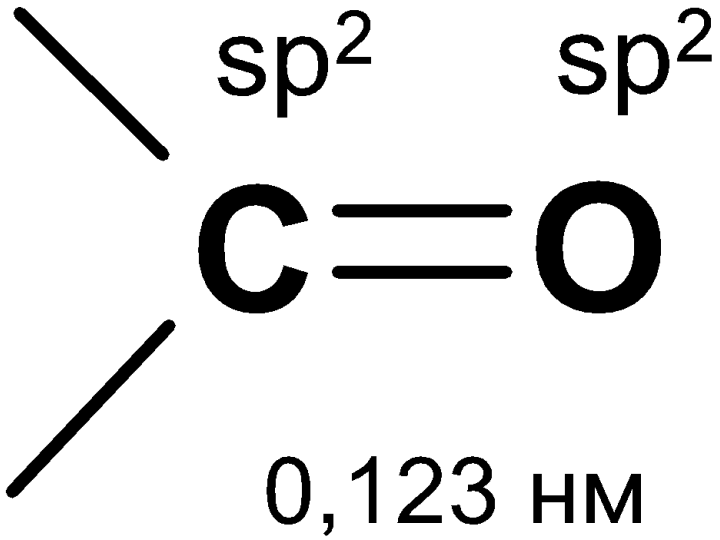
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Лекция 9

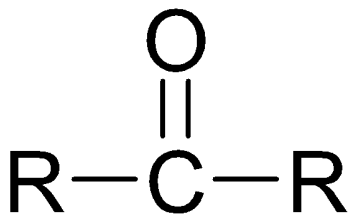
1. Карбонильные соединения
2. Альдегиды и кетоны



