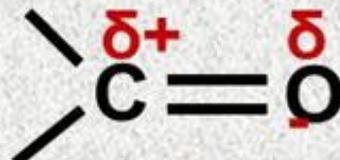
П.5 Химические свойства

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

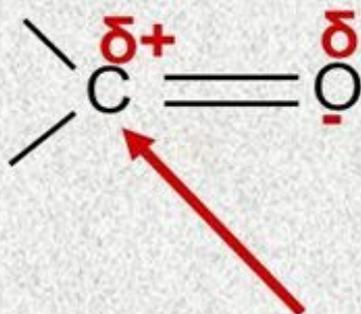
Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

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

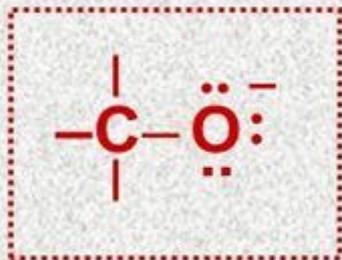


чем больше заряд $\delta+$
на углероде, тем выше
реакционная способность
оксосоединений

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

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

3. Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:

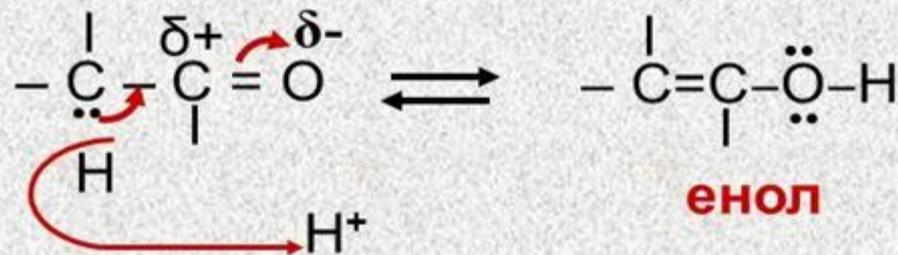


В этом состоянии кислород не проявляет большой реакционной способности

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

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

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

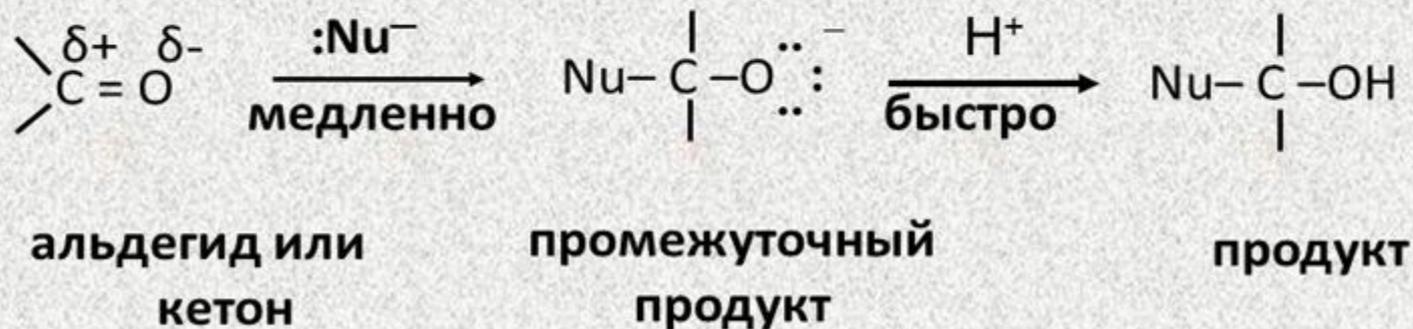


альдегид \rightleftharpoons енол

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^+):

