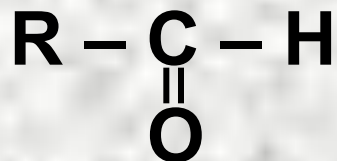
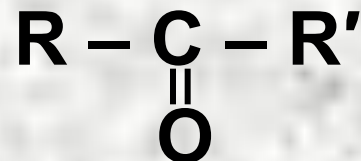


# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

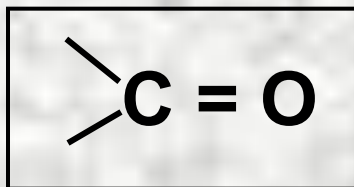


**альдегид**



**кетон**

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



**карбонильная группа  
(оксо- или кетогруппа)**

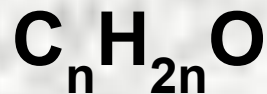
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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:*

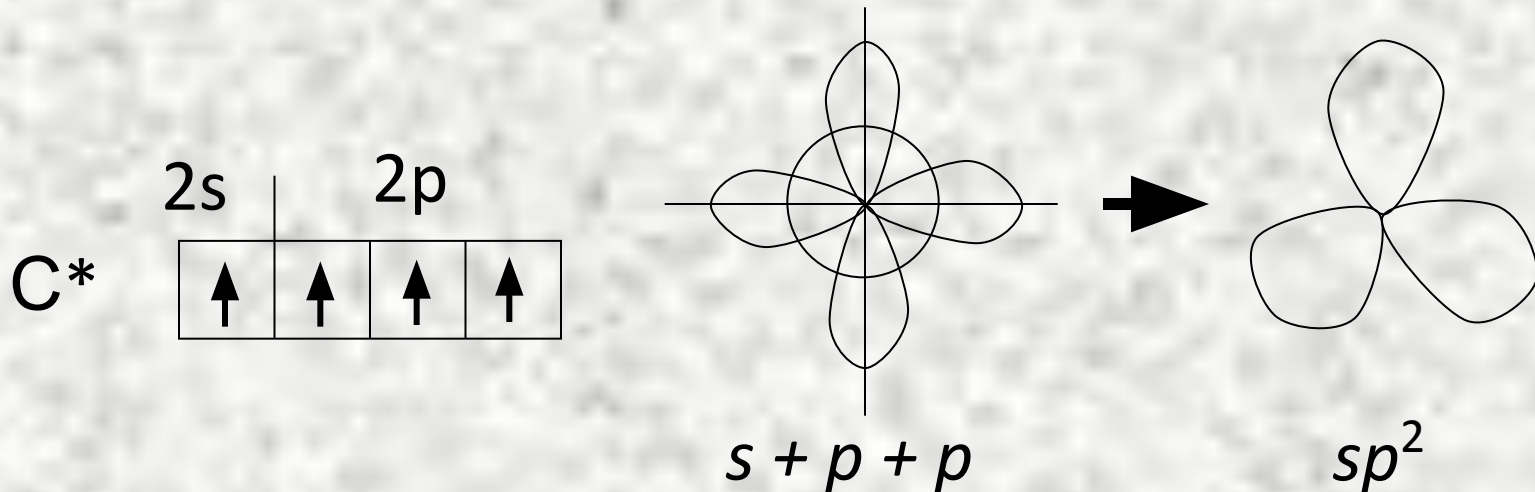


**общая формула  
насыщенных  
альдегидов и кетонов**

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

### 1. $sp^2$ -гибридизация карбонильного атома углерода:

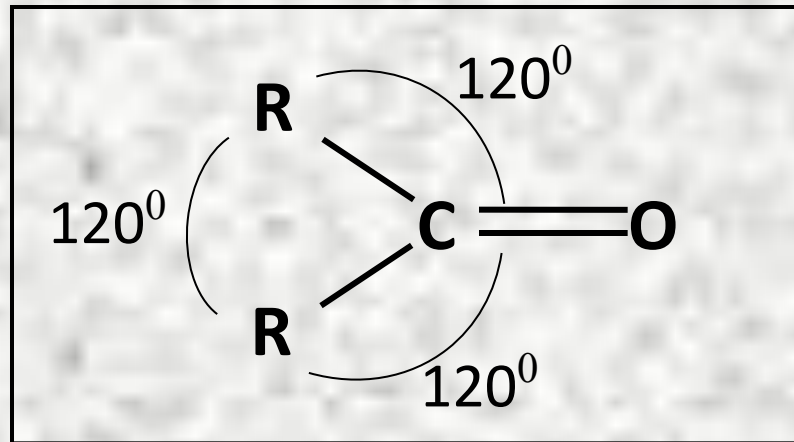


2. **Плоское строение:** часть молекулы, непосредственно окружающая углерод карбонильной группы, плоская:

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

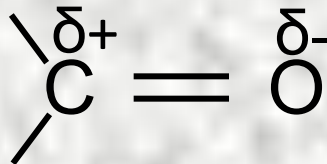
## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

плоская  
форма



### *3. Полярность карбонильной группы.*

Электроны двойной связи C=O распределены несимметрично между углеродом и кислородом:

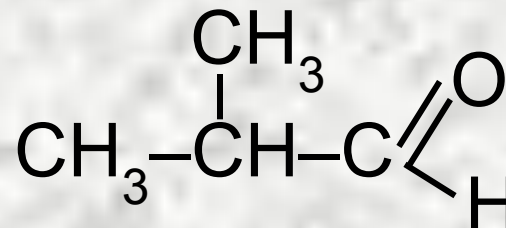
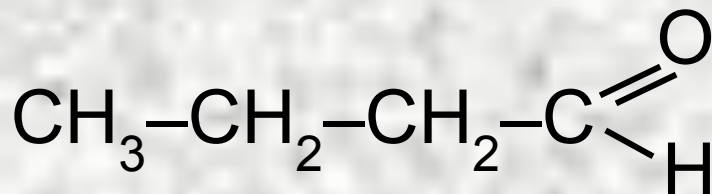




# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

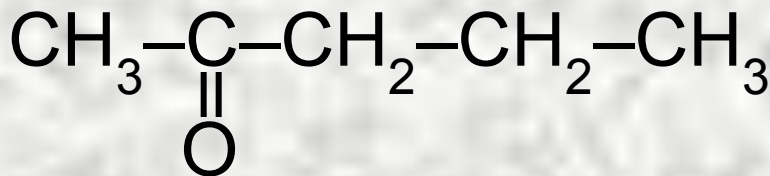
## ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.

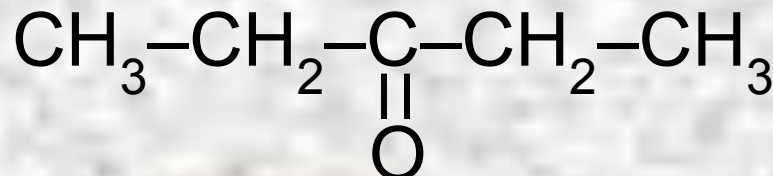


**Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:**

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи



**пентанон-2**



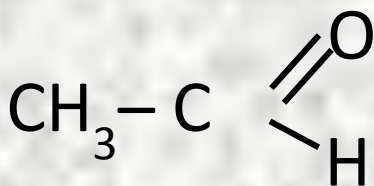
**пентанон-3**

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

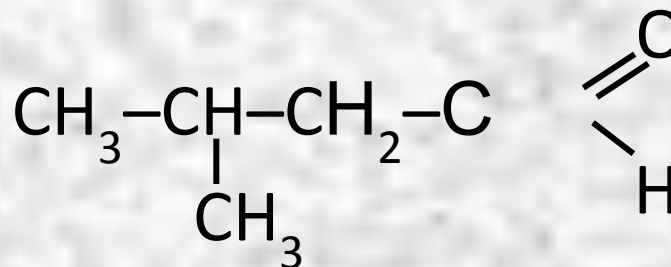
## НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

<b>название альдегида</b>	<b>=</b>	<b>название углеводорода</b>	<b>+</b>	<b>аль</b>
-------------------------------	----------	----------------------------------	----------	------------



**этаналь**

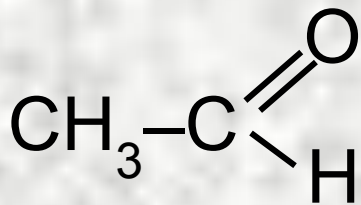


**3-метилбутаналь**

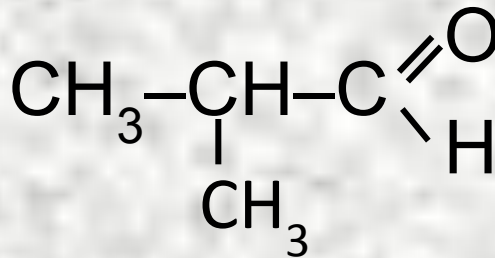
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## 2. Рациональная номенклатура альдегидов:

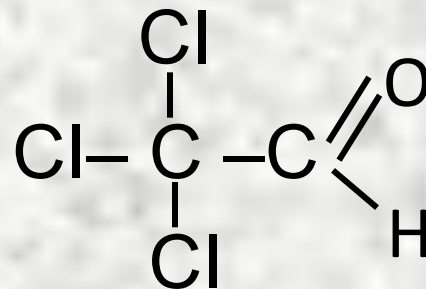
<b>название альдегида</b>	<b>=</b>	<b>названия заместителей</b>	<b>+</b>	<b>уксусный альдегид</b>
-------------------------------	----------	----------------------------------	----------	------------------------------



**уксусный  
альдегид**



**диметилуксусный  
альдегид**

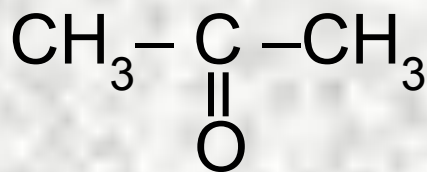


**трихлоруксусный  
альдегид**

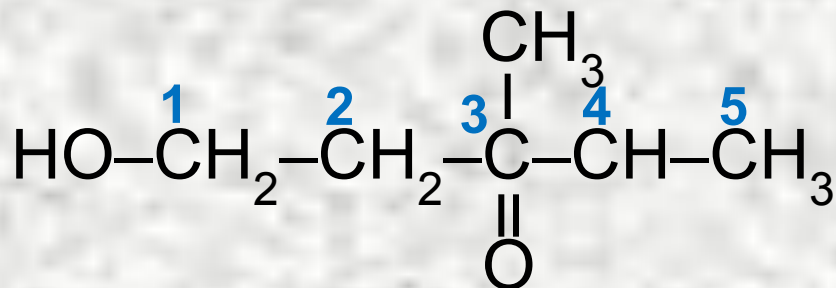
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## 3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон  
(ацетон)