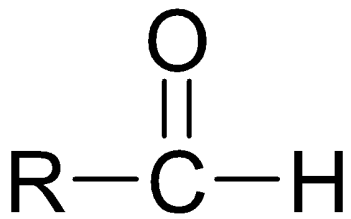
карбонильная группа

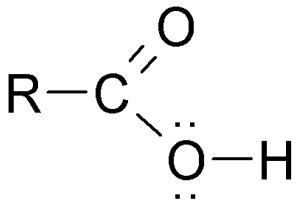
оксогруппа

кетогруппа

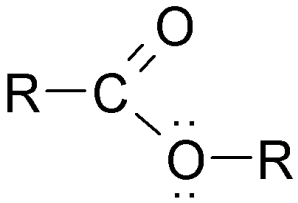


кетоны
альдегиды

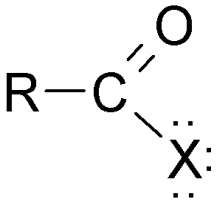




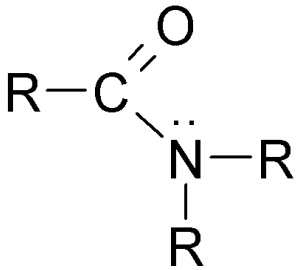
карбоновая кислота



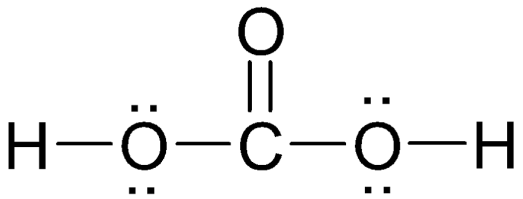
сложный эфир



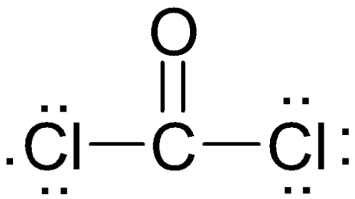
ацилгалогенид



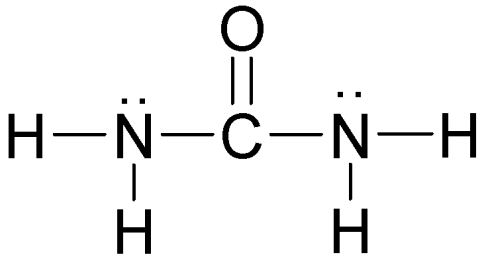
амид



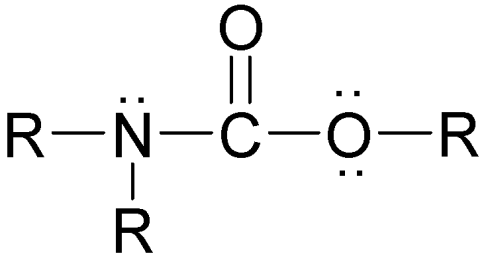
угольная кислота



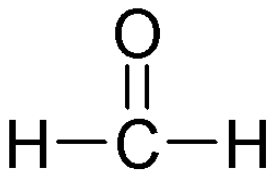
фосген

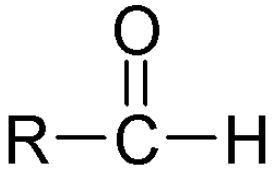


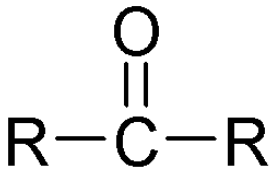
мочевина
уретан

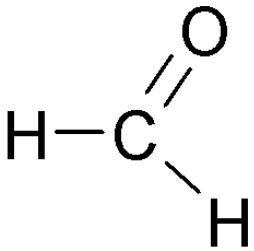


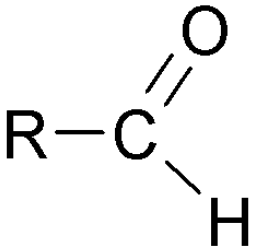
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