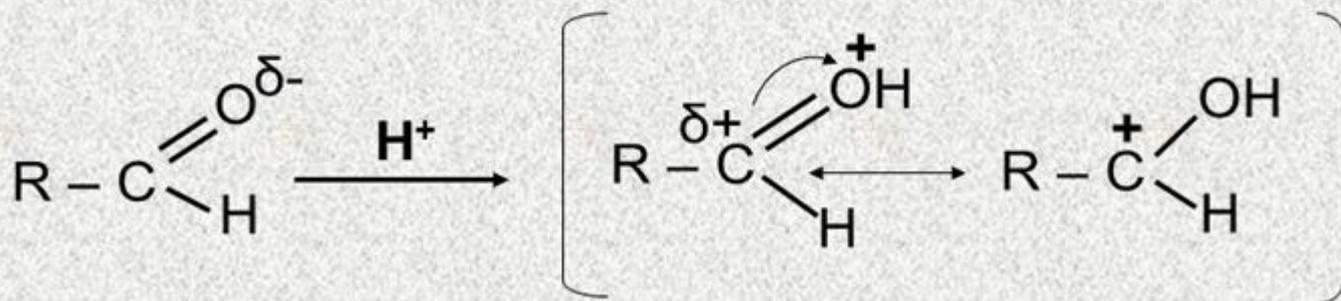


ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

В роли :Nu выступают: :CN^- , H_2O :, R-OH , :NH_3
 $(\text{:NH}_2\text{R}, \text{:NHR}_2, \text{:NR}_3)$ и др.

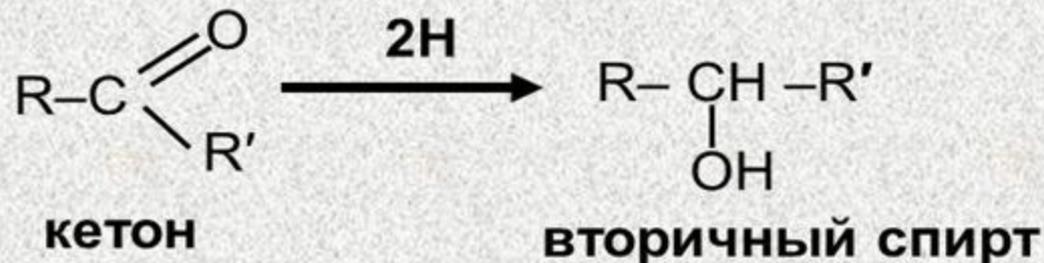
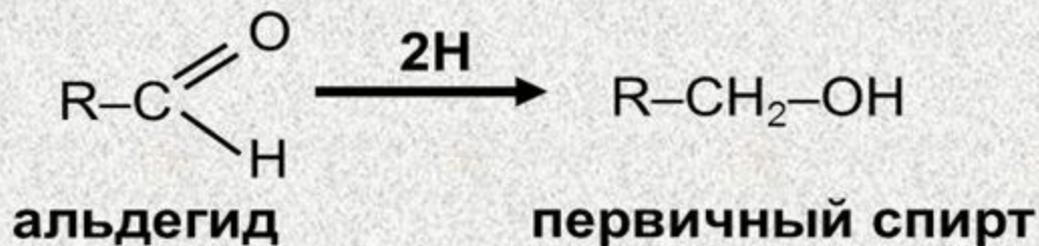
КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

Нуклеофильное присоединение облегчается в кислой среде:



РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

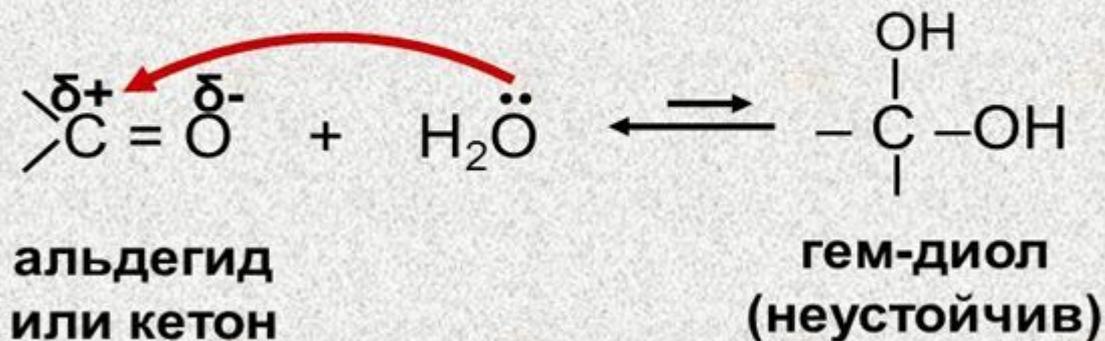
1. Присоединение водорода с образованием спиртов:



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

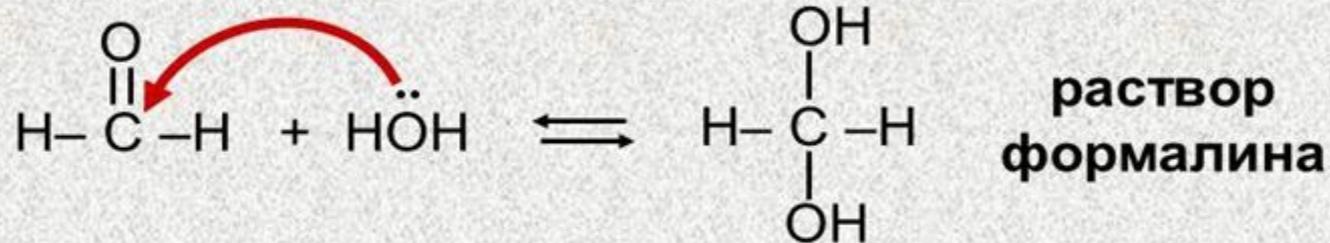
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

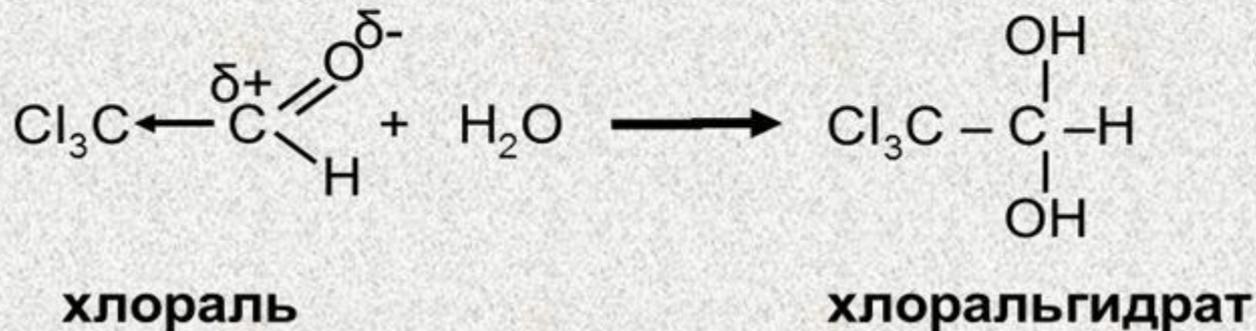


Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ

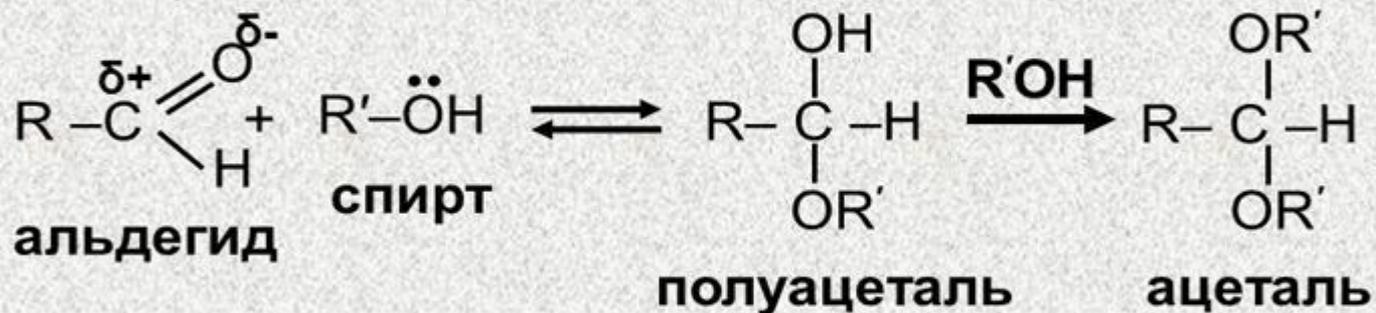


Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:



РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

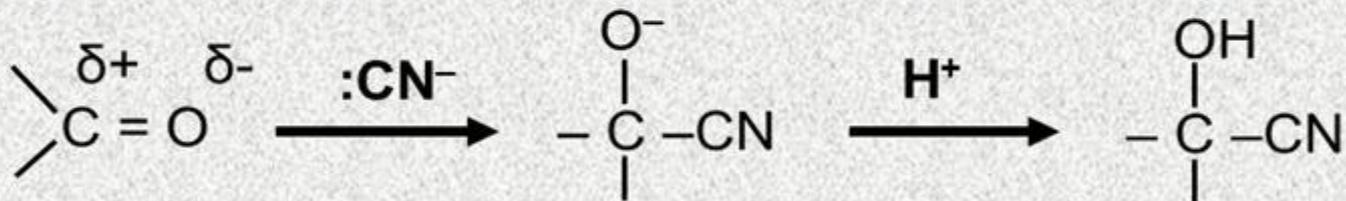
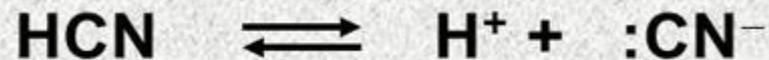


Полуацетали – неполные простые эфиры гем-диолюв. Неустойчивы.

Ацетали – полные простые эфиры гем-диолюв. Устойчивы.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