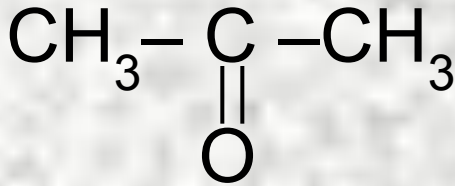
1-гидрокси-  
-3-метилпентанон-3



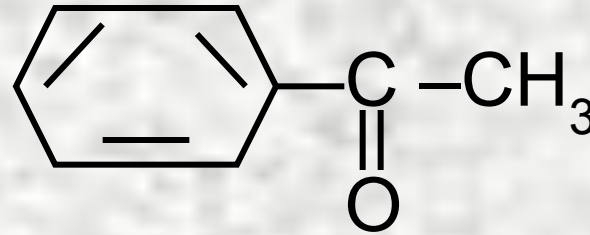
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## 4. Рациональная номенклатура кетонов:

**название  
кетона** = **названия  
радикалов** + **кетон**



**диметилкетон**



**метилфенилкетон  
(ацетофенон)**

# 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.

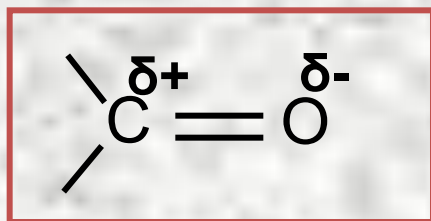
Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

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

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$T_{\text{кип}}$  альдегидов и кетонов  $>$   $T_{\text{кип}}$  соединений со сравнимой молекулярной массой



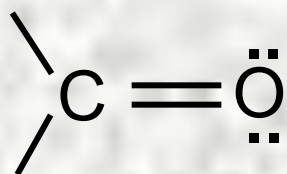
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость  
альдегидов и  
кетонов

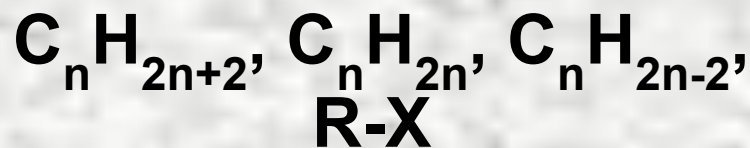
>

Растворимость  
углеводородов и  
галогенпроизводных  
со сравнимой Mr



до C<sub>5</sub>

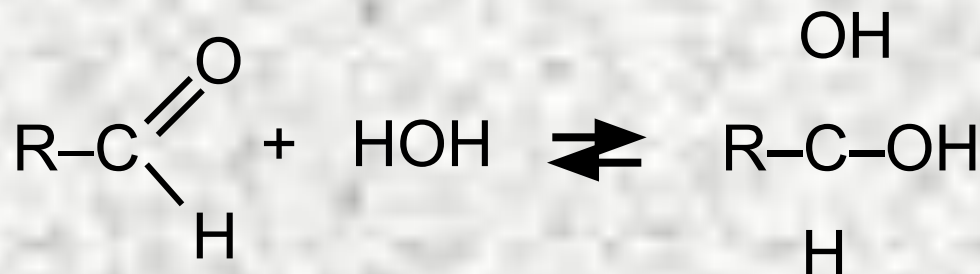
>



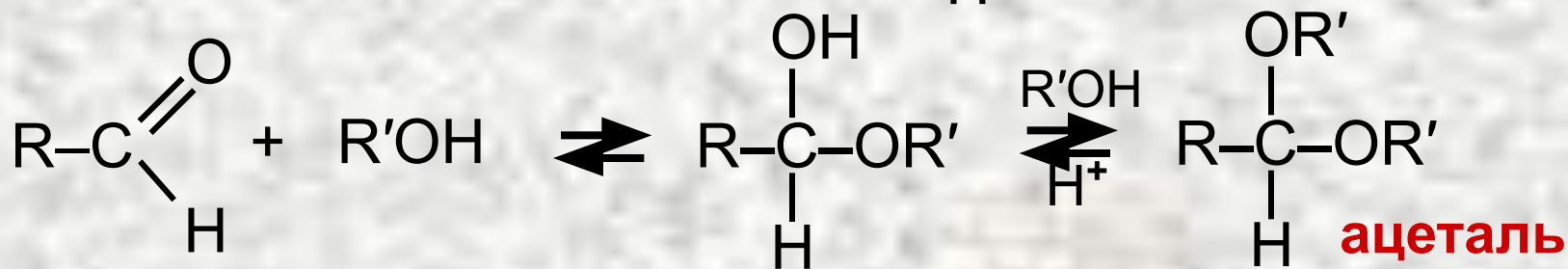
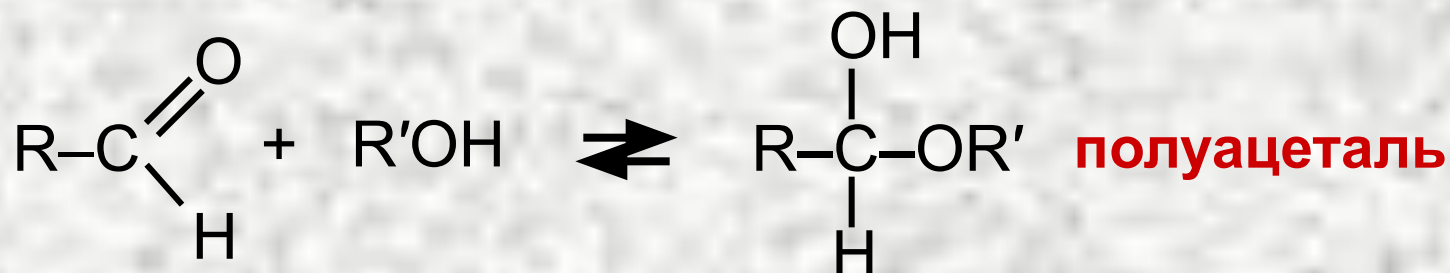
(X= Cl, Br, J)

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

## 1. Реакции с водой.



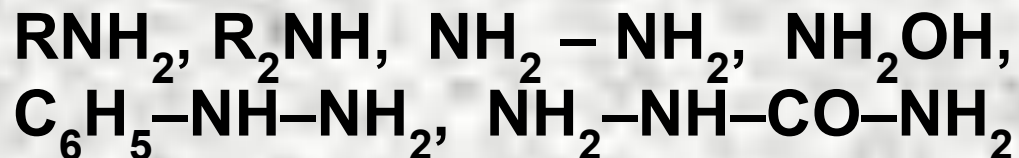
## 2. Реакция с ROH:





# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Реакции с  $\text{NH}_3$  и его производными:



4. Реакции с металлоорганическими соединениями:



5. Реакции с  $\text{NaHSO}_3$ .

6. Реакции с  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ .

7. Окисление.

8. Восстановление.

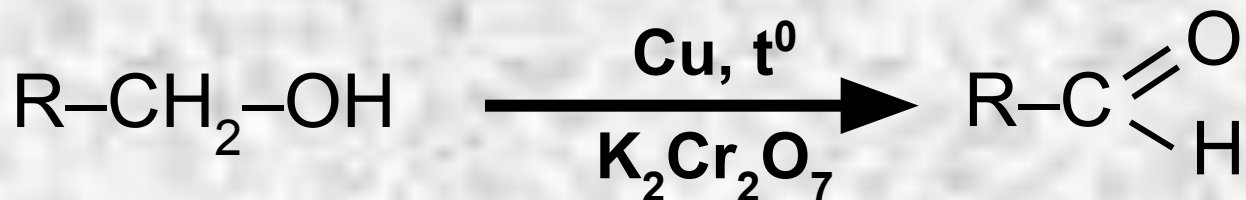
9. Конденсация и галогенирование –  
реакции обусловленные подвижностью  $\alpha - \text{H}$ .

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

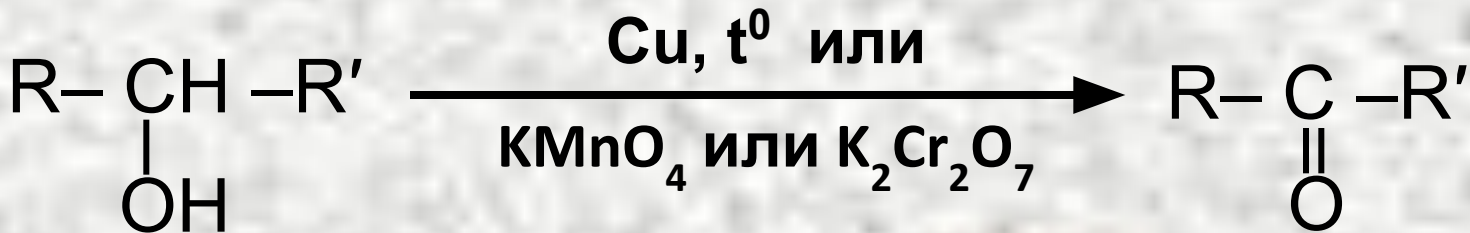
## ПОЛУЧЕНИЕ:

1. Окисление спиртов:

*Альдегиды получают из первичных спиртов:*

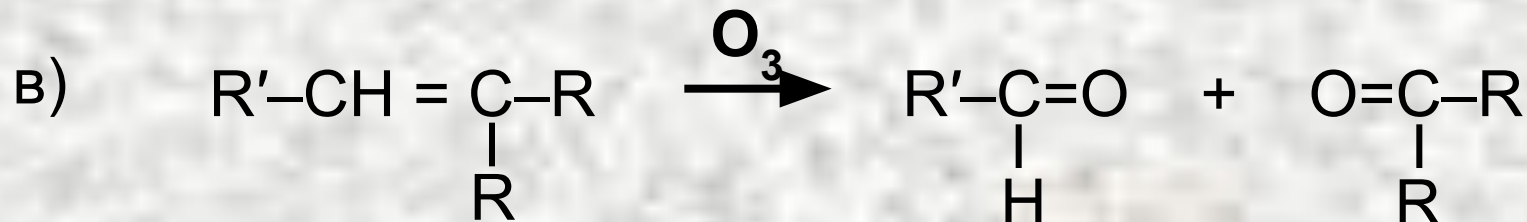
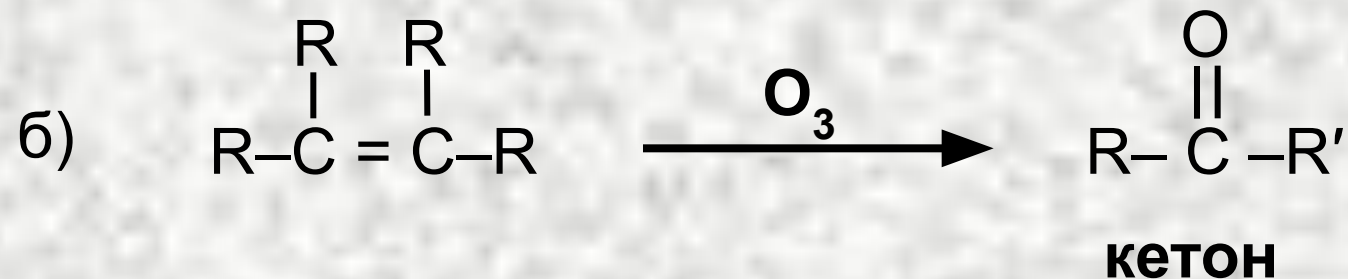
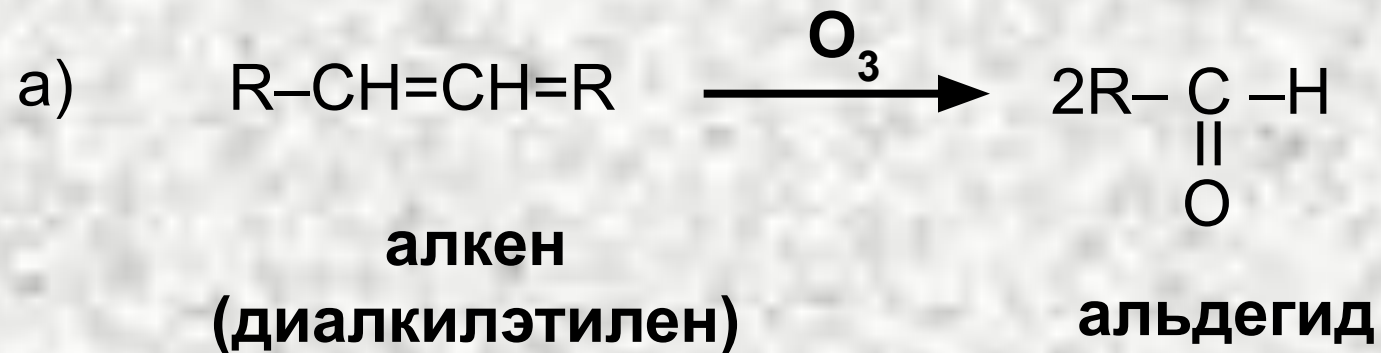