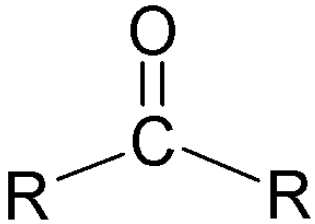






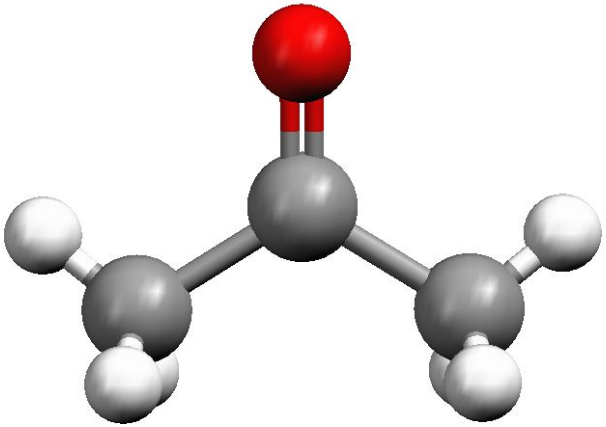


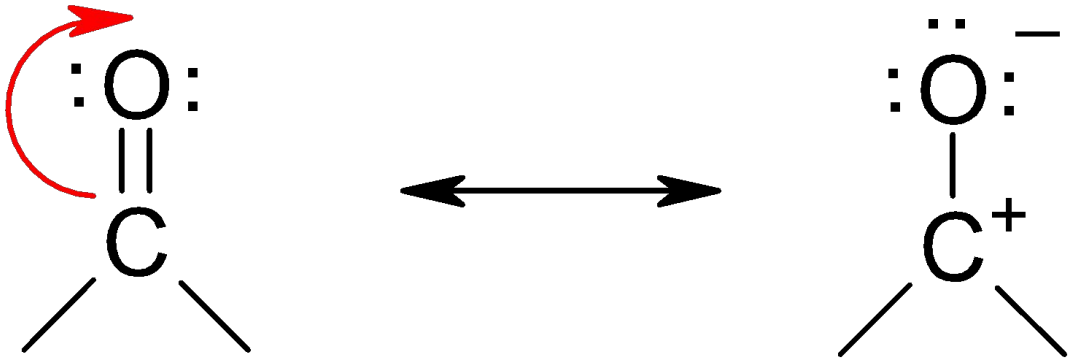




формальдегид *альдегиды* *кетоны*

1. Строение

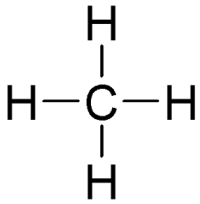




2. Номенклатура

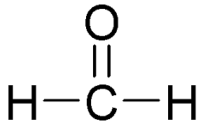
Слово “альдегид” восходит к латинскому *Alcohol dehydrogenatus*

Слово “кетон” происходит от латинского слова Acetum – уксус.



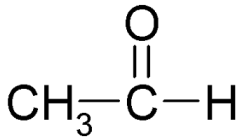
метан

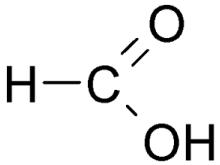
этан<u>аль</u>



метан<u>аль</u>

этан





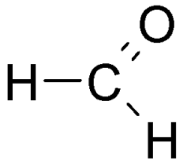
муравьиная

уксусный

кислота

альдегид

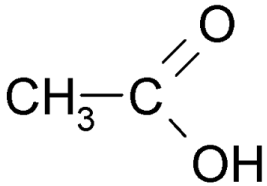
(ацетальдегид)



муравьиный

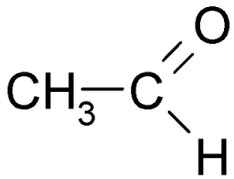
альдегид

(формальдегид)



уксусная

кислота

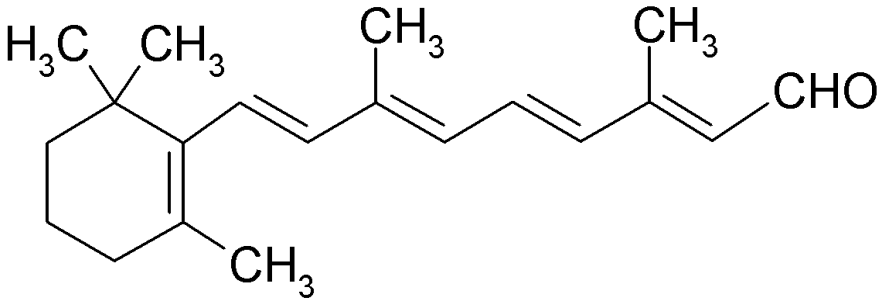


$H_2C{=}CH{-}CHO$

акролеин

$CCl_3{-}CHO$

хлораль



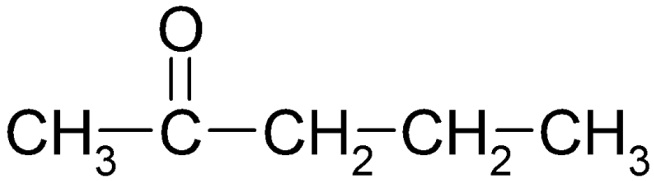
ретиналь

Формула	Название по ИЮПАК	Название по рациональной номенклатуре
$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3$	**пропанон**	**диметилкетон**
$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	**бутанон**	**метилэтилкетон**
$CH_3-CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$	**пентанон-3**	**диэтилкетон**
$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$	**пентанон-2**	**метилэтилкетон**
$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH=CH_2$	**пропенон**	**метилвинилкетон**

