АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H$$

альдегид

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R'$$

кетон

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

$$>C = O$$

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:

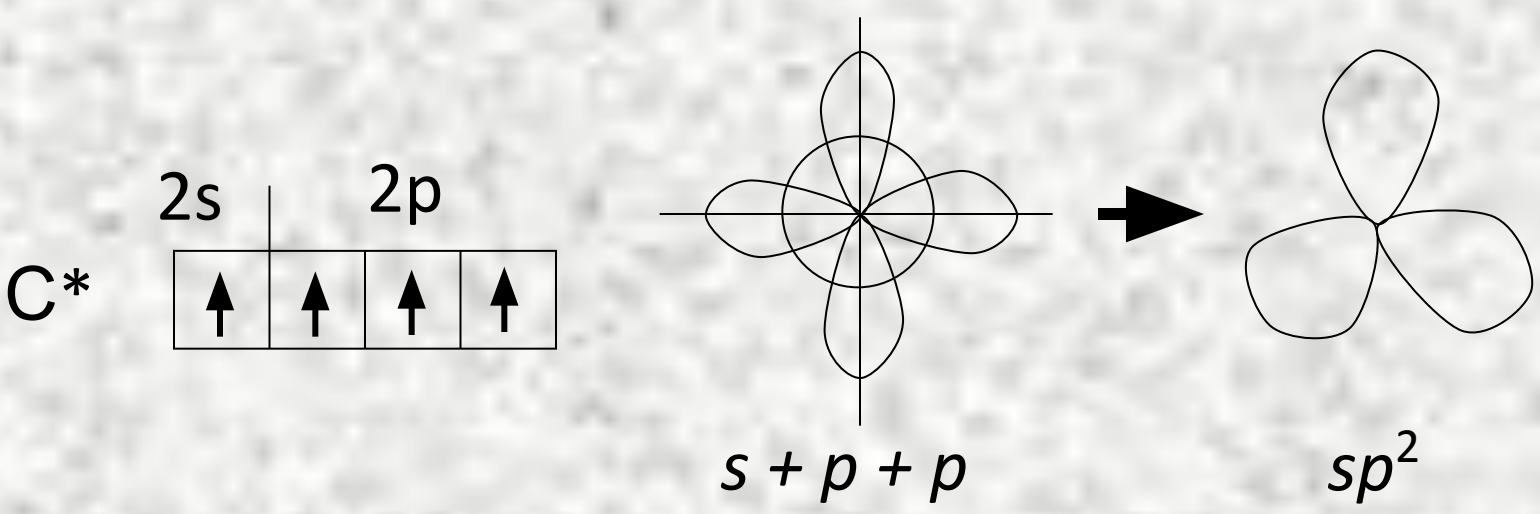
$$C_nH_{2n}O$$

общая формула насыщенных альдегидов и кетонов

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

1.sp^2-гибридизация карбонильного атома углерода:

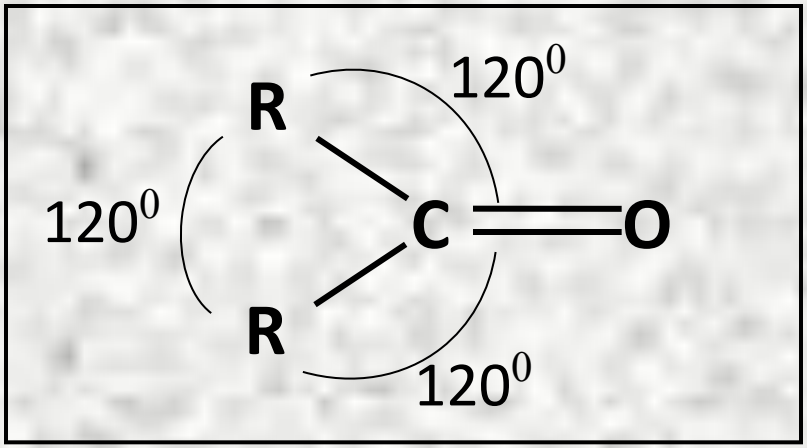


2. Плоское строение: часть молекулы, непосредственно окружающая углерод карбонильной группы, плоская:

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

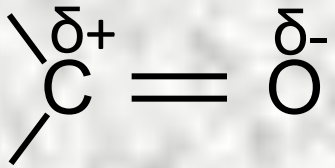
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

плоская форма



3. Полярность карбонильной группы.

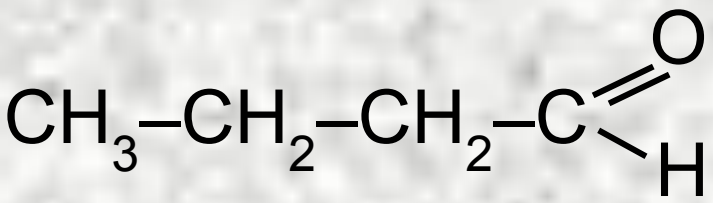
Электроны двойной связи C=O распределены несимметрично между углеродом и кислородом:

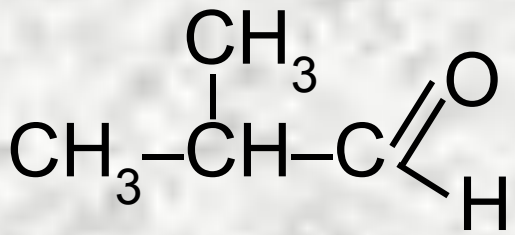


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ИЗОМЕРИЯ

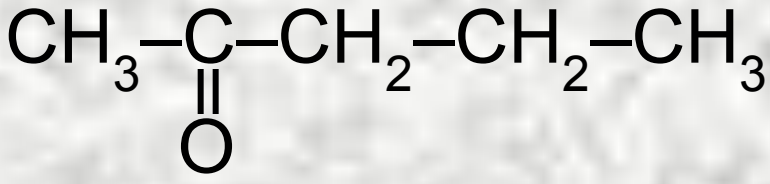
Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.



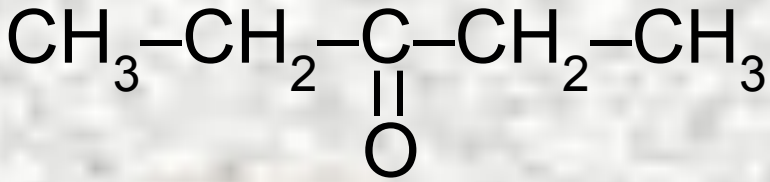


Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи



пентанон-2



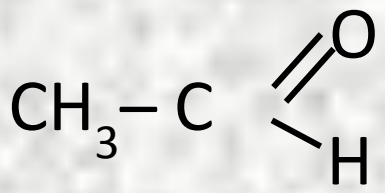
пентанон-3

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

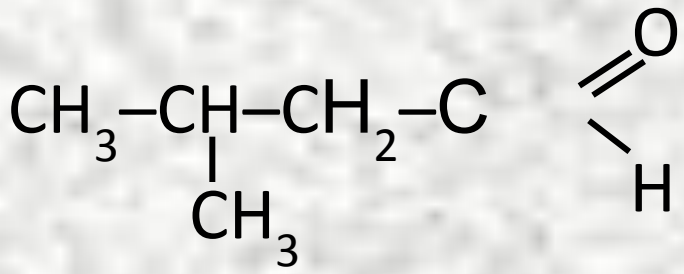
НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

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



этаналь

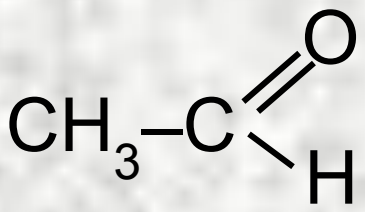


3-метилбутаналь

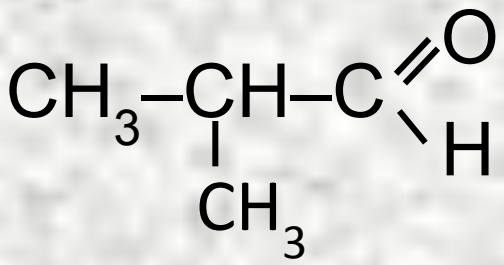
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2. Рациональная номенклатура альдегидов:

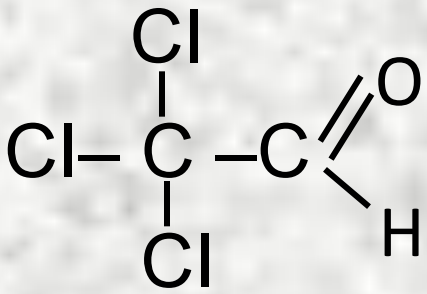
название альдегида	**=**	**названия заместителей**	**+**	**уксусный альдегид**