*Кетоны получают из вторичных спиртов:*



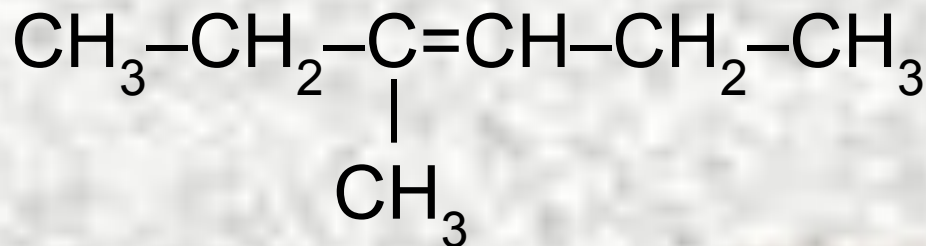
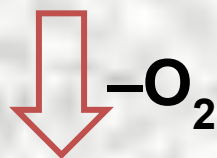
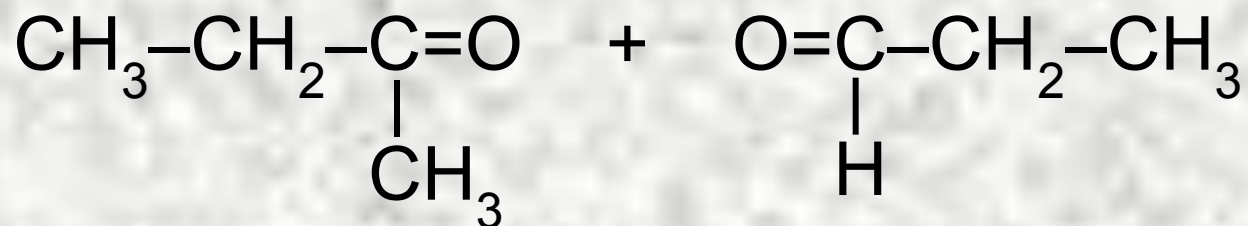
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

## 2. Окисление алкенов (озонолиз):



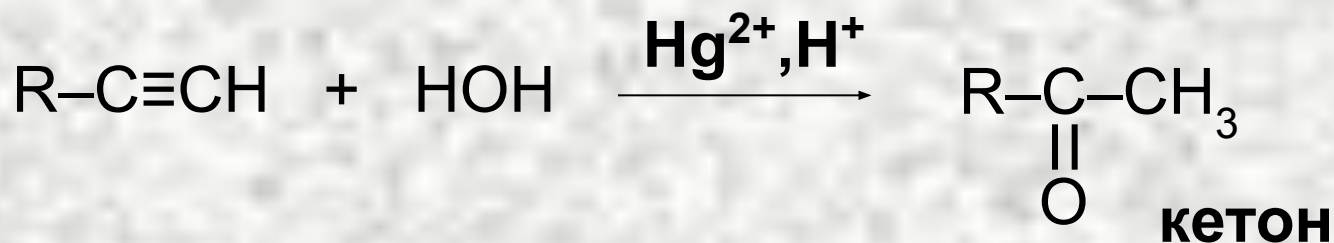
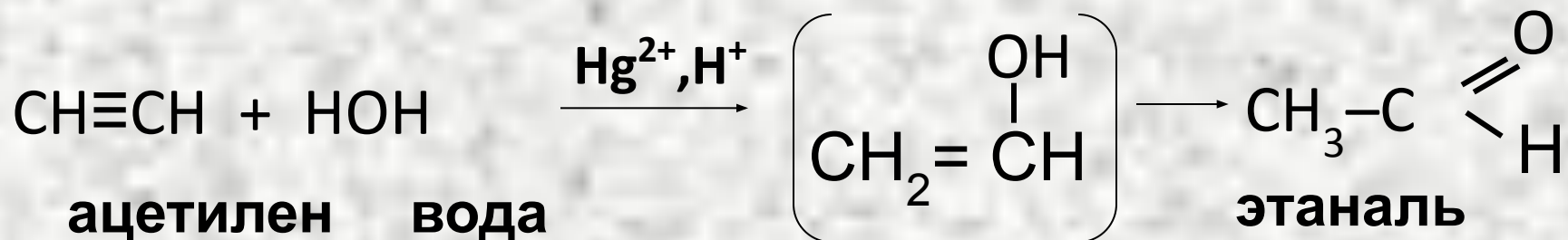
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

По строению продуктов озонлиза можно определить строение исходного алкена. Для этого мысленно удаляют из них кислород и соединяют осколки двойной связью:



## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

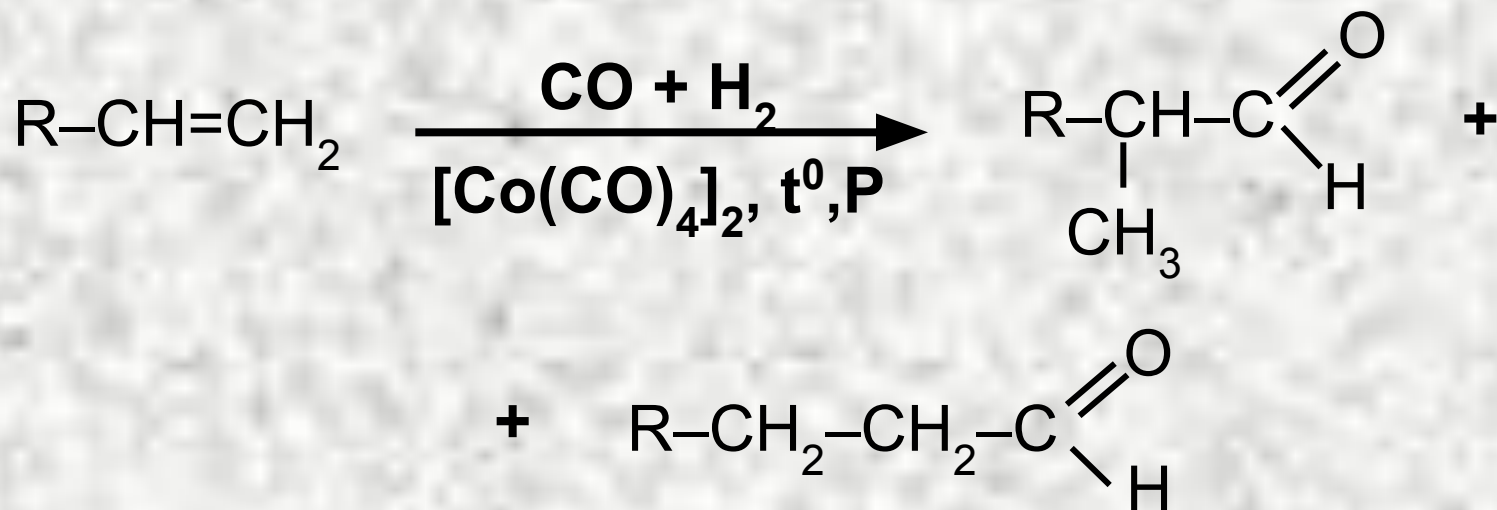
3. Гидратация алкенов (по Кучерову, 1881 г):



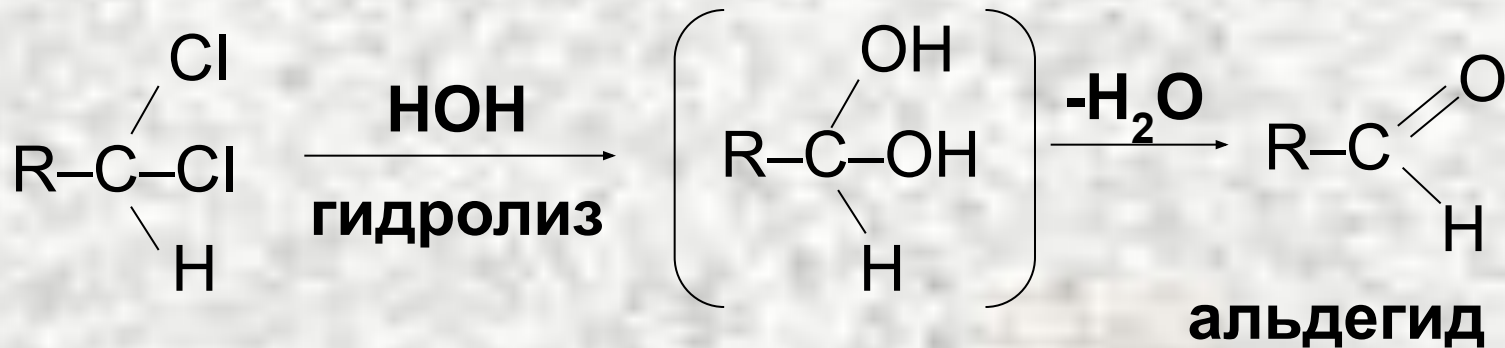


## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

4. Присоединение (CO + H<sub>2</sub>) к алкенам:

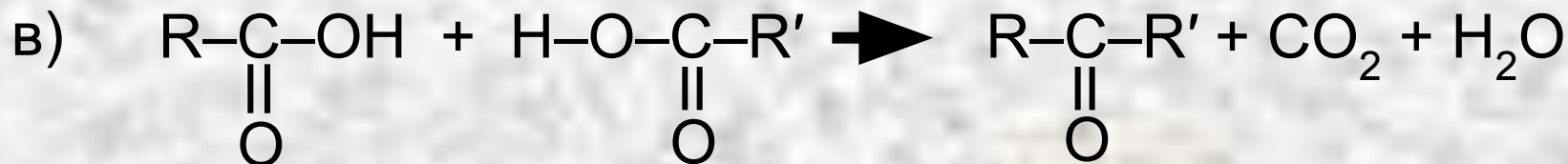
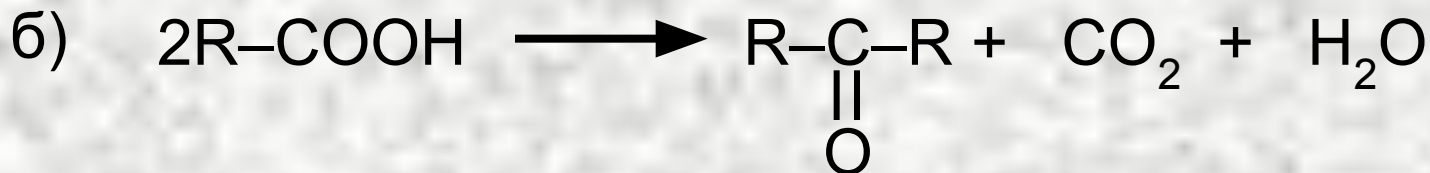
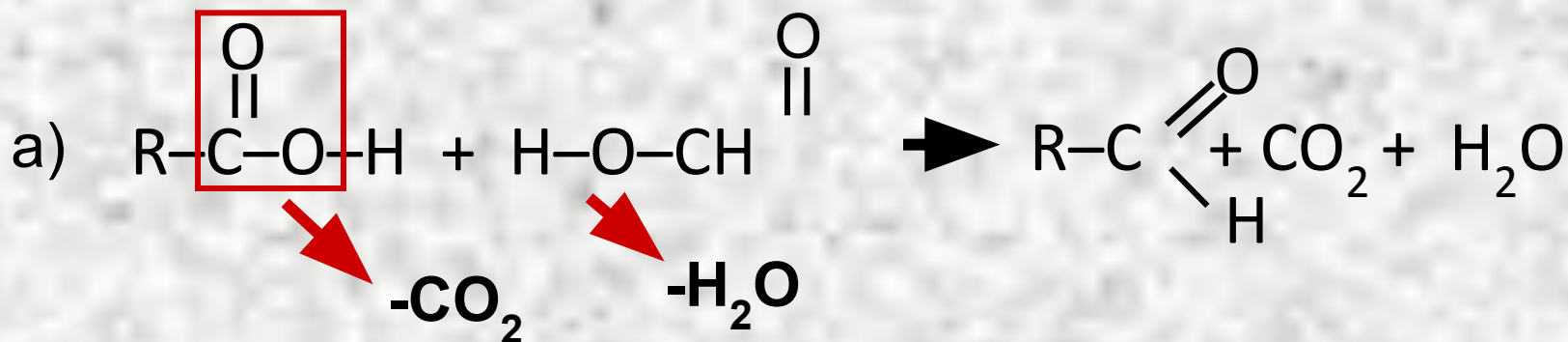


5. Гидролиз дигалогенопроизводных:



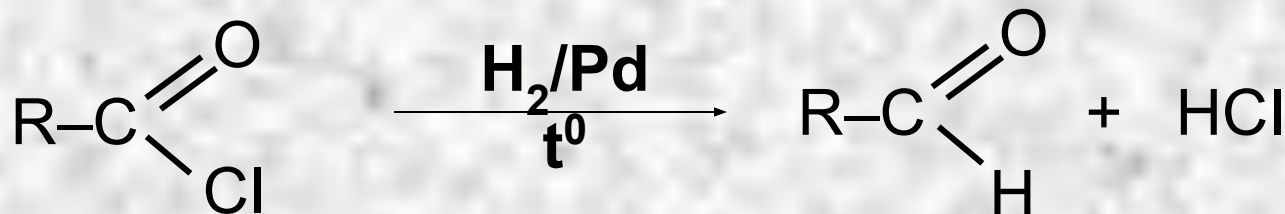
## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

6. Пиролиз кислот и их смесей в виде паров над оксидами металлов ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) при нагревании.



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

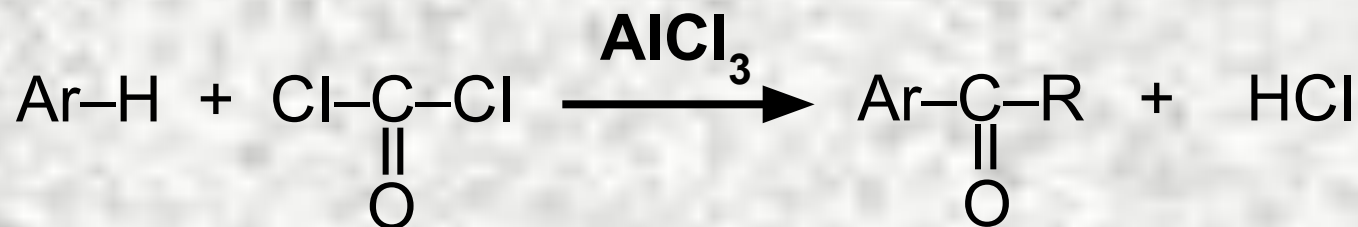
7. Восстановление хлорангидридов кислот.



хлорангидрид (ацилхлорид)

альдегид

8. Синтез ароматических кетонов по Фриделю – Крафтсу (реакция ацилирования):



**Ar – ароматический радикал; например,  
– C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – фенил.**

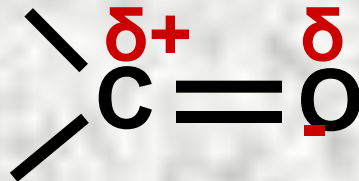
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

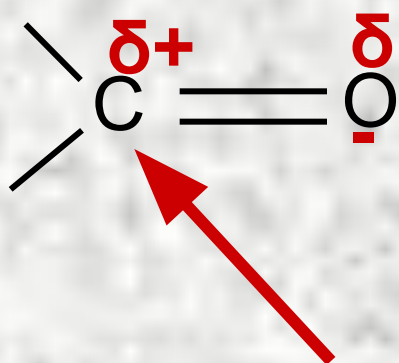
### ***ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:***

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



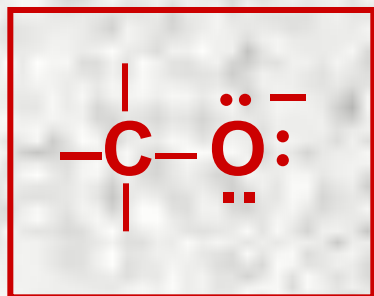
чем больше заряд  $\delta+$   
на углероде, тем выше  
реакционная способность  
оксосоединений