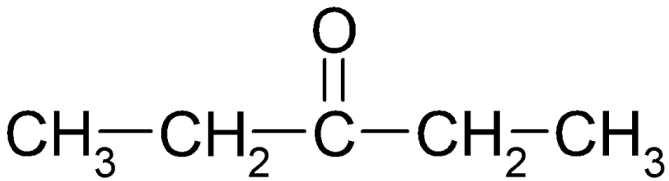
3. Изомерия

3.1. Структурная изомерия

3.1.1. Изомерия положения оксогруппы (только для кетонов)

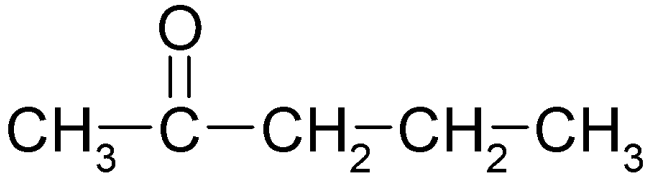


пентанон-2

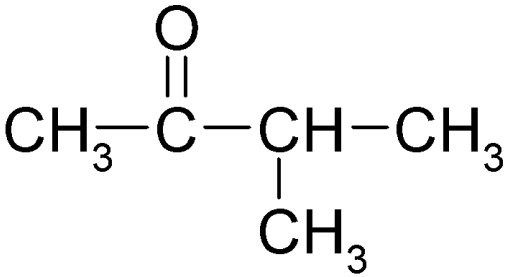


пентанон-3

2. Изомерия углеродного скелета

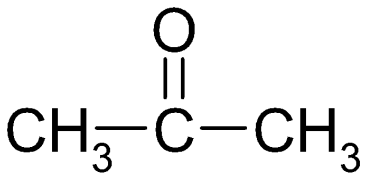


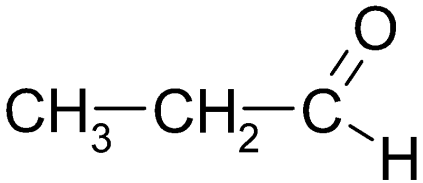
пентанон-2



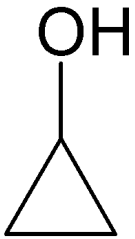
3-метилбутанон-2

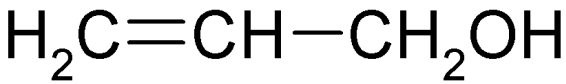
3.1.3. Межклассовая изомерия

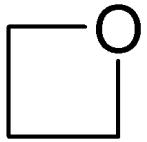




ацетон
пропаналь







циклопропанол