уксусный альдегид



диметилуксусный альдегид

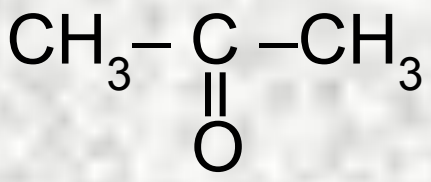


трихлоруксусный альдегид

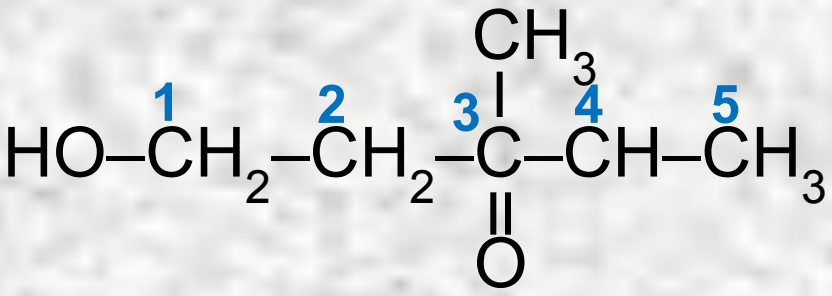
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон (ацетон)

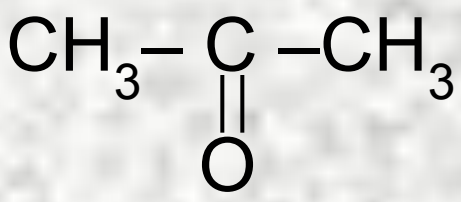


1-гидрокси-3-метилпентанон-3

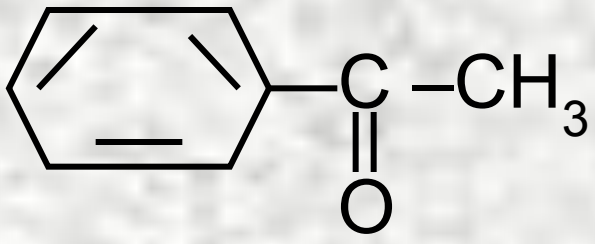
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

4. Рациональная номенклатура кетонов:

название кетона = названия радикалов + кетон



диметилкетон



метилфенилкетон

(ацетофенон)

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.

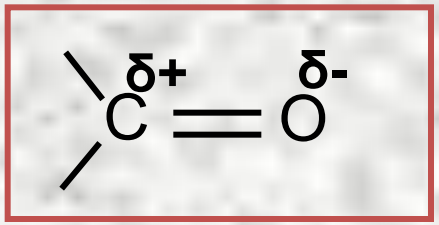
Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

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

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

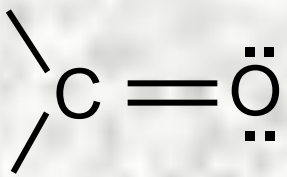


$T_{кип}$ $T_{кип}$

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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



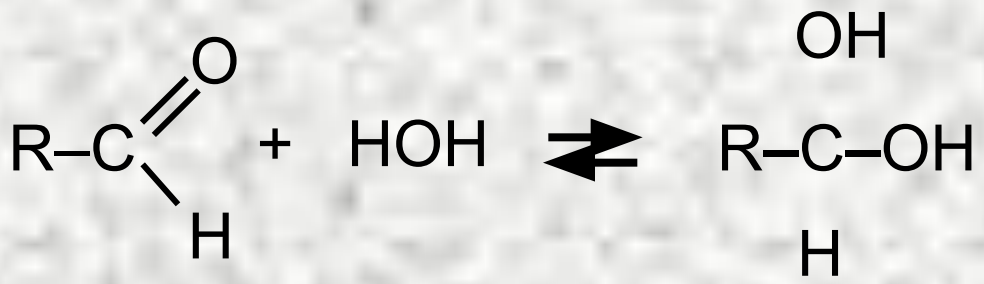
до C_5

> C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, R-X

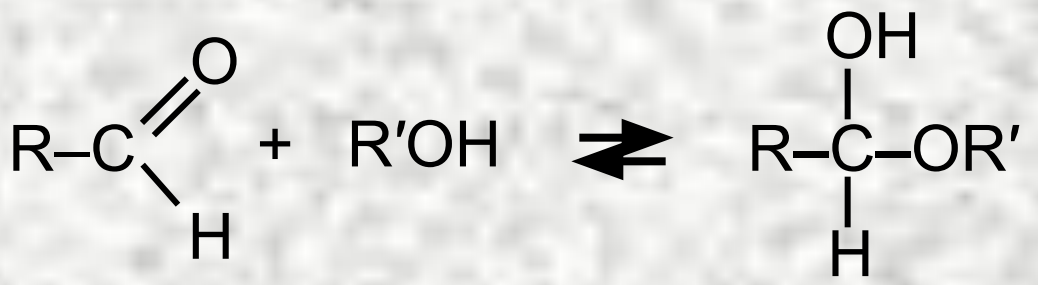
(X= Cl, Br, J)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

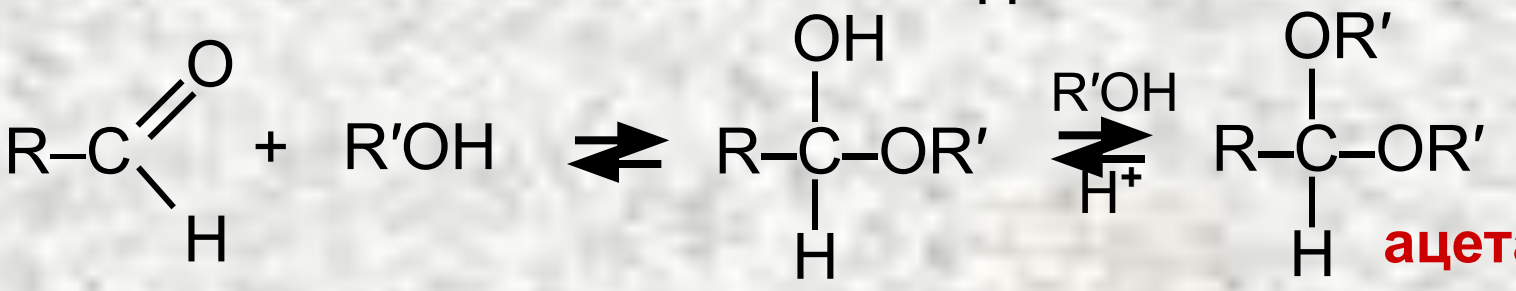
1. Реакции с водой.



2. Реакция с ROH:



полуацеталь



ацеталь

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Реакции с NH_3 и его производными:

$$\mathbf{RNH_2,\ R_2NH,\ NH_2 - NH_2,\ NH_2OH,}$$
$$\mathbf{C_6H_5{-}NH{-}NH_2,\ NH_2{-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

4. Реакции с металлоорганическими соединениями:

$$\mathbf{RC \equiv C^{-}M^{+},\ RMgX}$$

5. Реакции с $\mathbf{NaHSO_3}$.
6. Реакции с $\mathbf{HCN/CN^{-}}$.
7. Окисление.
8. Восстановление.
9. Конденсация и галогенирование –
реакции обусловленные подвижностью **α** – H.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ПОЛУЧЕНИЕ:

1. Окисление спиртов:

Альдегиды получают из первичных спиртов:

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[K_2Cr_2O_7]{Cu,\ t^0} R{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Кетоны получают из вторичных спиртов:

$$R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}R' \xrightarrow[KMnO_4\ \text{или}\ K_2Cr_2O_7]{Cu,\ t^0\ \text{или}} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R'$$

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

2. Окисление алкенов (озонолиз):

а) $R–CH=CH=R \xrightarrow{O_3} 2R–\underset{\underset{O}{\|}}{C}–H$

алкен (диалкилэтилен) → **альдегид**

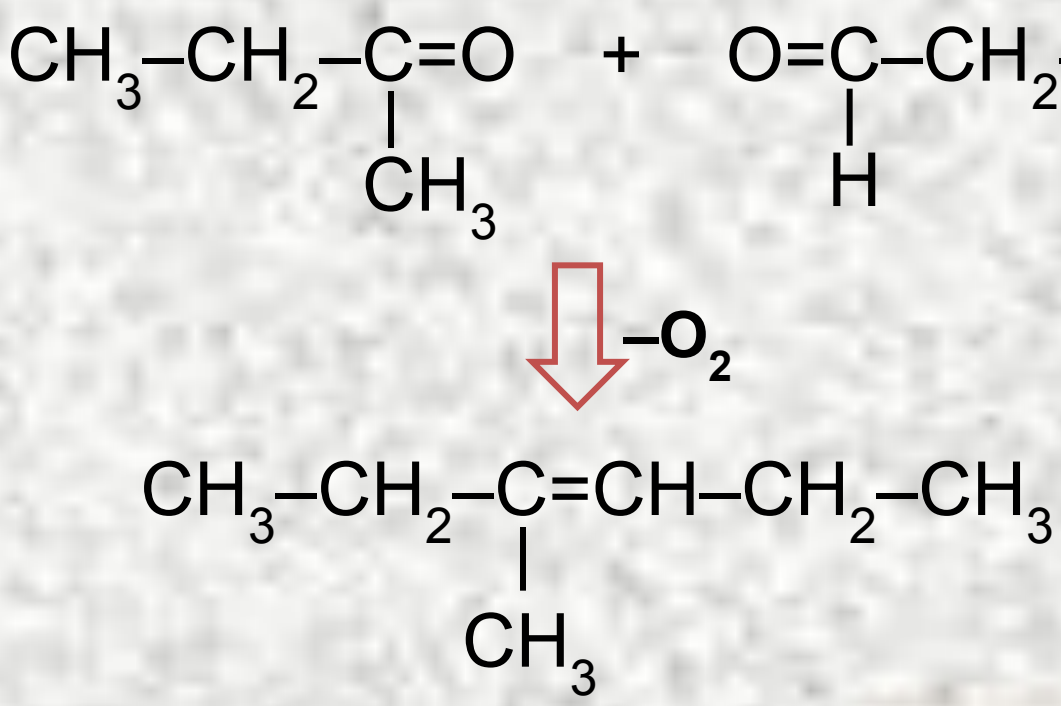
б) $R–\overset{\overset{R}{|}}{C} = \overset{\overset{R}{|}}{C}–R \xrightarrow{O_3} R–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–R'$