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



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

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

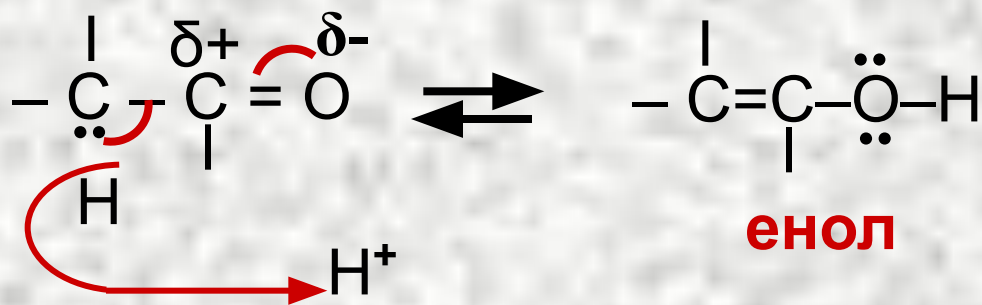


**В ЭТОМ СОСТОЯНИИ КИСЛОРОД  
НЕ ПРОЯВЛЯЕТ БОЛЬШОЙ  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

**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:

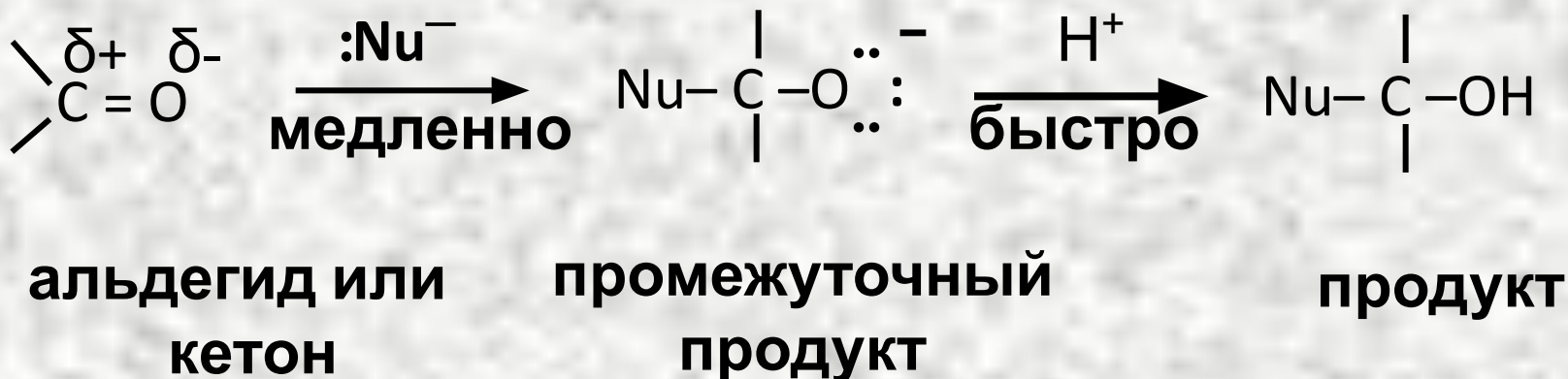


**альдегид  $\rightleftharpoons$  енол**

# 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  $\text{H}^+$ ):

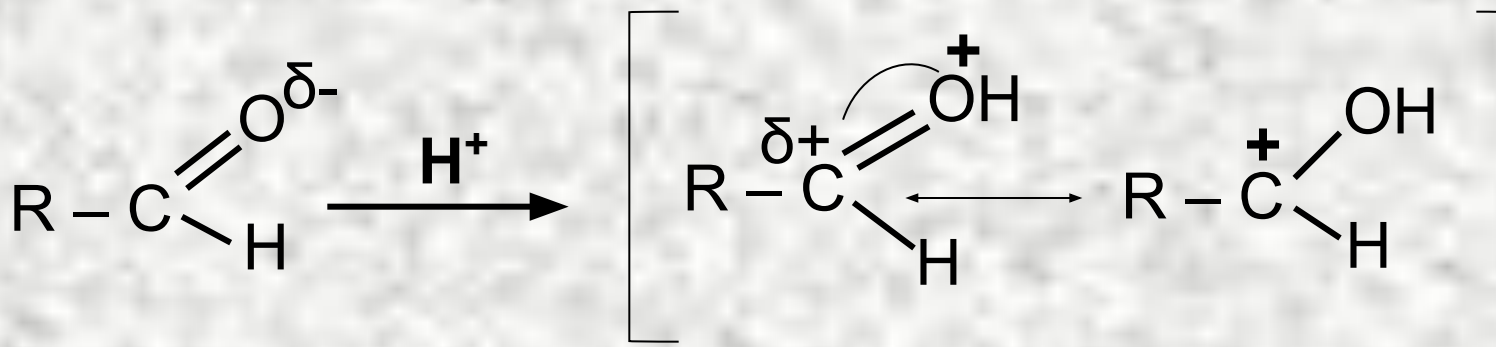


# ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

**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:



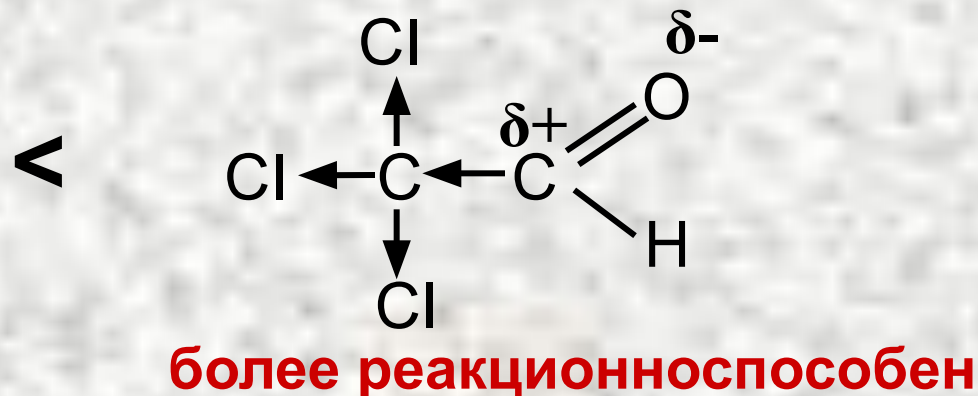
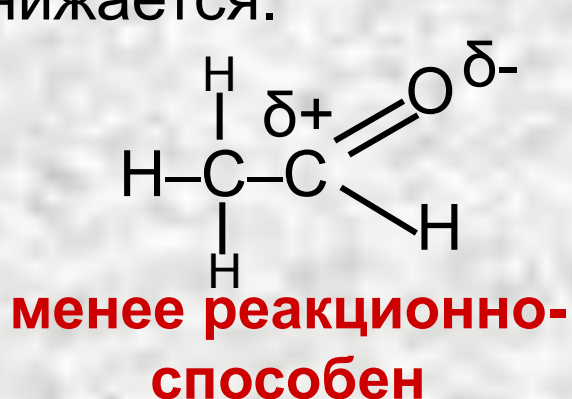


# ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

## Влияние заместителей на реакционную способность карбонильной группы:

1. Электроноакцепторные заместители увеличивают положительный заряд ( $\delta^+$ ) карбонильного углерода, вследствие чего присоединение  $\text{:Nu}$  облегчается, скорость реакции увеличивается:

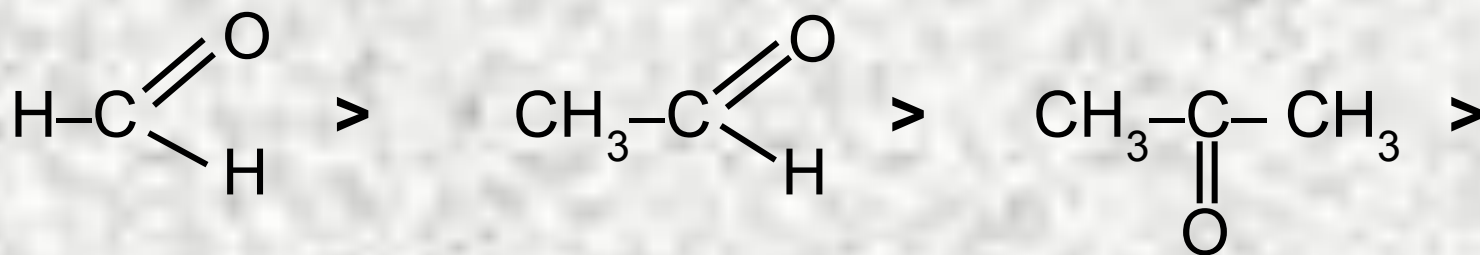
2. Электронодонорные заместители снижают  $\delta^+$  на карбонильном углероде и поэтому затрудняют присоединение  $\text{:Nu}$ , скорость присоединения снижается.





# ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

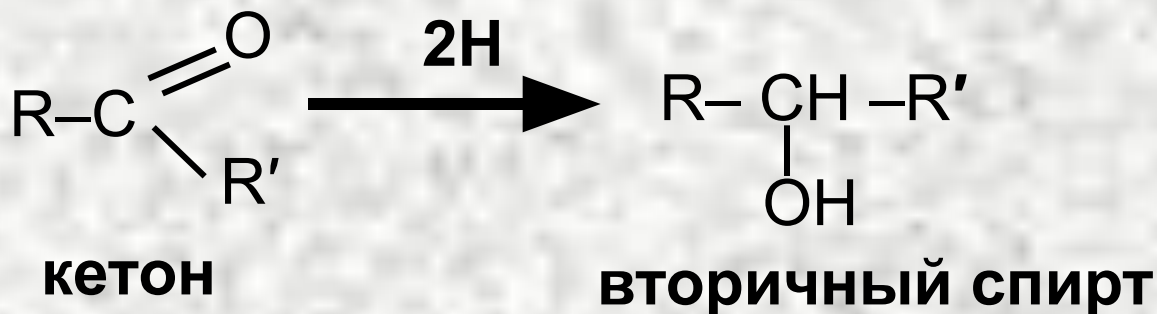
Оксосоединения по убывающей активности их в реакции нуклеофильного присоединения можно расположить в следующий ряд:



**Примечание:** кроме электронных факторов надо учитывать и пространственные.

# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

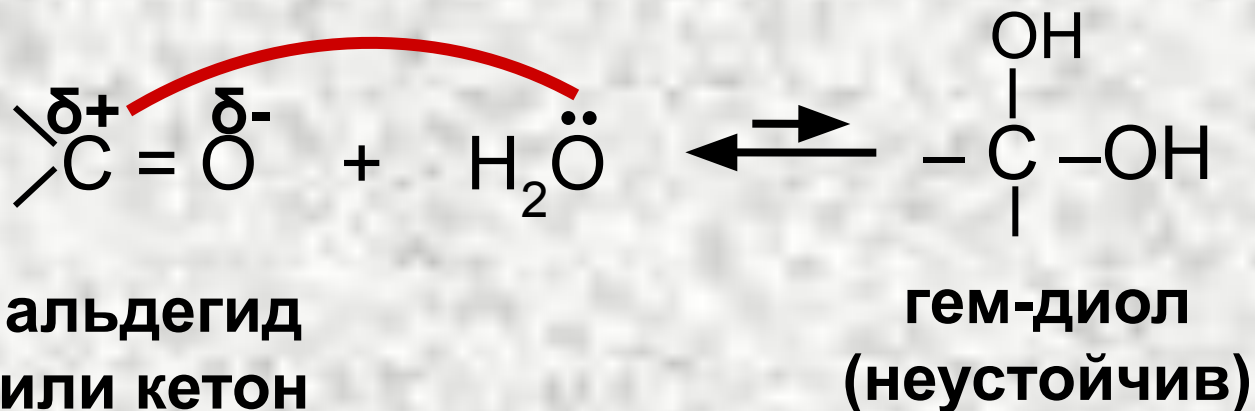
1. Присоединение водорода с образованием спиртов:



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

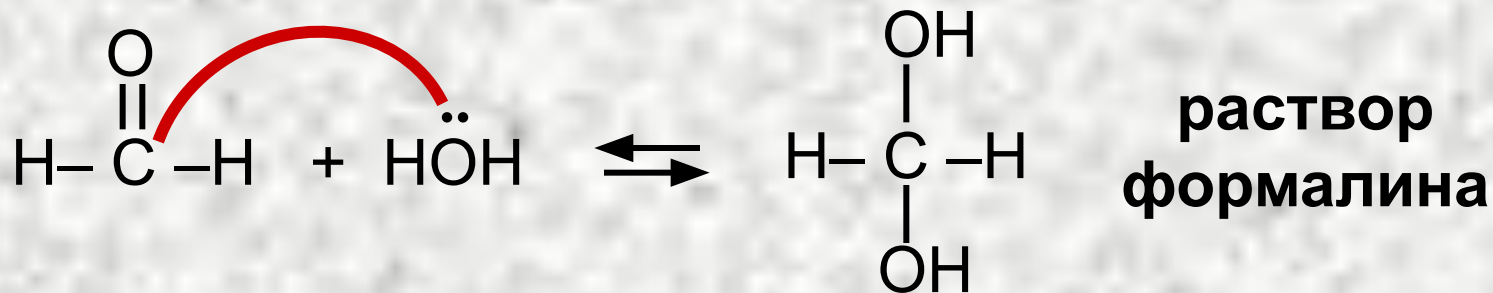
# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

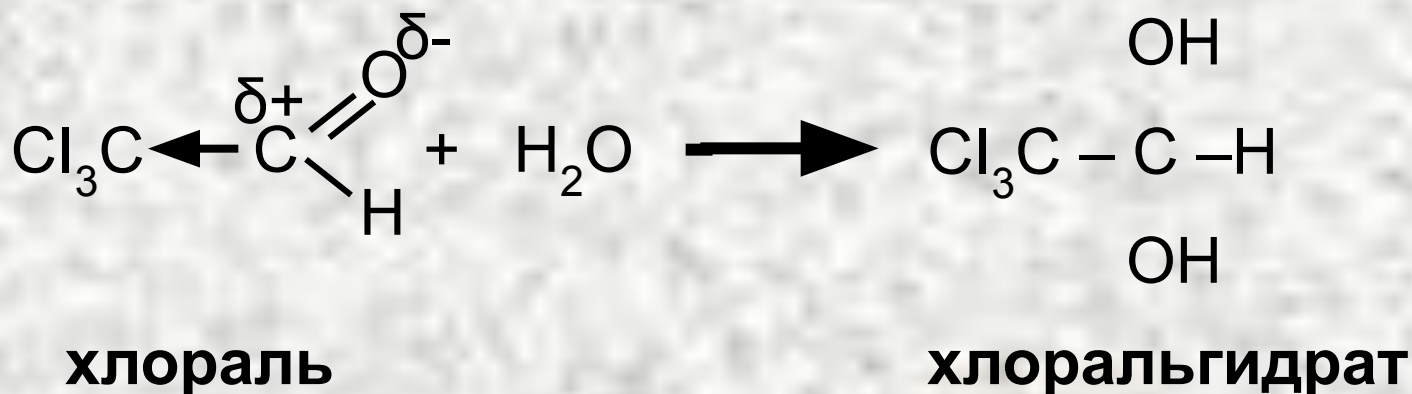


**Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:**

# НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ



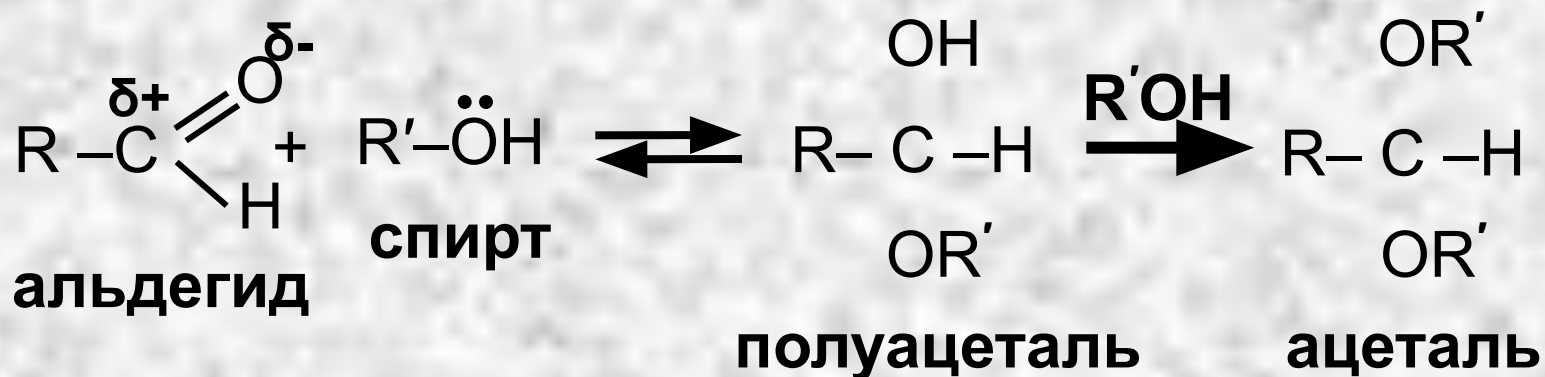
Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:





# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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



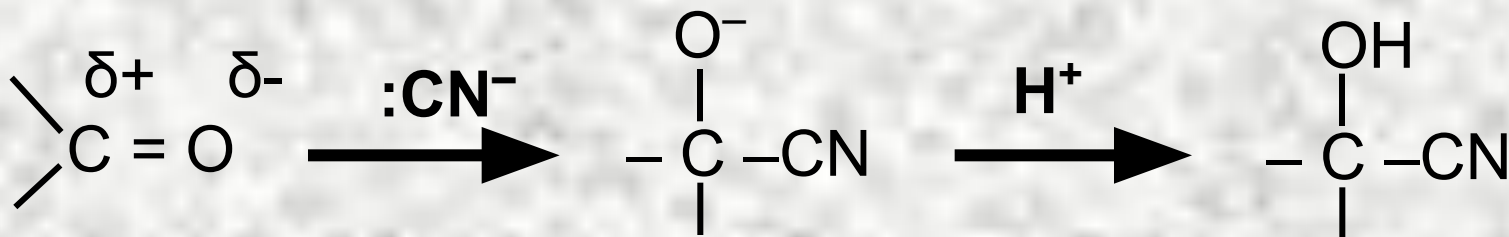
**Полуацетали** – неполные простые эфиры гем-диолов. Неустойчивы.

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



# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

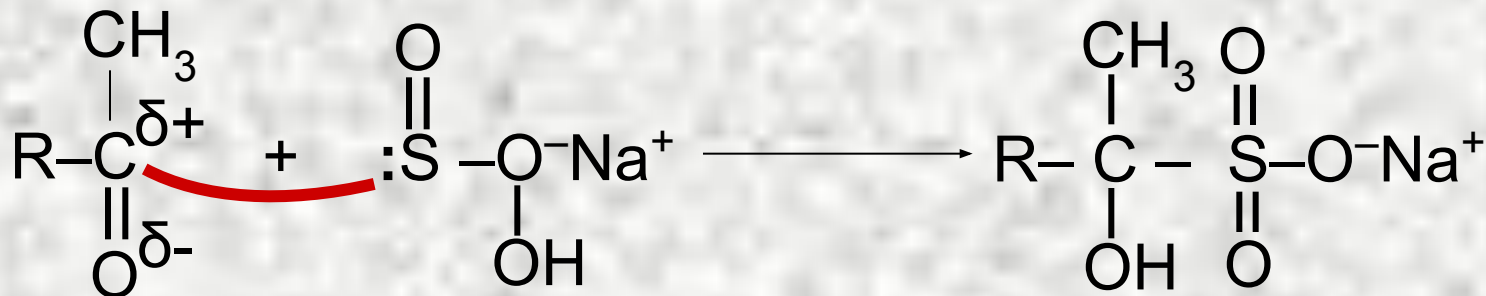


альдегид  
или кетон

гидроксинитрил

# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

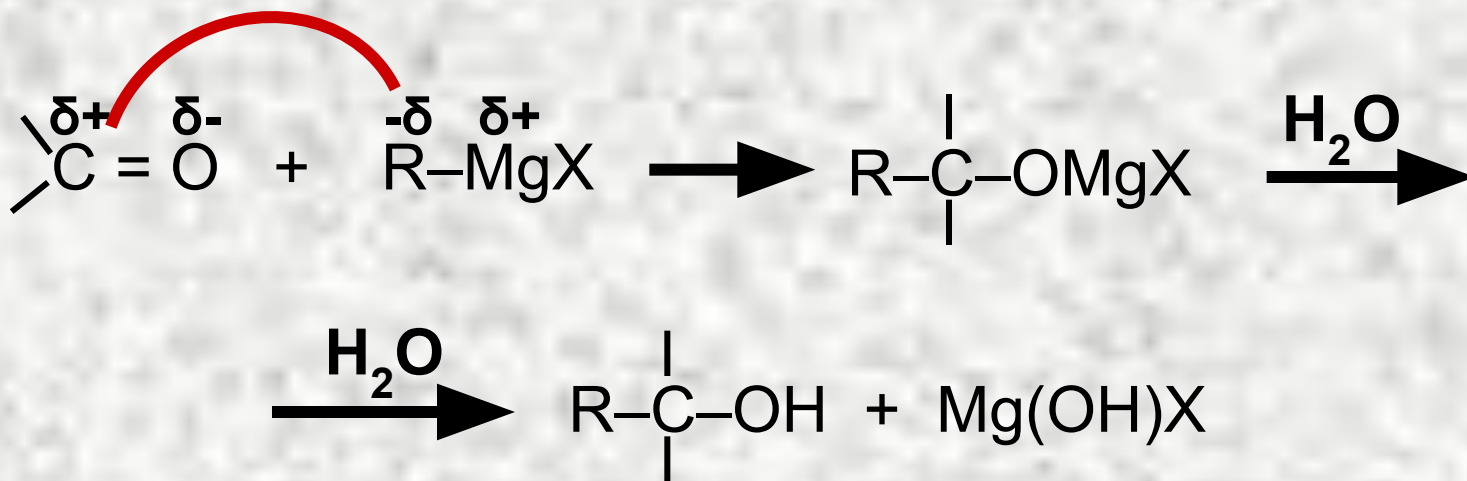
5. Присоединение бисульфита натрия с образованием бисульфитных соединений:



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

# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

6. Присоединение магнийорганических соединений  $R - MgX$  (это важный синтетический метод получения спиртов!!!)



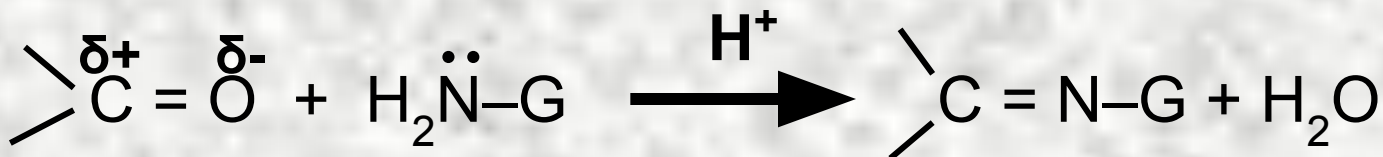
- а) формальдегид даёт первичные спирты;
- б) остальные альдегиды – вторичные;
- в) кетоны дают третичные спирты.

# РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

7. Присоединение производных аммиака

процесс идёт по механизму присоединения –  
отщепления

Общая схема:

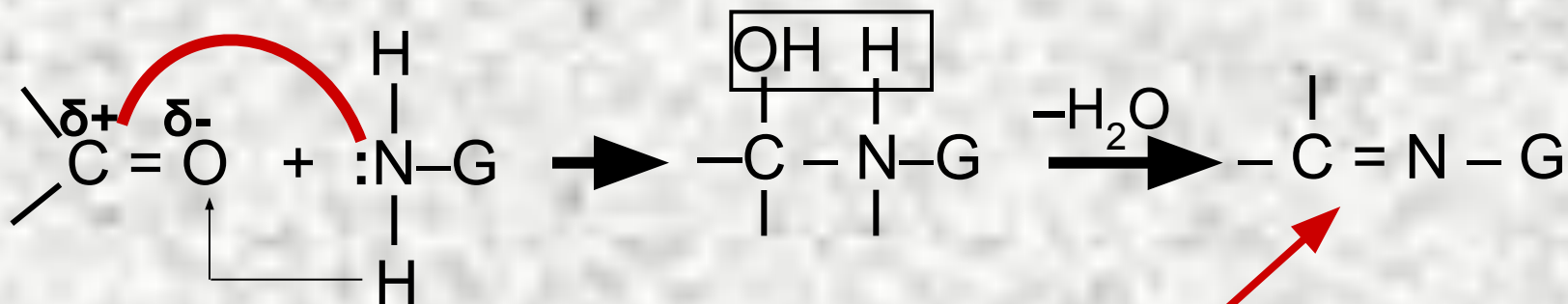


Механизм: реакция идёт в две стадии

**первая стадия** – присоединение аммиака (или его производного) по карбонильной группе с образованием нестойкого аддукта.