оксетан

пропенол

4. Физические и биологические свойства

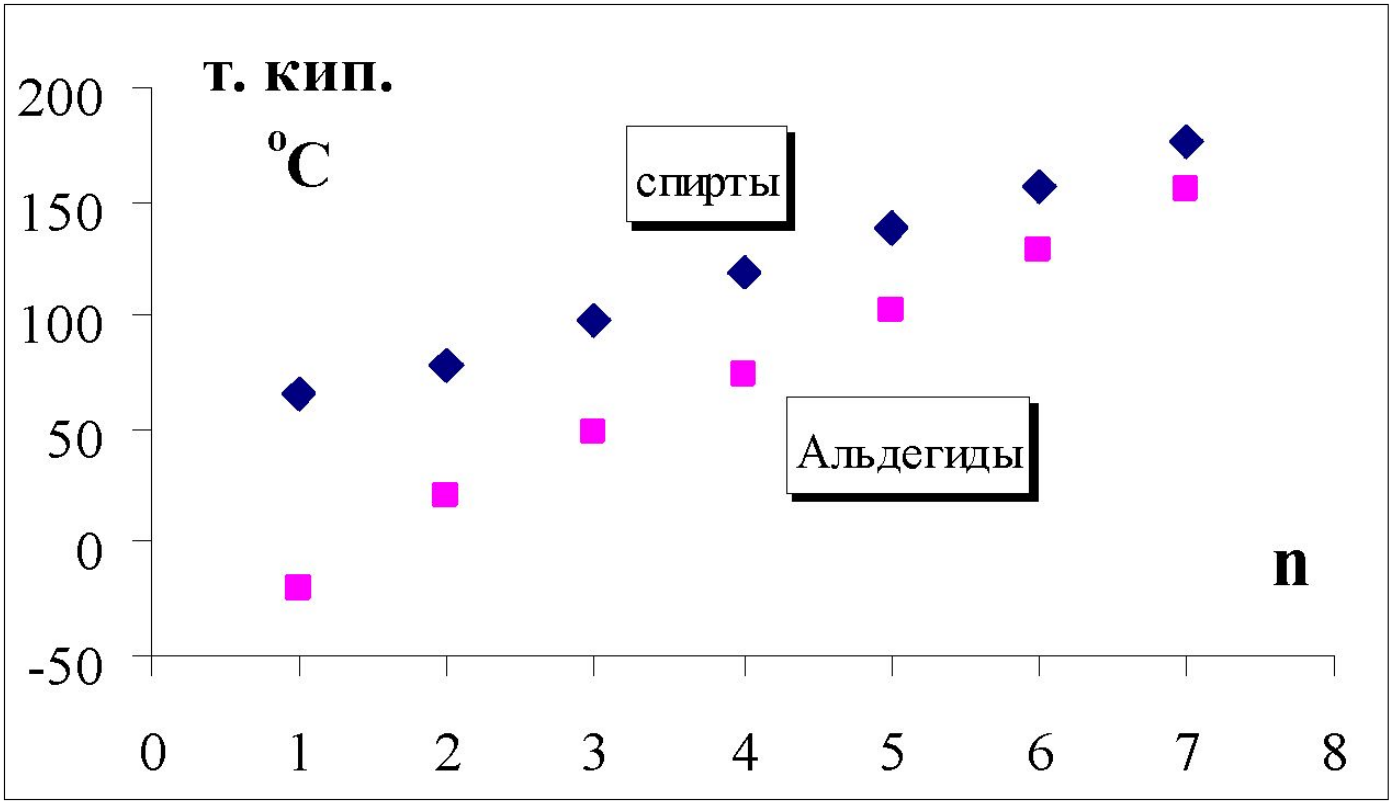


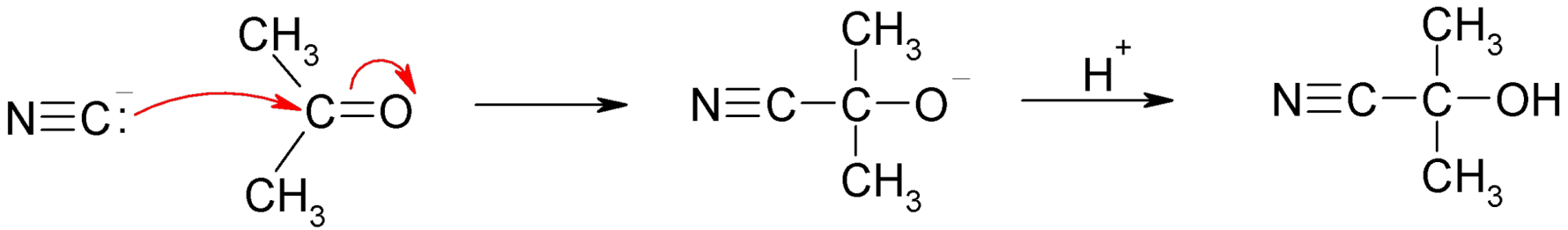
Рис. 2. Температуры кипения альдегидов и спиртов.
n –число атомов углерода.

- Низшие кетоны и альдегиды смешиваются и с водой, и с органическими гидрофобными растворителями.
- С увеличением углеводородной цепи растворимость в воде уменьшается.
- Ацетон широко используется как растворитель, например, в производстве лаков, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ. Используется в быту как растворитель, например для лака для ногтей.