кетон

в) $R'–CH = \underset{\underset{R}{|}}{C}–R \xrightarrow{O_3} R'–\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + O=\underset{\underset{R}{|}}{C}–R$

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

По строению продуктов озонолиза 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):

$$CH{\equiv}CH + HOH \xrightarrow{Hg^{2+},H^{+}} \left[CH_2{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H \right] \longrightarrow CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H$$

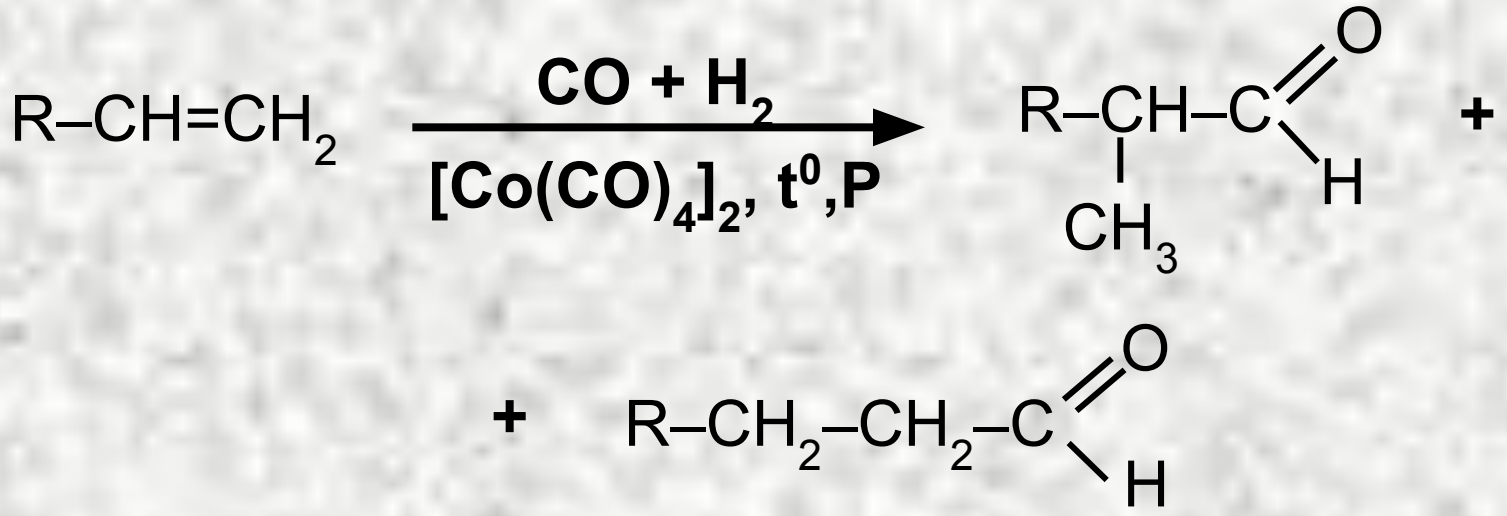
ацетилен **вода** **этаналь**

$$R{-}C{\equiv}CH + HOH \xrightarrow{Hg^{2+},H^{+}} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

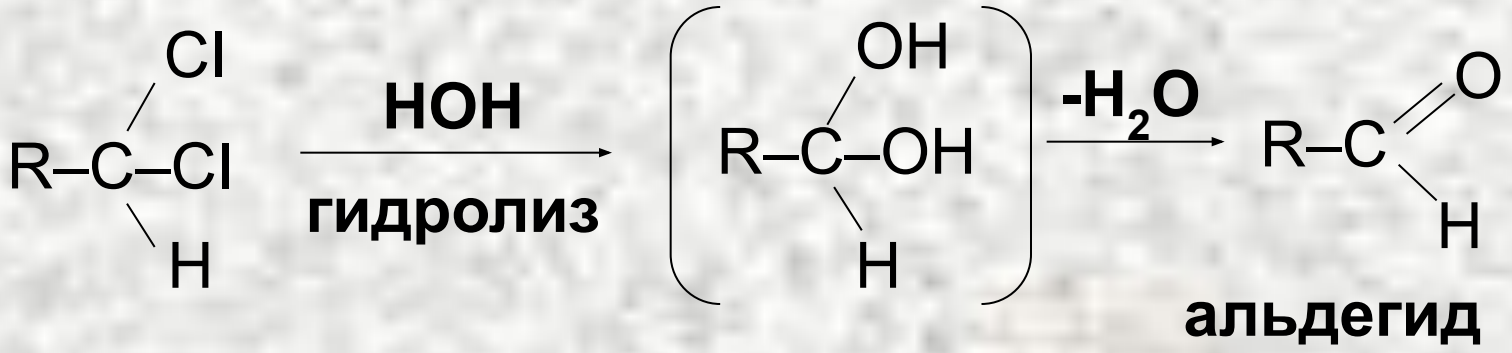
кетон

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

4. Присоединение ($CO + H_2$) к алкенам:



5. Гидролиз дигалогенопроизводных:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

6. Пиролиз кислот и их смесей в виде паров над оксидами металлов (ThO_2, MnO_2, CaO, ZnO) при нагревании.

а) $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H + H-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H \rightarrow R-C(=O)H + CO_2 + H_2O$

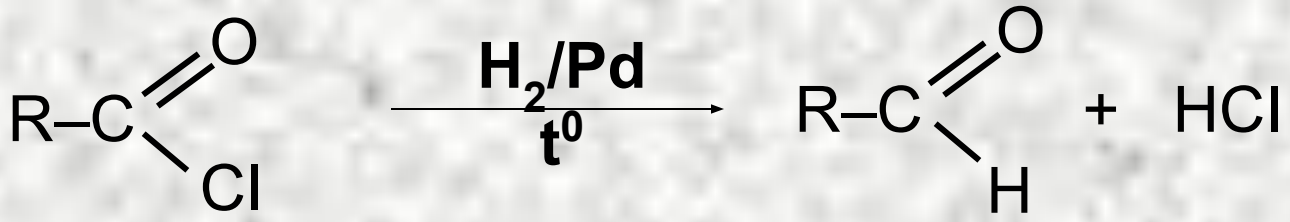
$-CO_2$ $-H_2O$

б) $2R-COOH \longrightarrow R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R + CO_2 + H_2O$

в) $R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + H-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R' \rightarrow R-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R' + CO_2 + H_2O$

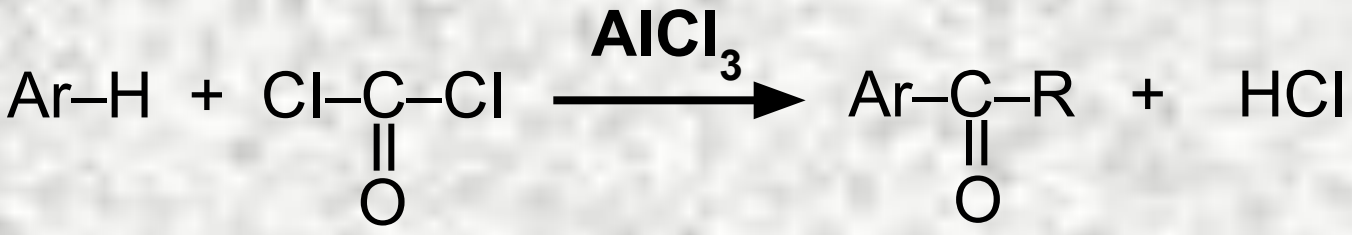
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

7. Восстановление хлорангидридов кислот.



хлорангидрид (ацилхлорид) альдегид

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



Ar – ароматический радикал; например,
– C_6H_5 – фенил.