**вторая стадия** – отщепление аддуктом воды.

# ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА. МЕХАНИЗМ:



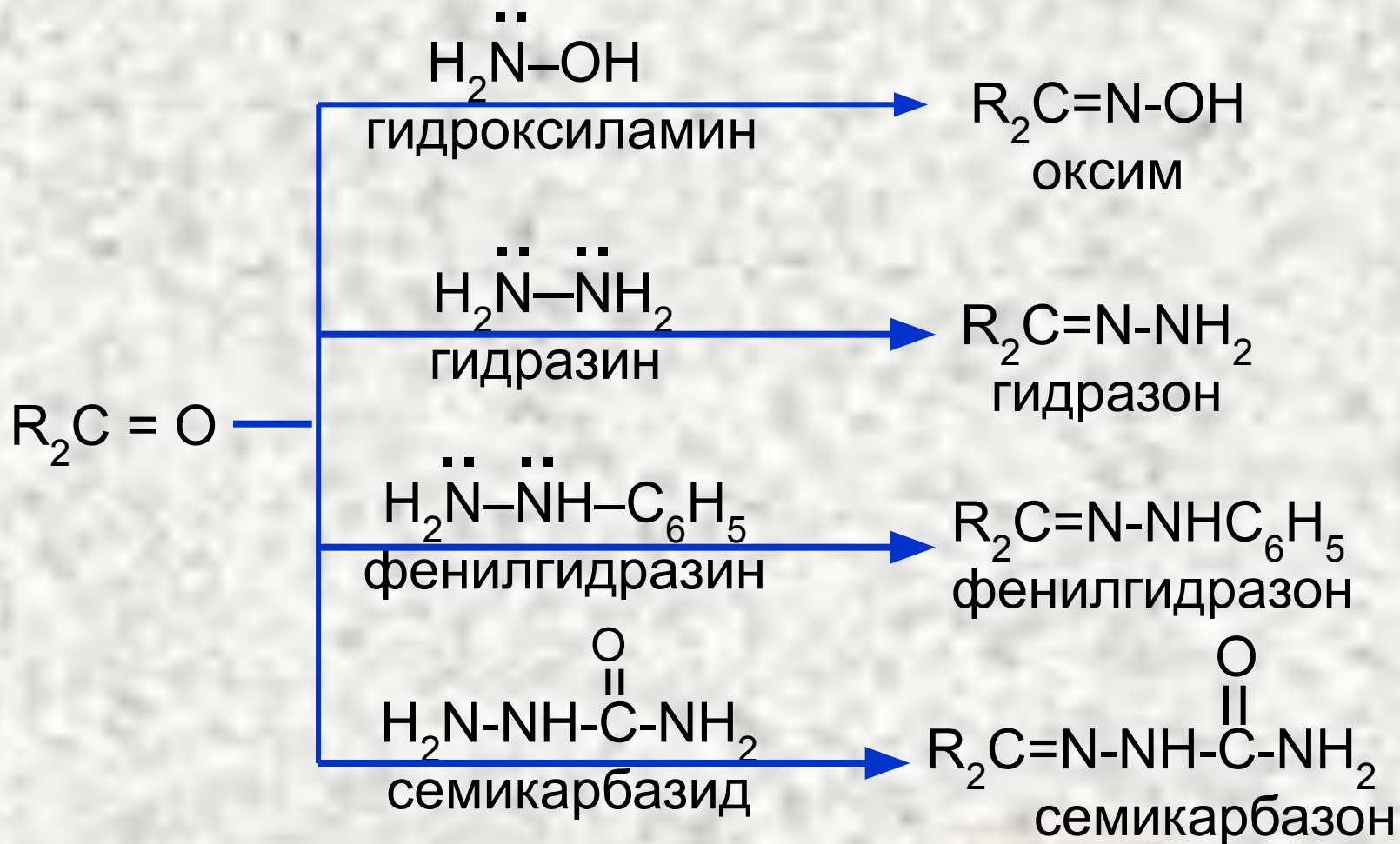
Основание Шиффа  
(если  $G = R, H$ )

$G = H, R, OH, NH_2$  и др.



# ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА.

## РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ



## ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ:

Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны – твёрдые, кристаллические вещества с характерными температурами плавления.

Это свойство используется для идентификации альдегидов и кетонов.

.

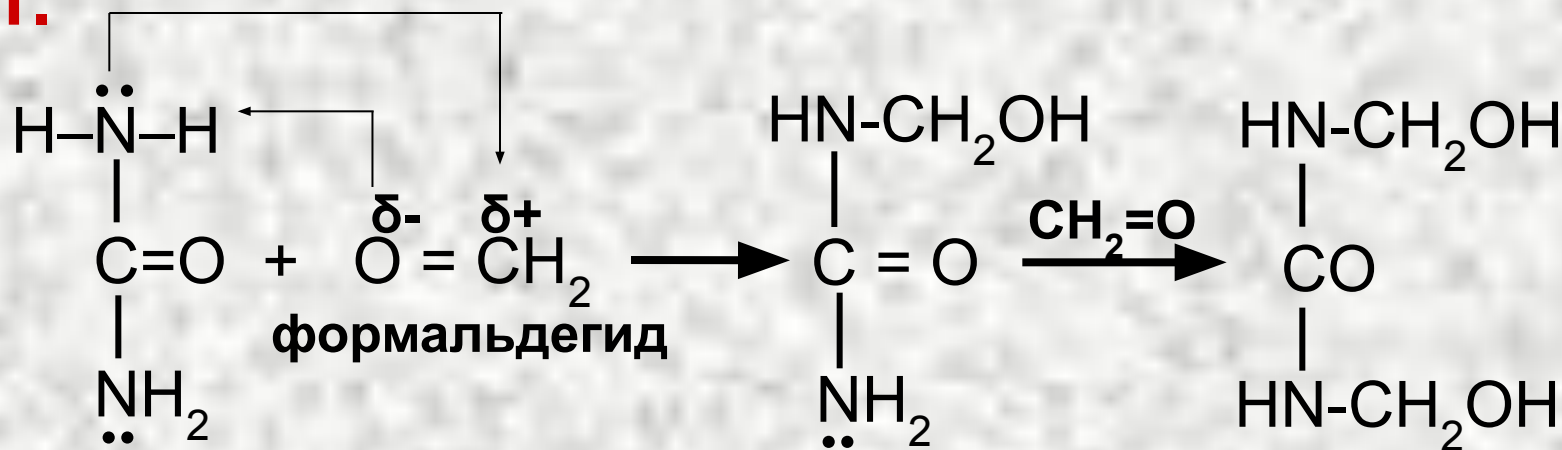
## Синтез мочевино-формальдегидных и анилино-формальдегидных смол.

По механизму присоединения – отщепления происходит поликонденсация мочевины или анилина (а также фенола) с формальдегидом

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## Конденсация мочевины с формальдегидом (кислая среда)

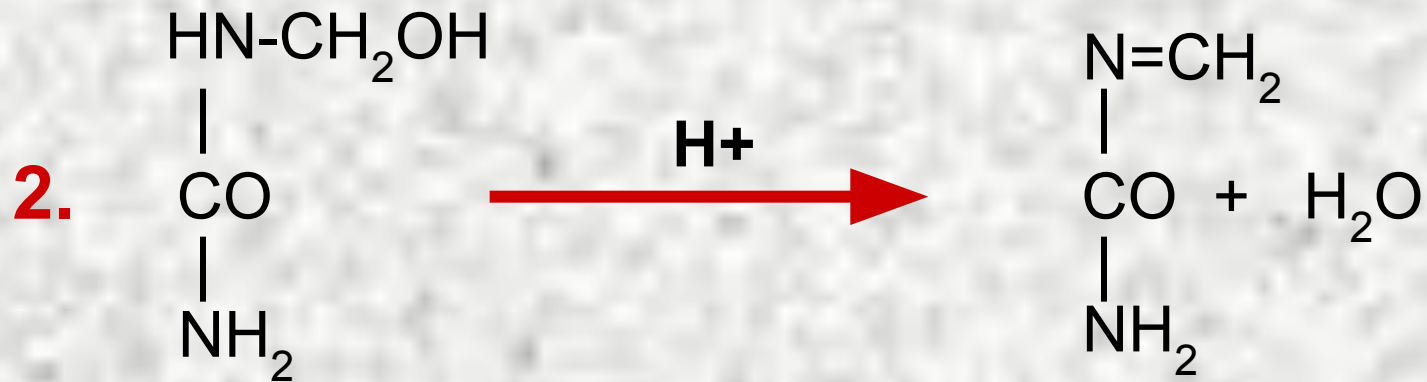
1.



мочевина

монометиллол-  
мочевина

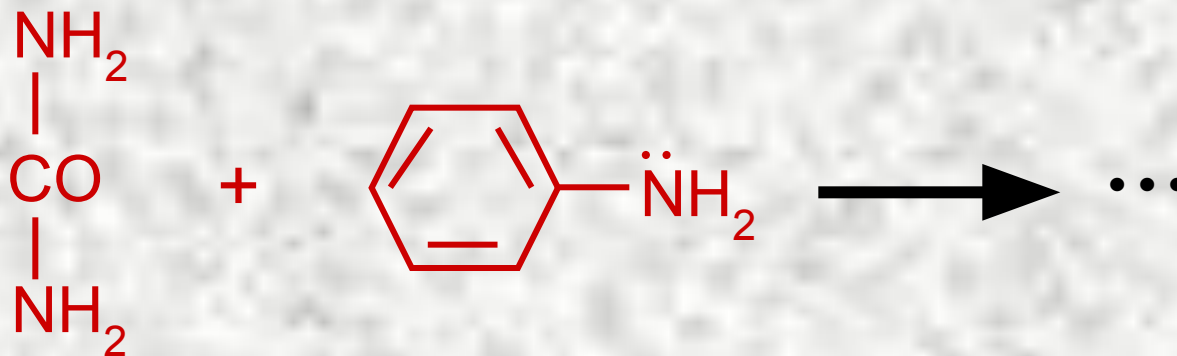
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ





# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## КОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С АНИЛИНОМ



**Попробуйте написать  
самостоятельно!**

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Альдегиды способны вступать в реакции конденсации между собой в присутствии оснований.

Кетоны реагируют труднее:



# АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

В этой реакции одна молекула альдегида участвует своей карбонильной группой (*карбонильный компонент*), другая –  $\alpha$ -водородом (*метиленовый компонент*).

## МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ

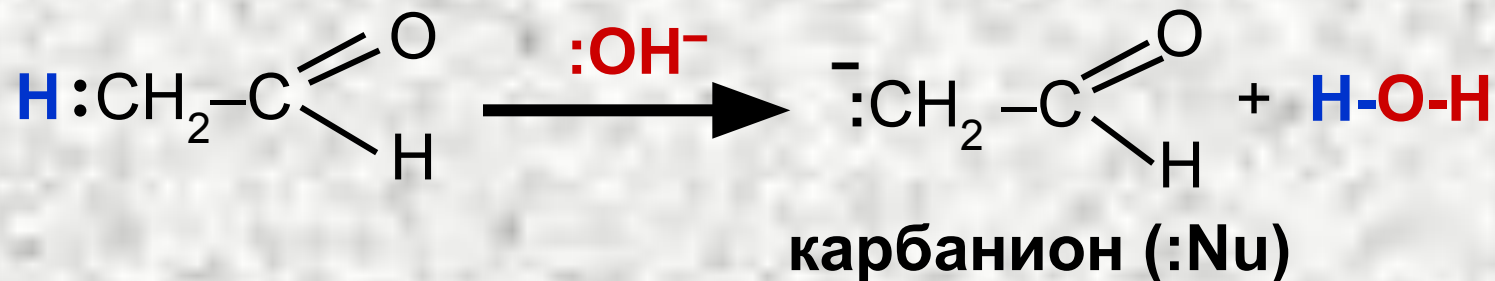
(на примере уксусного альдегида)

Реакция относится к типичным реакциям нуклеофильного присоединения:

Роль  $\text{:Nu}$  играет карбанион, образующийся при отщеплении  $\alpha$ -водорода от молекулы альдегида:

# МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

1-ая стадия: образование карбаниона (нуклеофила):



Атомы водорода, стоящие у соседнего с карбонильной группой углерода под влиянием карбонильной группы приобретают повышенные кислотные свойства.