- Формальдегид (метаналь) является газом с резким неприятным запахом.
- Резкий запах ацетальдегида (этаналя) напоминает запах яблок.
- По мере удлинения цепи запах альдегидов всё более напоминает запах цветов и фруктов, октаналь, нонаналь и деканаль используются в парфюмерии и их запах напоминает запах цветов и фруктов.
- Низшие кетоны являются подвижными жидкостями с освежающим запахом. Некоторые кетоны обладают крайне неприятным запахом, другие, наоборот приятным
- 4-гептанон пахнет ананасом и земляникой.

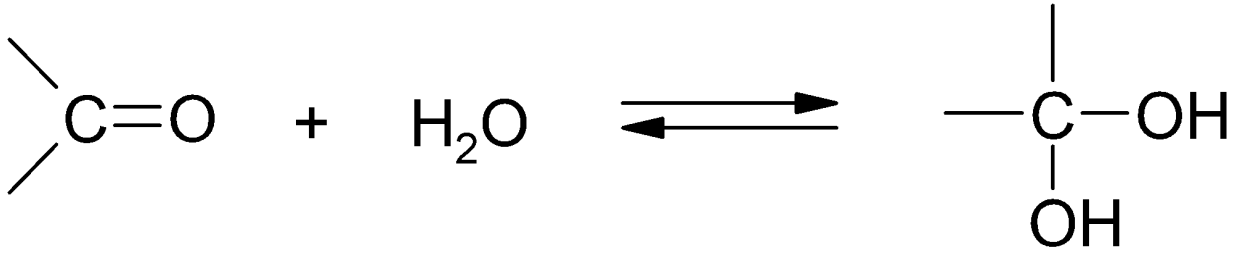
- Формальдегид (метаналь) является довольно ядовитым соединением (ПДК 0,05 мг/м^3).
- **Формалин** – раствор, содержащий 40% формальдегида, 8% метанола, 52 % воды.
- Используется для бальзамирования и консервации биологических объектов и для дубления кож.