4. Присоединение цианид-иона :CN⁻

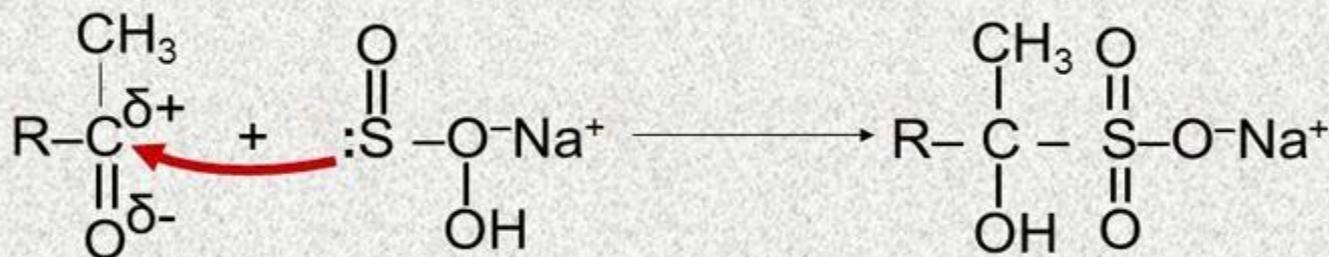


альдегид
или кетон

гидроксинитрил

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

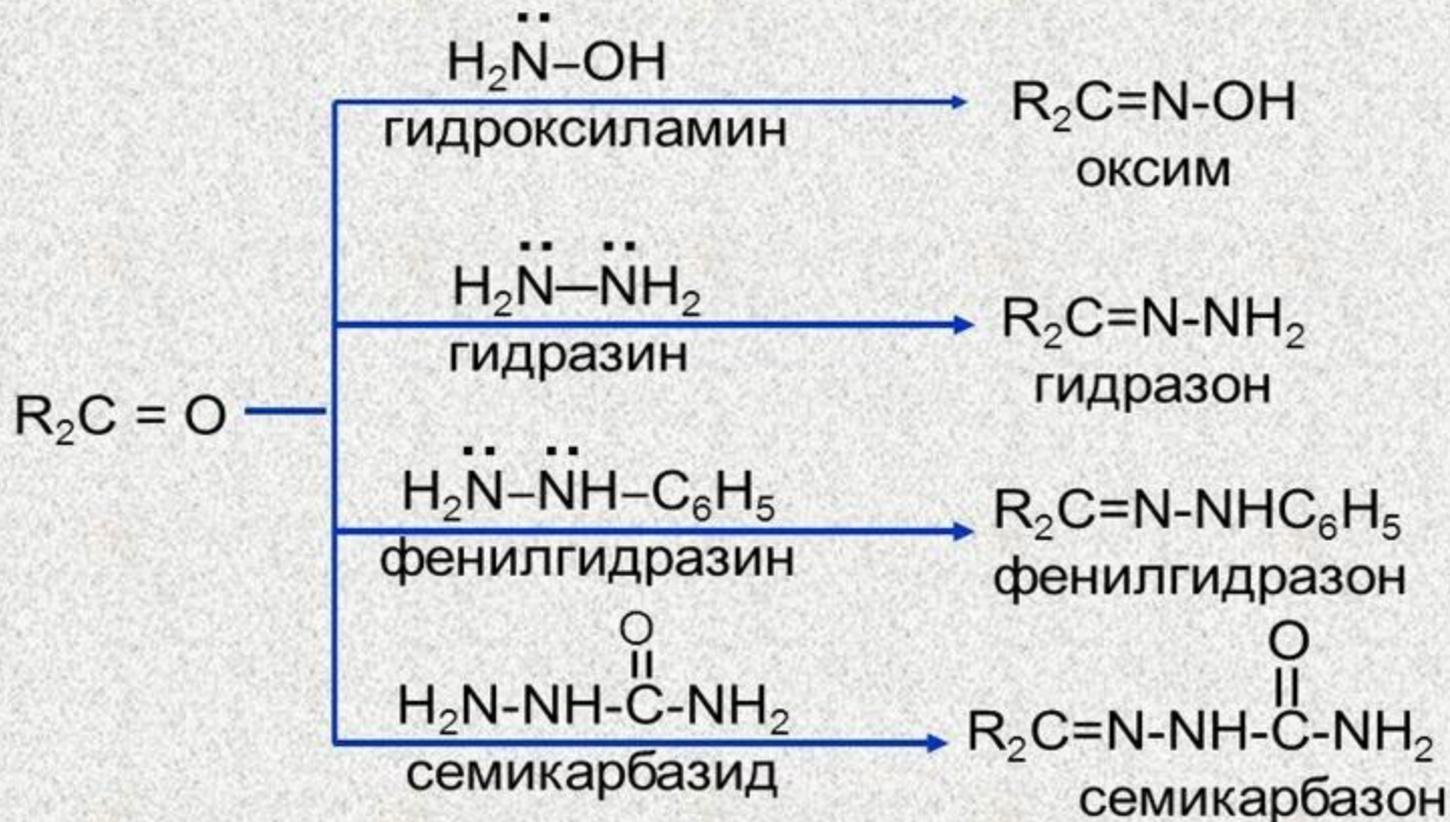
5. Присоединение бисульфита натрия с образованием бисульфитных соединений:



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

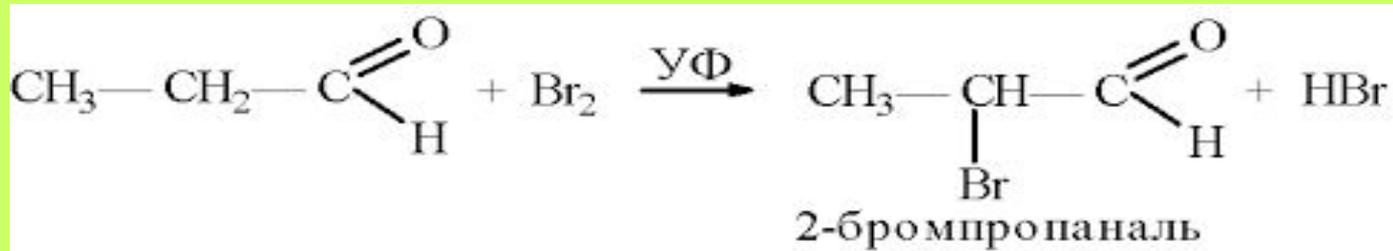
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ

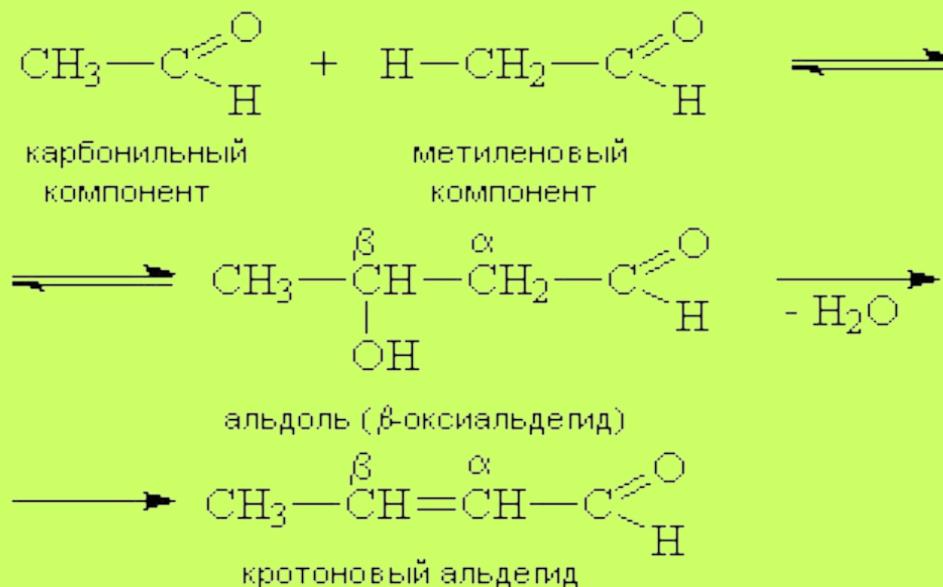


Реакции с участием атома водорода в α -положении к карбонильной группе:

1. Взаимодействие с галогенами



2. Альдольная конденсация



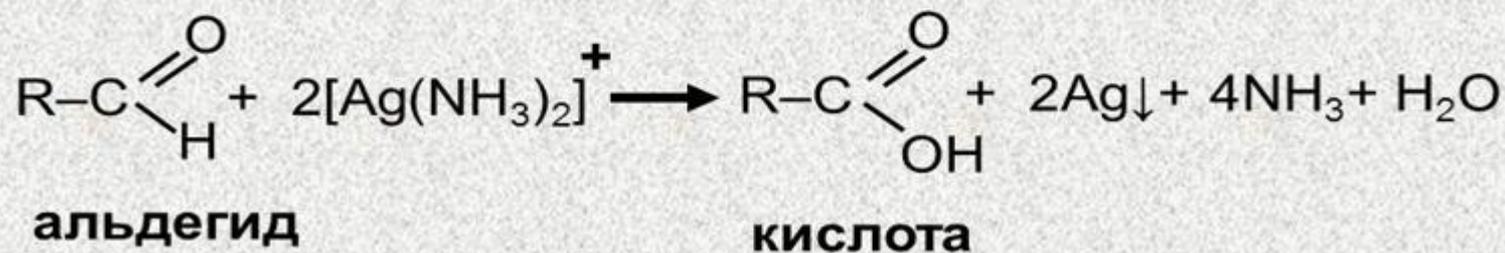
ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Качественные реакции

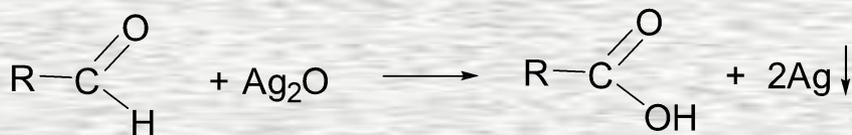
Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:



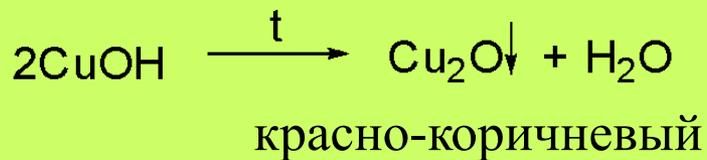
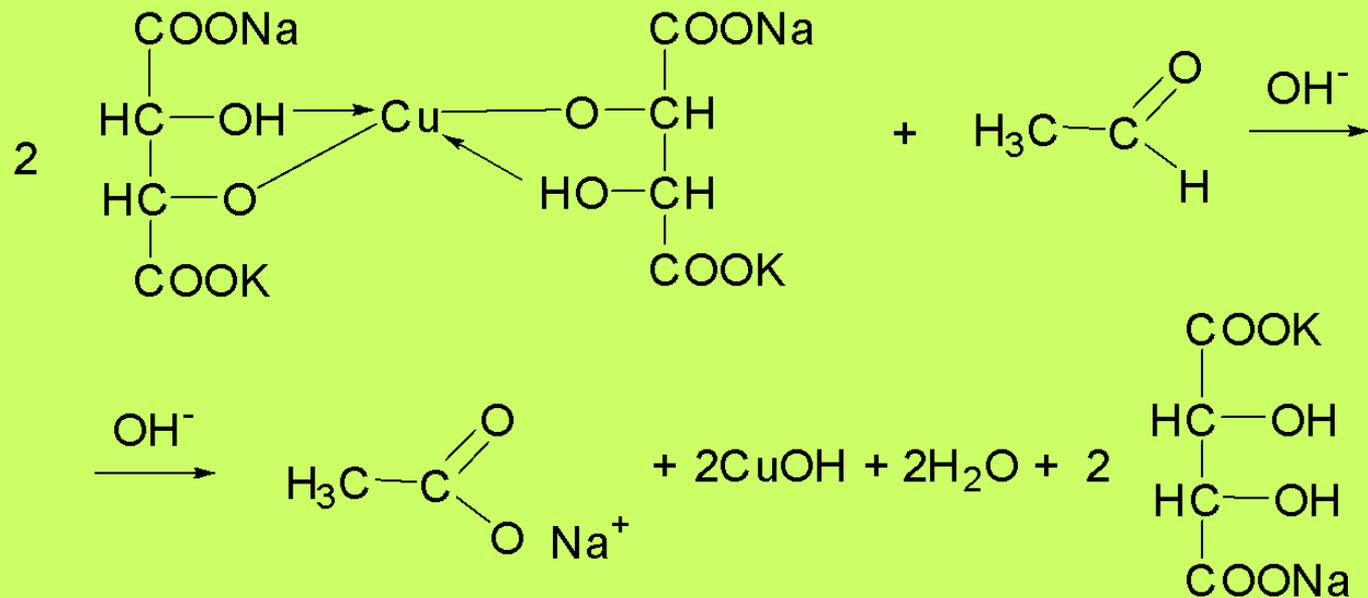
РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА



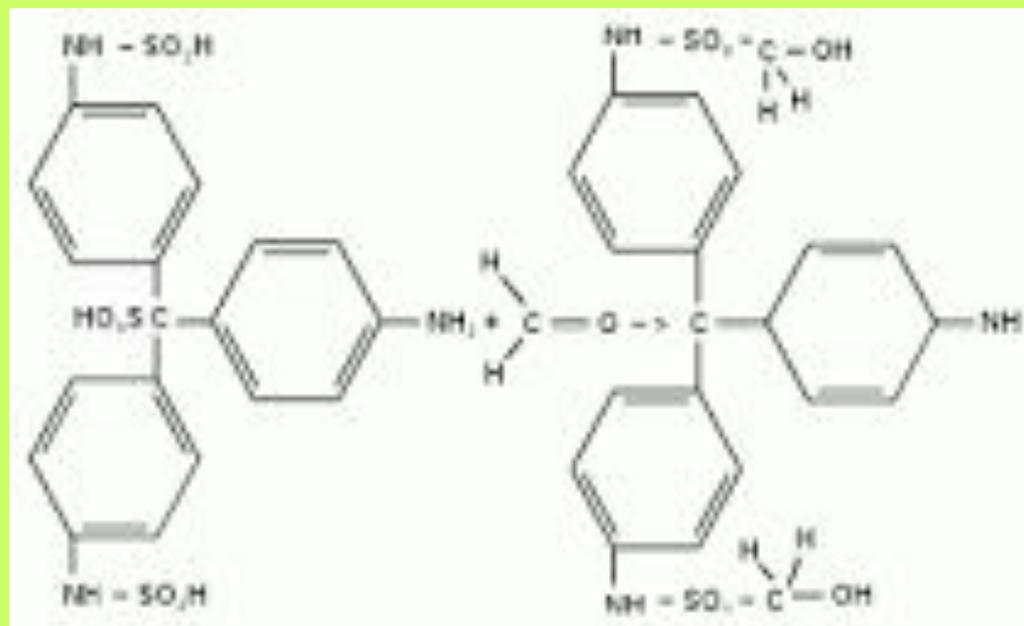
в упрощенном виде:



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:**