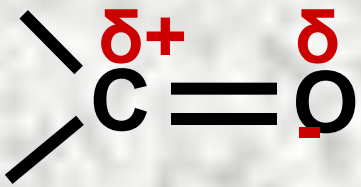
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

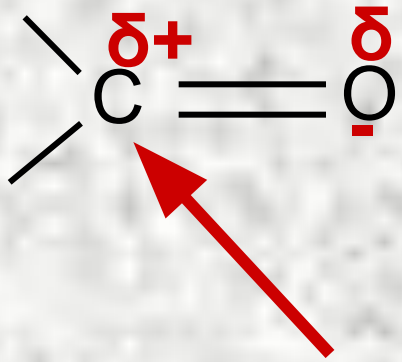
ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

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

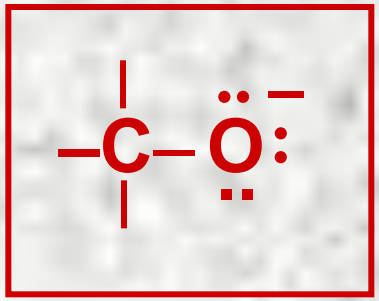


чем больше заряд δ+ на углероде, тем выше реакционная способность оксосоединений

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

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

3. Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:

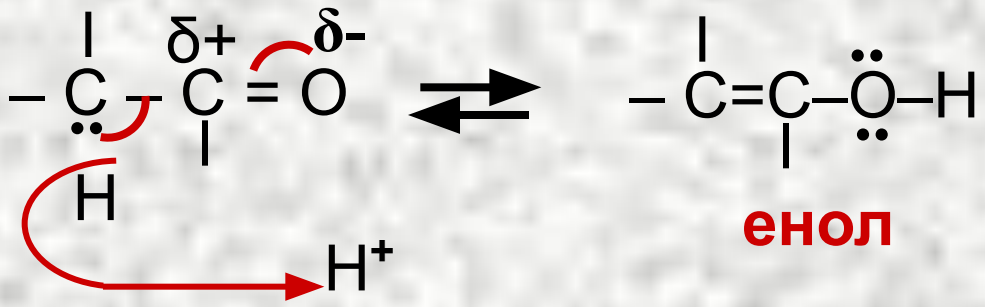


в этом состоянии кислород не проявляет большой реакционной способности

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:

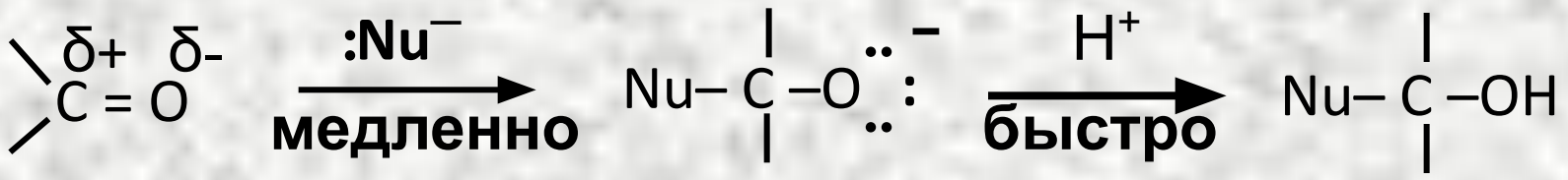


альдегид ⇌ енол

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^+):



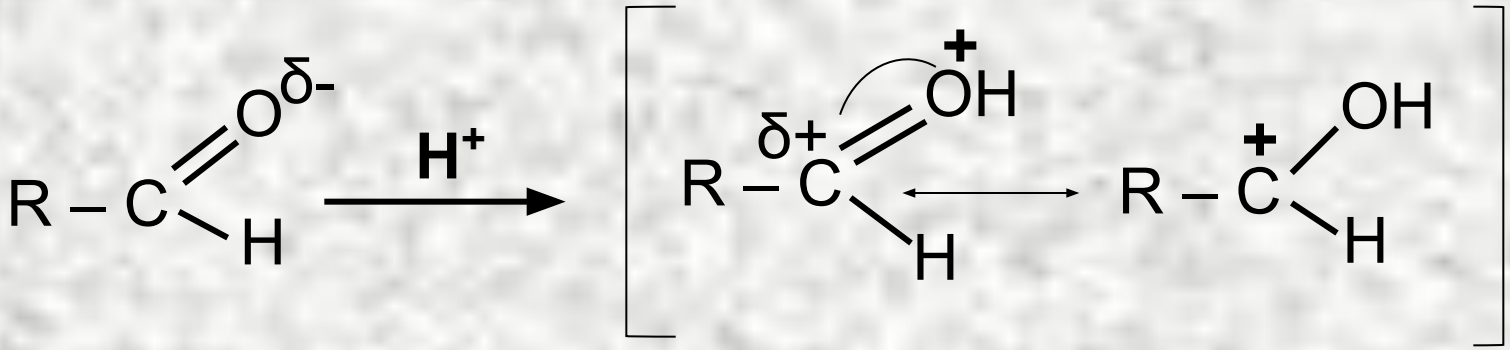
альдегид или кетон **промежуточный продукт** **продукт**

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:

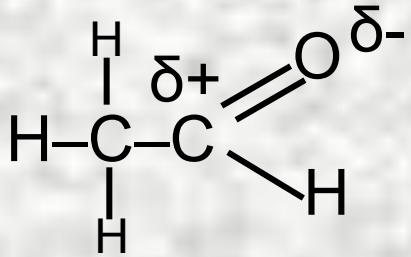


ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Влияние заместителей на реакционную способность карбонильной группы:

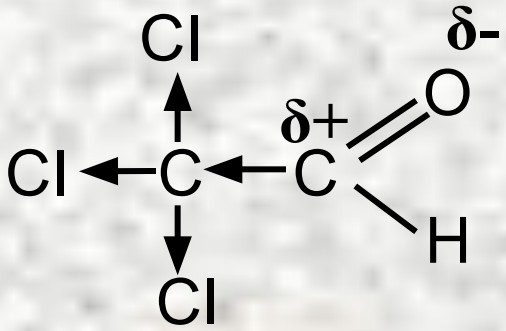
1. Электроноакцепторные заместители увеличивают положительный заряд (δ+) карбонильного углерода, вследствии чего присоединение :Nu облегчается, скорость реакции увеличивается:

2. Электронодонорные заместители снижают δ+ на карбонильном углероде и поэтому затрудняют присоединение :Nu, скорость присоединения снижается.



менее реакционно-способен

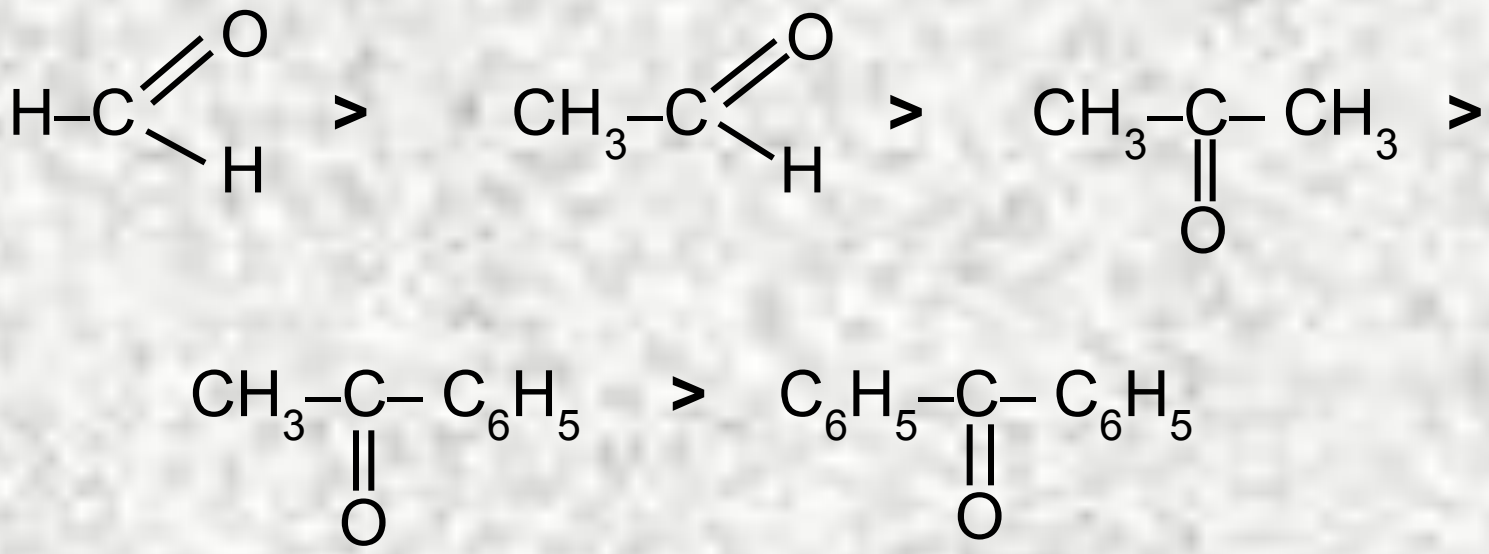
<



более реакционноспособен

ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

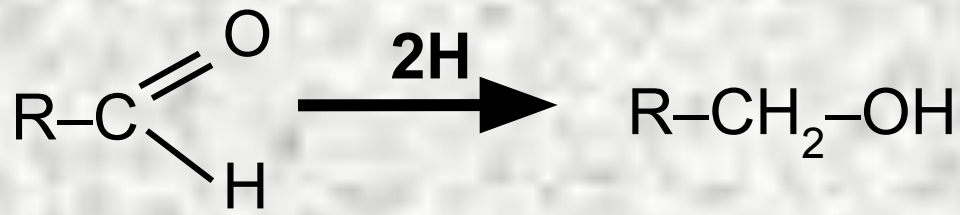
Оксосоединения по убывающей активности их в реакции нуклеофильного присоединения можно расположить в следующий ряд:



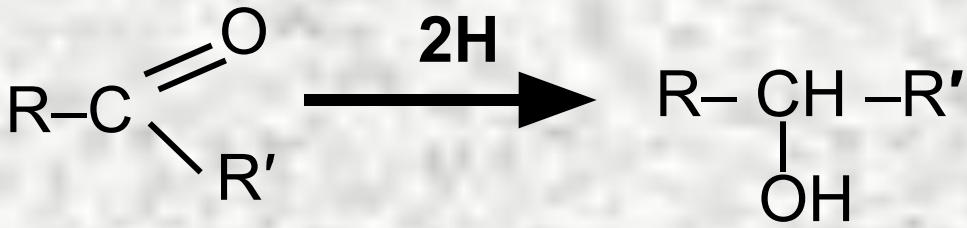
Примечание: **кроме электронных факторов надо учитывать и пространственные.**

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

1. Присоединение водорода с образованием спиртов:



альдегид **первичный спирт**

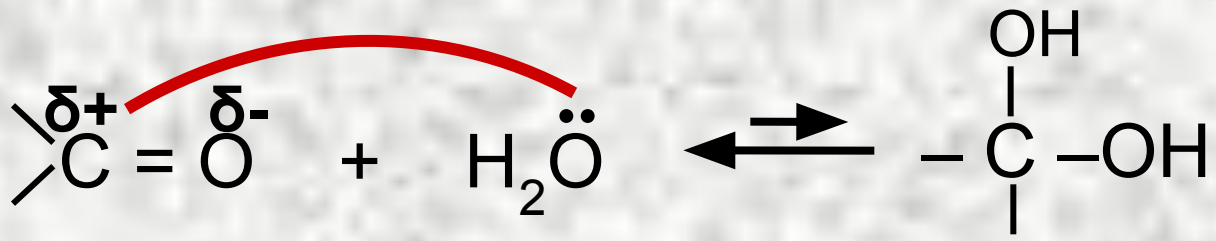


кетон **вторичный спирт**

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:

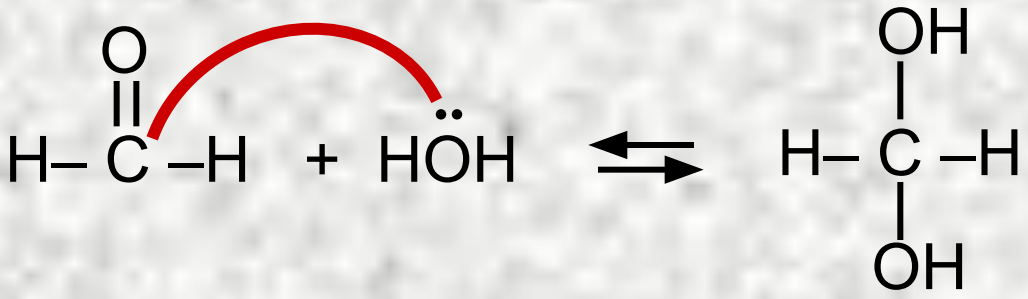


альдегид или кетон

гем-диол (неустойчив)

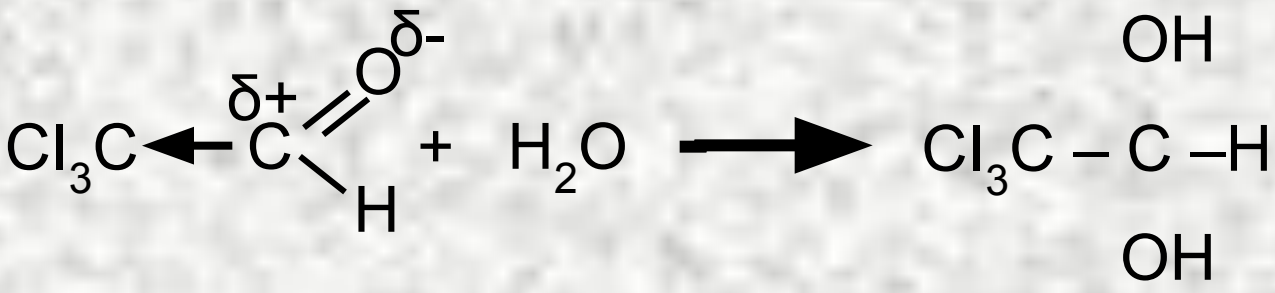
Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ



раствор формалина

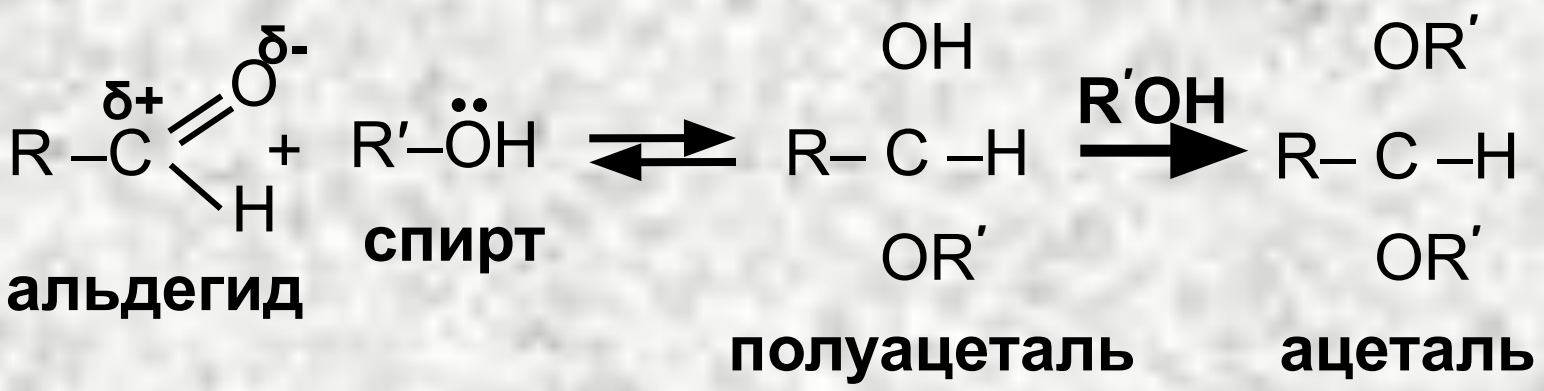
Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:



хлораль **хлоральгидрат**

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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



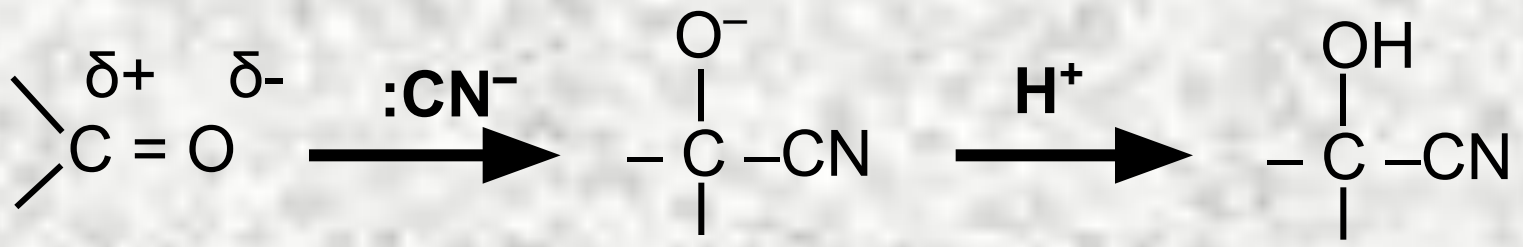
Полуацетали − неполные простые эфиры гем-диолов. Неустойчивы.