- **5. Химические свойства**
- **5.1. Реакции нуклеофильного присоединения A_N**

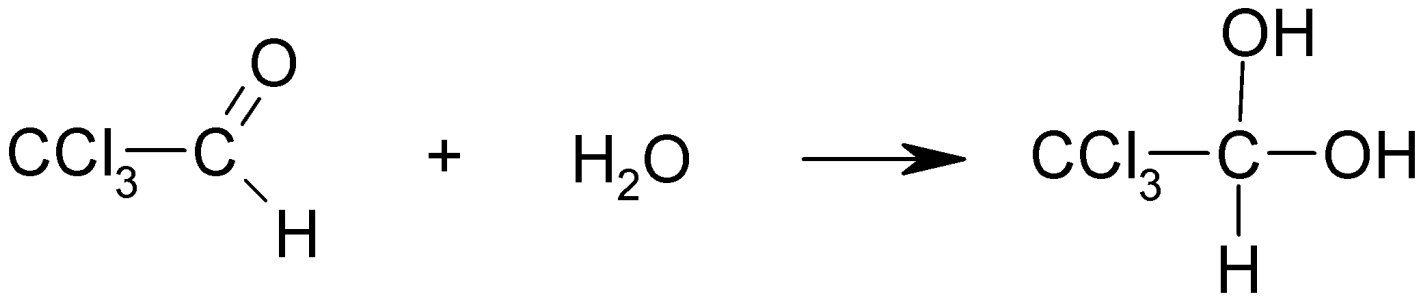


цианид-ион ацетона *ацетон* *циангидрин*

5.1.1. Присоединение воды к альдегидам и кетонам



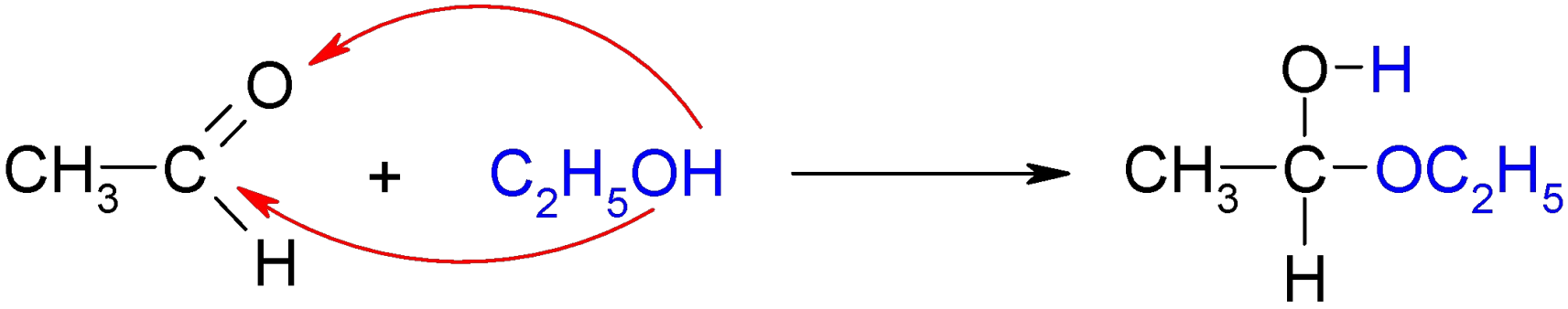
Гем-диолы, как правило, неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в соответствующие карбонильные соединения – альдегиды и кетоны (правило Эрленмейера, 1864).



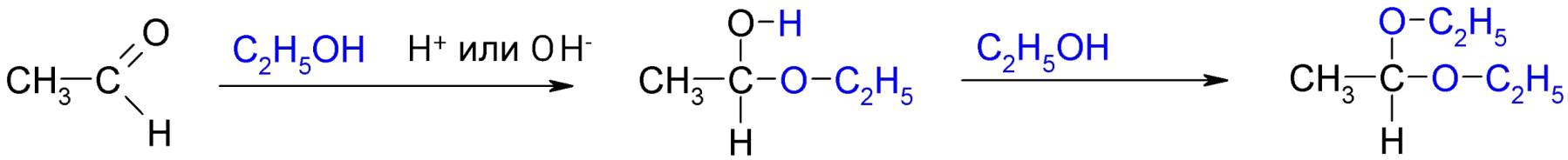
трихлорэтаналь (хлораль)