Известно, что кислотность вещества А – Н зависит от способности аниона А:<sup>-</sup> к делокализации заряда

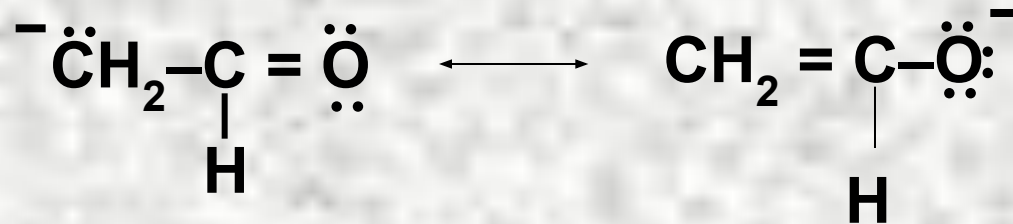




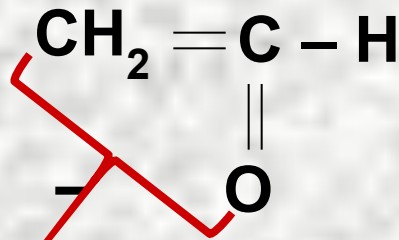
# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Карбанион, образующийся после отщепления  $\alpha$ -водорода (но не  $\beta$ - или  $\delta$ -водорода) способен к делокализации заряда (резонансный эффект):



или



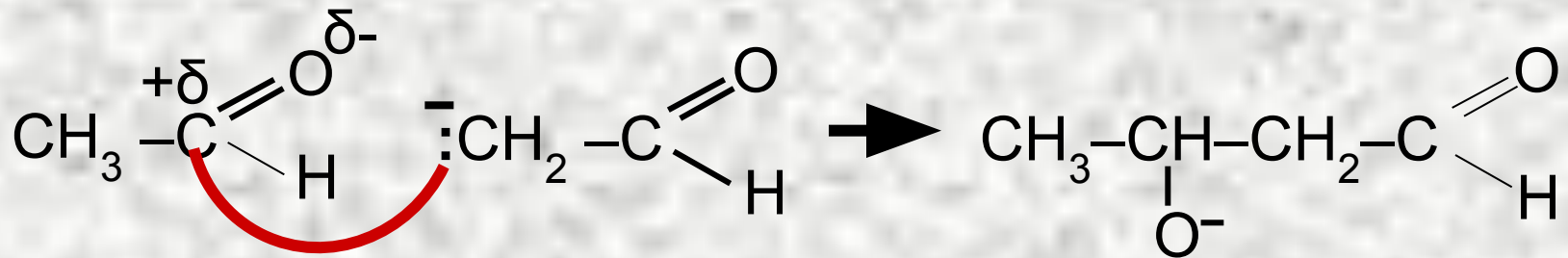
резонансный гибрид



# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

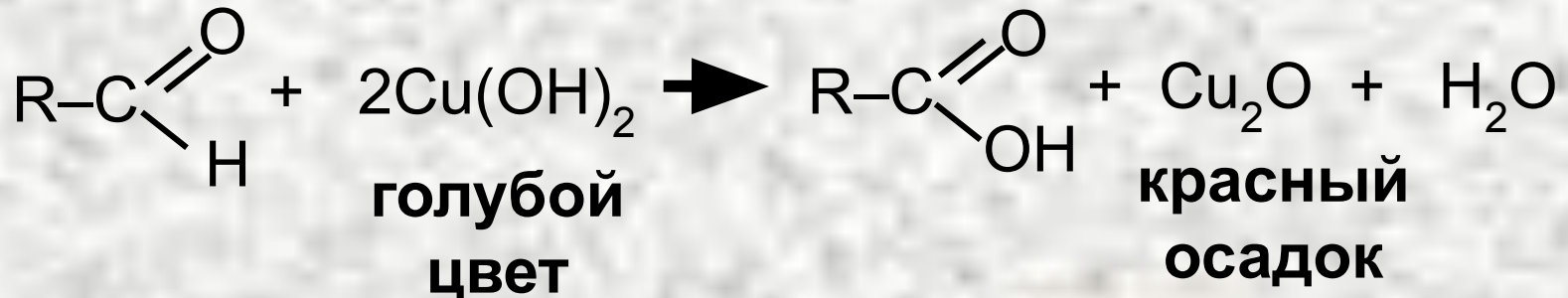
2-ая стадия: нуклеофильное присоединение:



**карбонильный  
компонент**

**метиленовый  
компонент**

**анион**



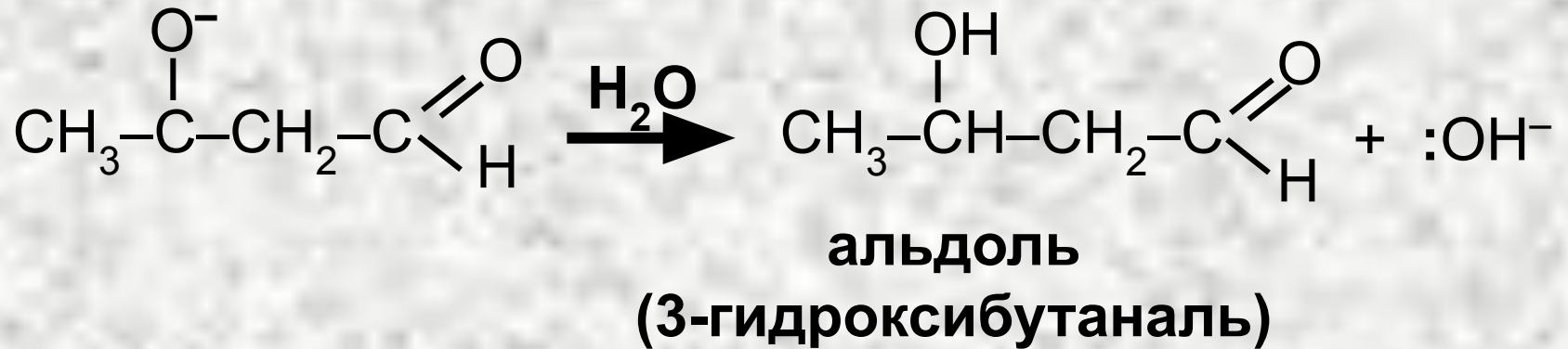
**голубой  
цвет**

**красный  
осадок**

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

**3-я стадия:** нейтрализация заряда аниона за счёт присоединения протона (из воды):



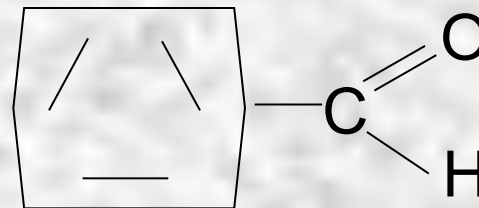
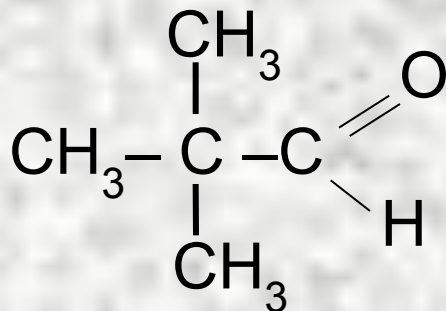
Продукт конденсации двух молекул уксусного альдегида называется альдолом (альдегидоспиртом).

Поэтому реакция конденсации получила название альдольной конденсации.

# АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

## РЕАКЦИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Альдегиды не содержащие  **$\alpha$ -водорода** к альдольной конденсации не способны:



# ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:



## РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА



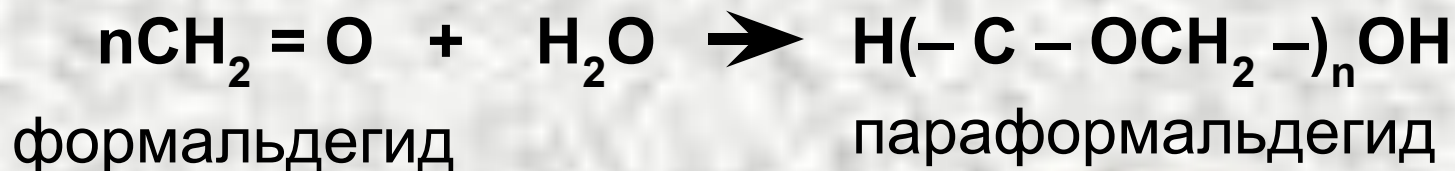


## ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Кетоны этих реакций не дают. Они устойчивы к слабым окислителям и к кислороду воздуха. Сильные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) в жёстких условиях окисляют кетоны с разрывом углеродных связей с образованием смеси (кислот и кетонов).

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

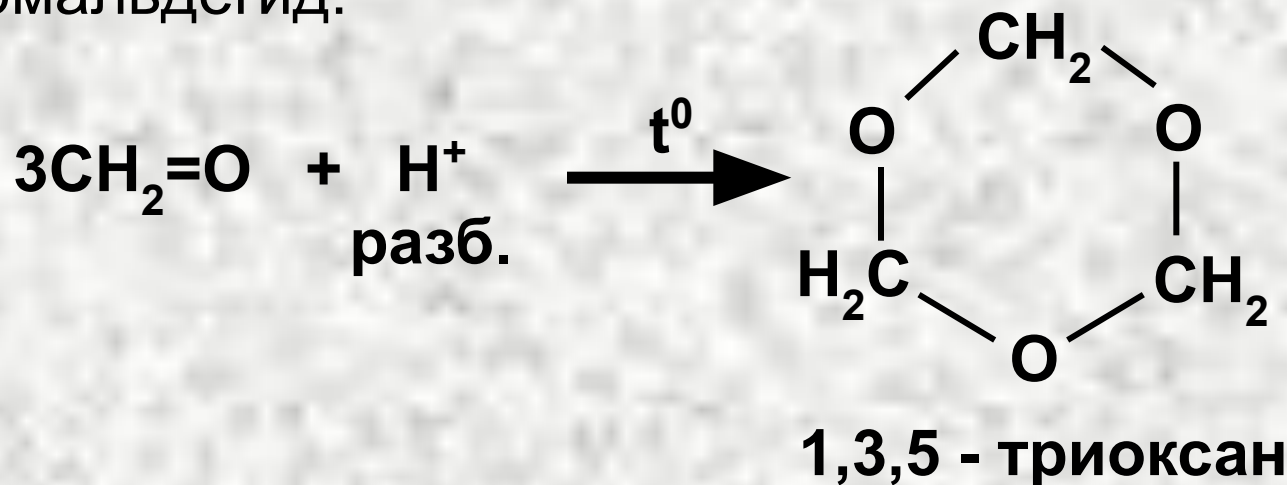
Простые альдегиды (но не кетоны) полимеризуются, образуя как циклические, так и линейные полимеры:





# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Параформальдегид – белый осадок, выделяющийся при стоянии водородного раствора формальдегида. При нагревании ( $150^{\circ}$ ) параформа выделяется формальдегид:



Уксусный альдегид под влиянием кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) образует жидкий тример – паральдегид и твёрдый тетрамер – метальдегид («сухой спирт»). Паральдегид применяют как успокаивающее средство и снотворное.