Ацетали − полные простые эфиры гем-диолов. Устойчивы.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

4. Присоединение цианид-иона $:CN^-$

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

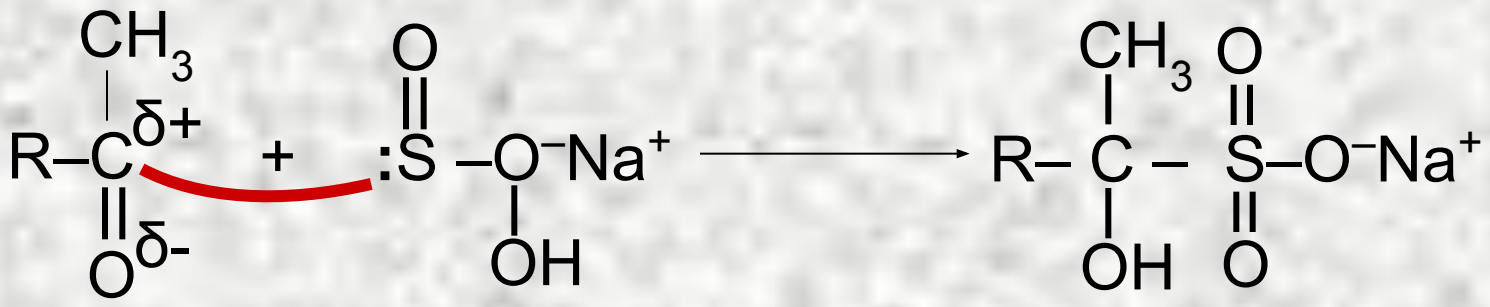


альдегид или кетон

гидроксинитрил

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

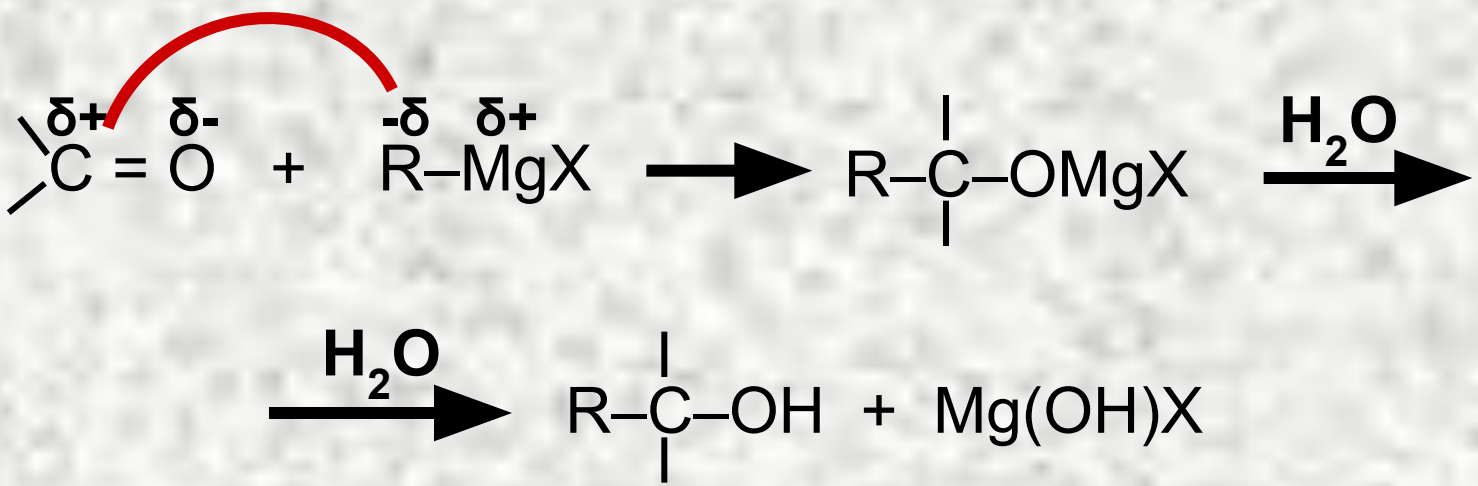
5. Присоединение бисульфита натрия с образо - ванием бисульфитных соединений:



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

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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



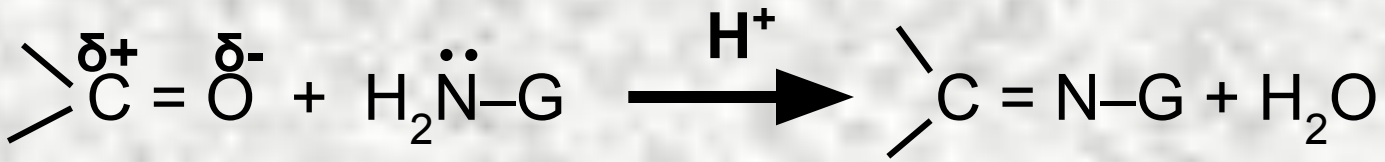
а) формальдегид даёт первичные спирты;
б) остальные альдегиды – вторичные;
в) кетоны дают третичные спирты.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

7. Присоединение производных аммиака

процесс идёт по механизму присоединения – отщепления

Общая схема:

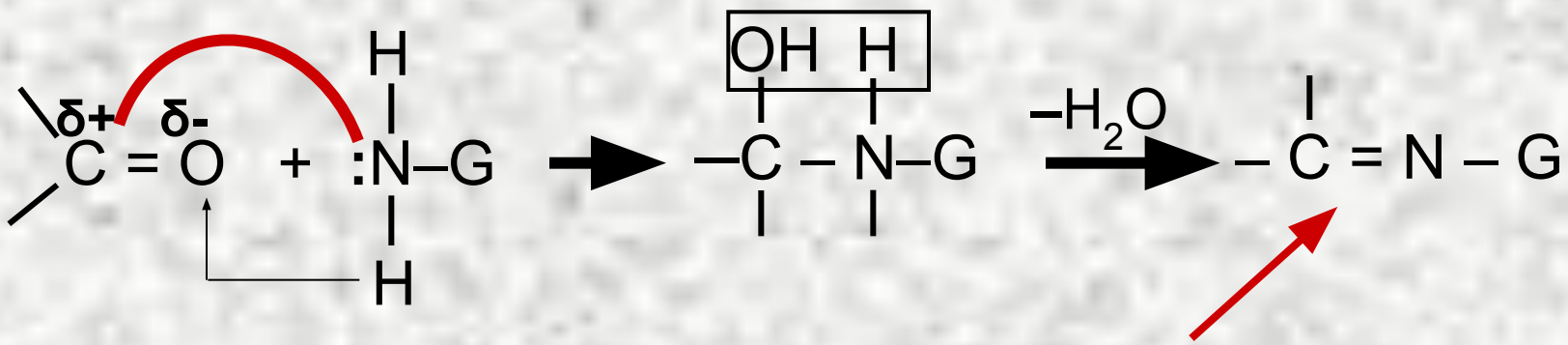


Механизм: реакция идёт в две стадии

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

$R_2C = O$ →

$H_2\ddot{N}–OH$ 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

$H_2N-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$ семикарбазид → $R_2C=N-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$ семикарбазон

ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ:

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

Это свойство используется для идентификации альдегидов и кетонов.

.

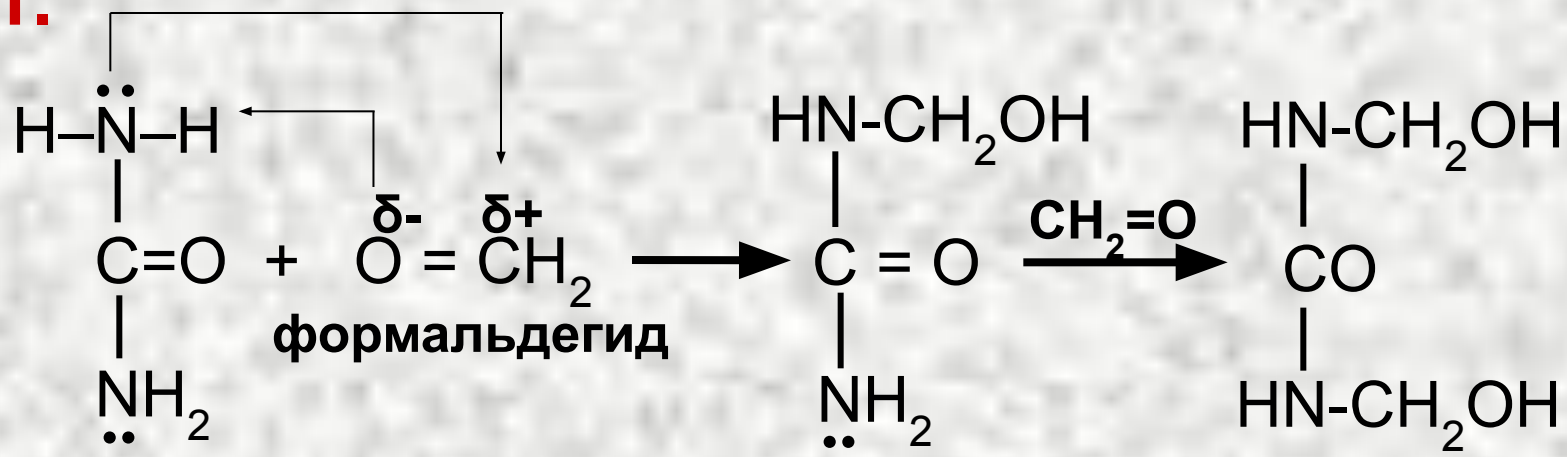
Синтез мочевино-формальдегидных и анилино-формальдегидных смол.

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

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Конденсация мочевины с формальдегидом (кислая среда)

1.

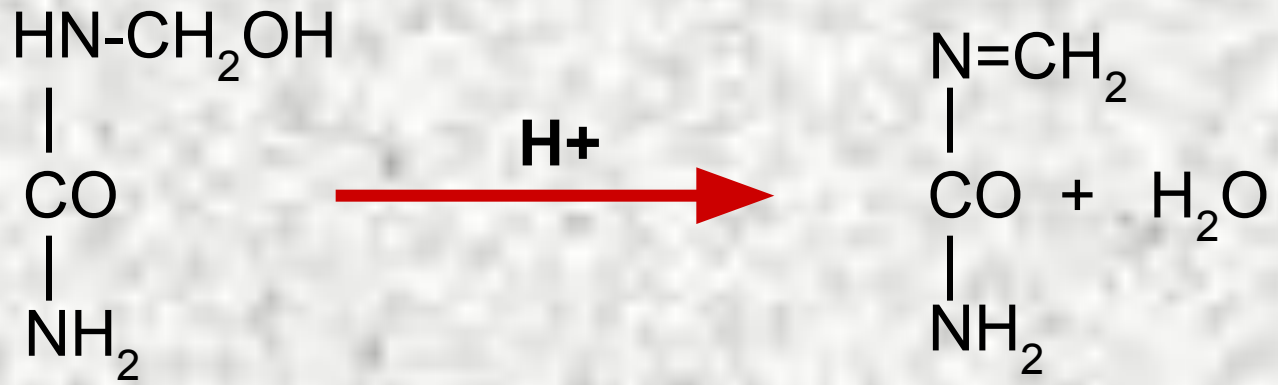


мочевина

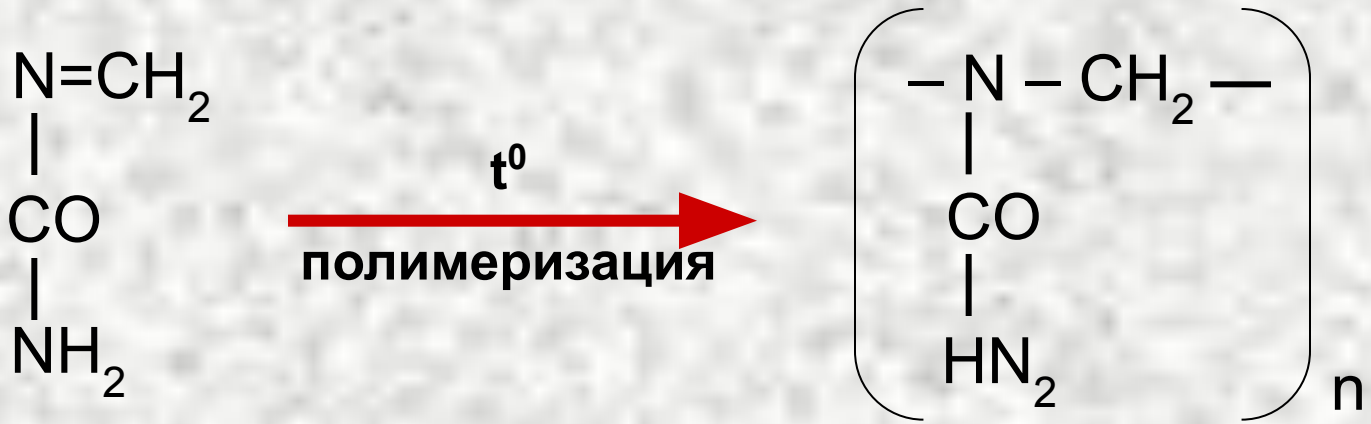
монометилол-мочевина

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2.

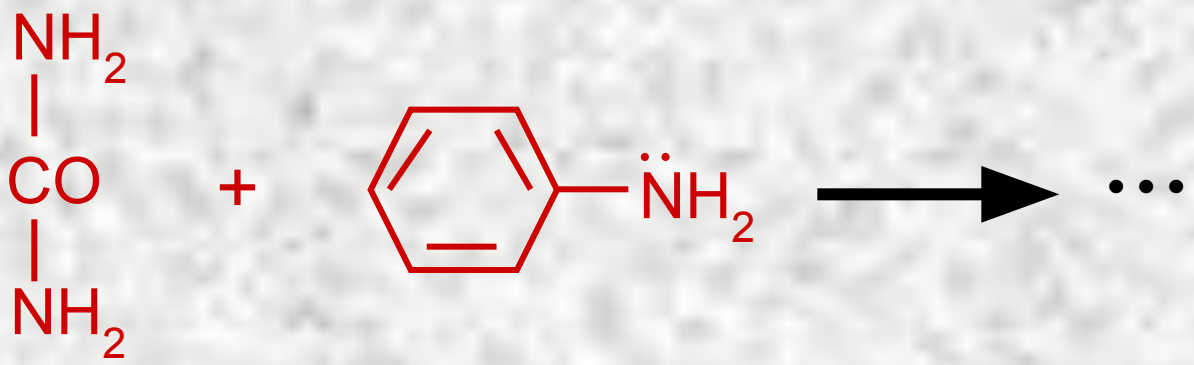


3.



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

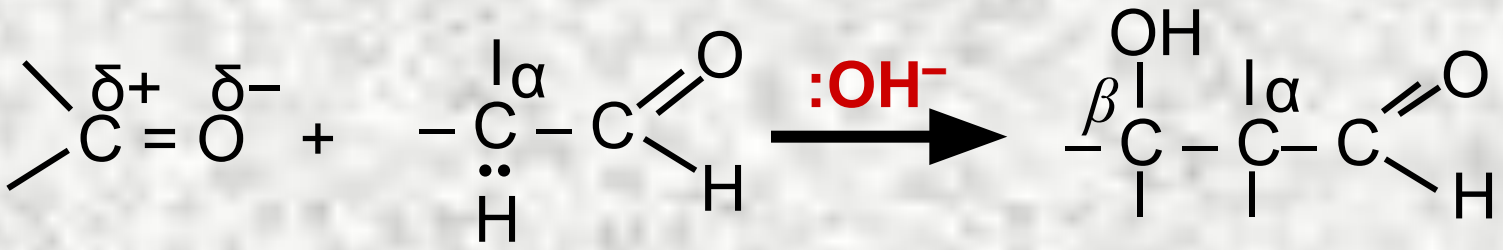
КОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С АНИЛИНОМ



Попробуйте написать самостоятельно!

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Альдегиды способны вступать в реакции конденсации между собой в присутствии оснований. Кетоны реагируют труднее:



карбонильный компонент **метиленовый компонент** **альдегидоспирт**

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

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

МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ

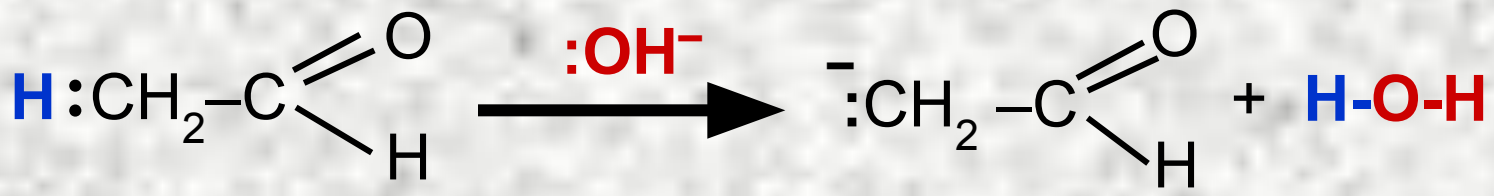
(на примере уксусного альдегида)

Реакция относится к типичным реакциям нуклеофильного присоединения:

Роль **:Nu** играет карбанион, образующийся при отщеплении **α-**водорода от молекулы альдегида:

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

<u>1-ая стадия:</u> образование карбаниона (нуклеофила):



карбанион (:Nu)

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

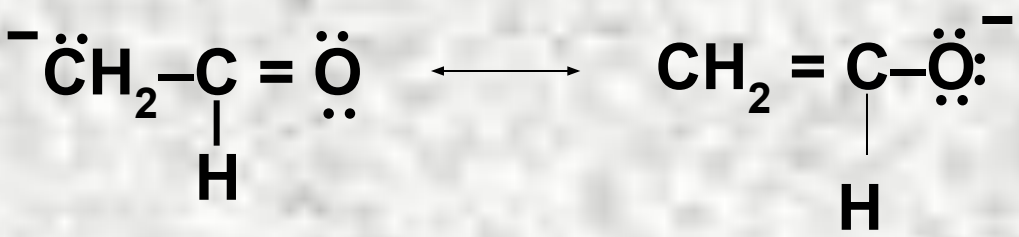
Известно, что кислотность вещества А – Н зависит от способности аниона $A:^-$ к делокализации заряда

$$AH \square A:^- + H^+$$

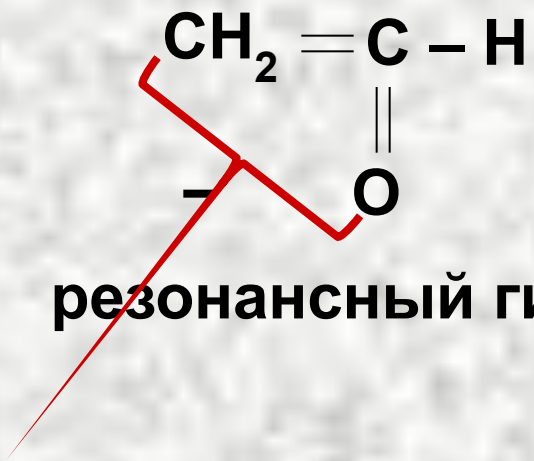
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Карбанион, образующийся после отщепления **α-водорода** (но не j- или δ-водорода) способен к делокализации заряда (резонансный эффект):



или

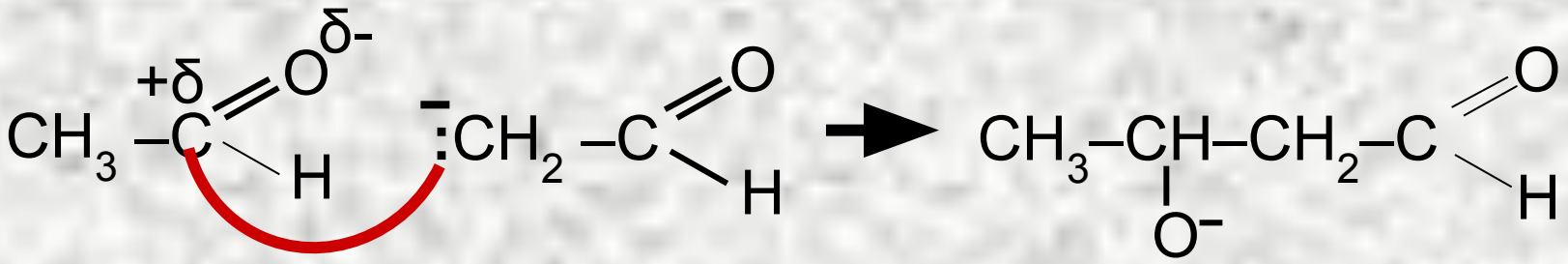


резонансный гибрид

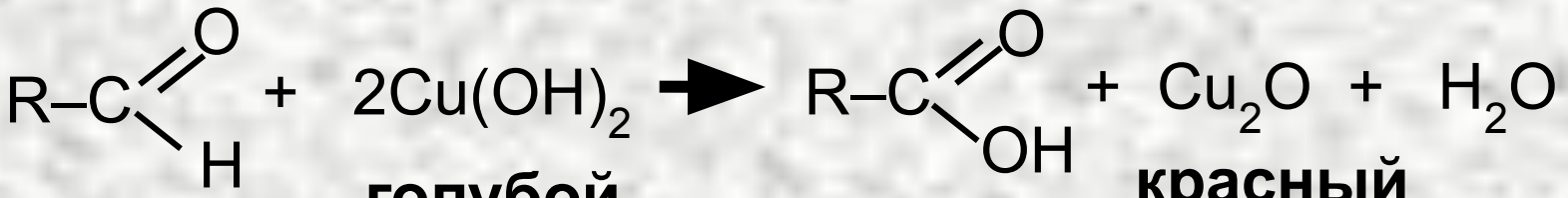
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

<u>2-ая стадия:</u> нуклеофильное присоединение:



карбонильный компонент **метиленовый компонент** **анион**

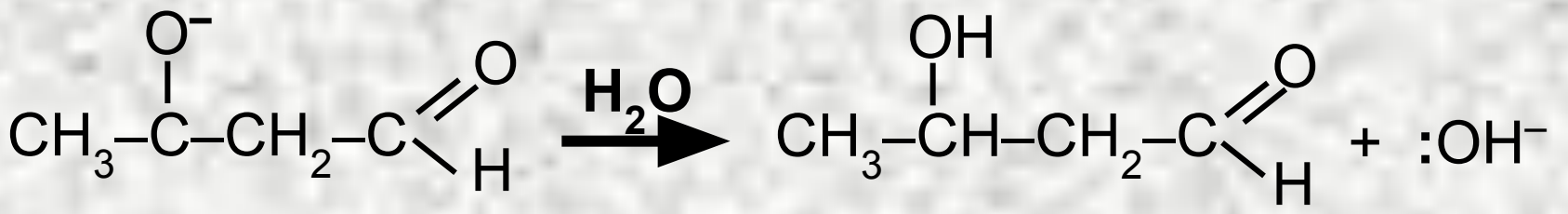


голубой цвет **красный осадок**

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

<u>3-я стадия</u>: нейтрализация заряда аниона за счёт присоединения протона (из воды):



альдоль
(3-гидроксибутаналь)

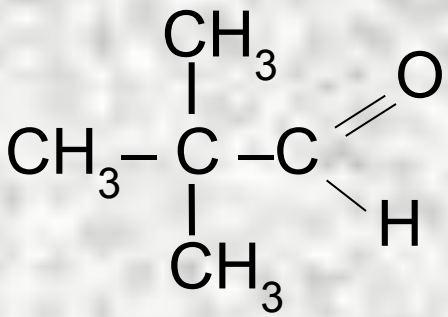
Продукт конденсации двух молекул уксусного альдегида называется альдолем (альдегидоспиртом).

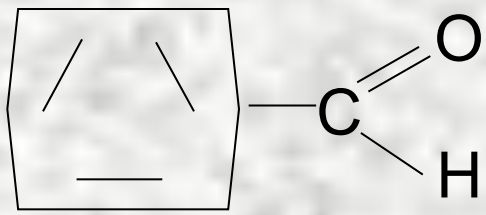
Поэтому реакция конденсации получила название альдольной конденсации.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

РЕАКЦИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Альдегиды не содержащие **α-водорода** к альдольной конденсации не способны:



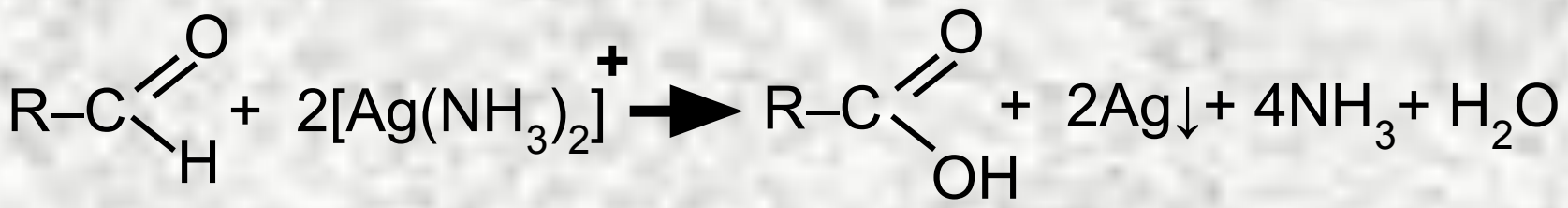


ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:

$[Ag(NH_3)_2]OH$ и $Cu(OH)_2$

РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА



альдегид **кислота**

ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Кетоны этих реакций не дают. Они устойчивы к слабым окислителям и к кислороду воздуха. Сильные окислители (**$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$**) 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:

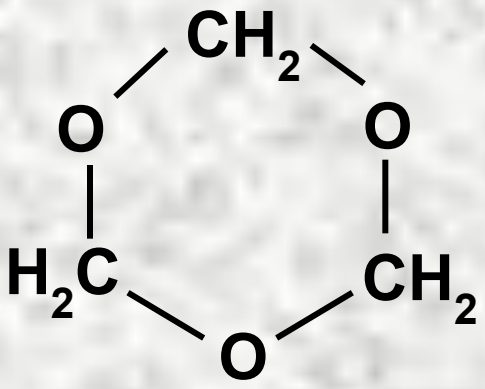
$$nCH_2 = O + H_2O \rightarrow H(-C-OCH_2-)_nOH$$

формальдегид параформальдегид

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Параформальдегид – белый осадок, выделяющийся при стоянии водородного раствора формальдегида. При нагревании (150°) параформа выделяется формальдегид:

$$3CH_2{=}O + \underset{\text{разб.}}{H^+} \xrightarrow{t^0}$$



1,3,5 - триоксан

Уксусный альдегид под влиянием кислот (**H_2SO_4, HCl**) образует жидкий тример – паральдегид и твёрдый тетрамер – метальдегид («сухой спирт»). Паральдегид применяют как успокаивающее средство и снотворное.