хлоральгидрат

5.1.2. Присоединение спиртов к альдегидам и кетонам

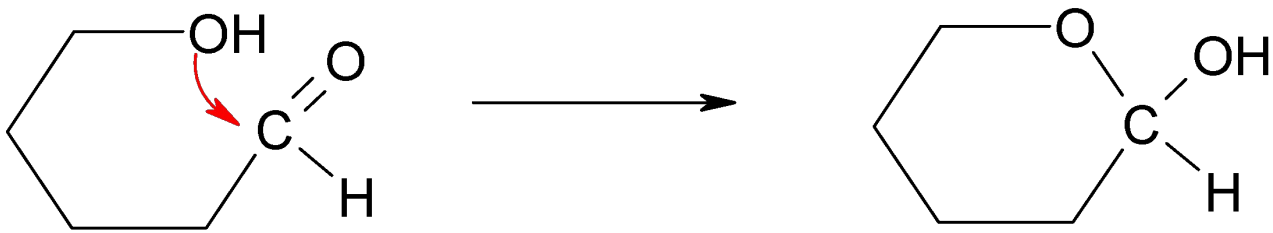


альдегид *спирт* *полуацеталь*

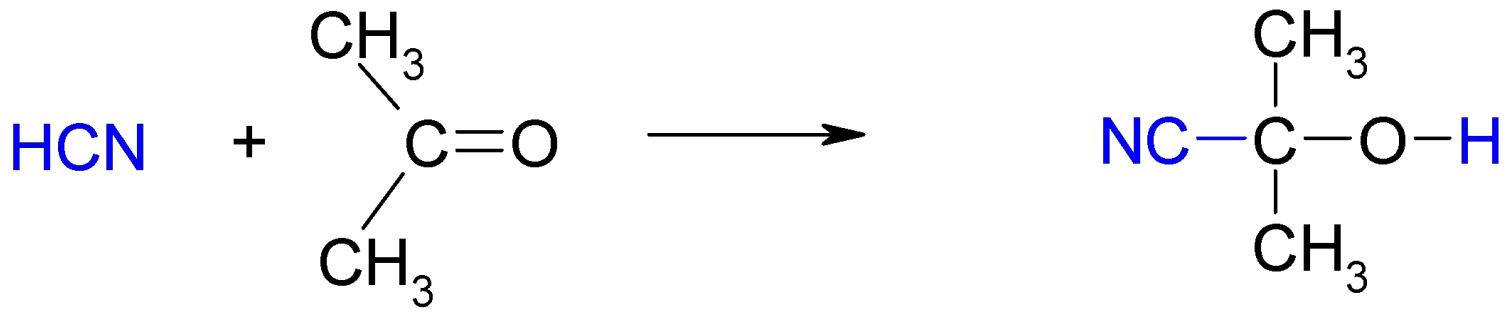


альдегид
ацеталь

полуацеталь



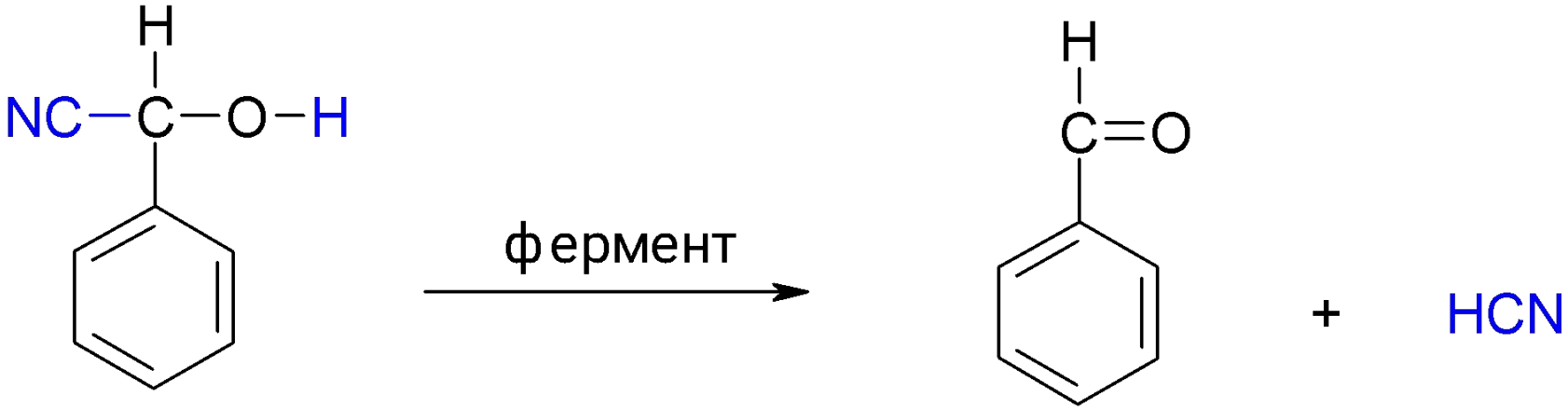
5.1.3. Присоединение синильной кислоты HCN



Циангидрины содержатся плодах растений сем. Розоцветных.

Prunus dulcis var. *amara* — Миндаль горький содержит много **амигдалина**

Prunus dulcis var. *dulcis* — Миндаль сладкий



Многоножка

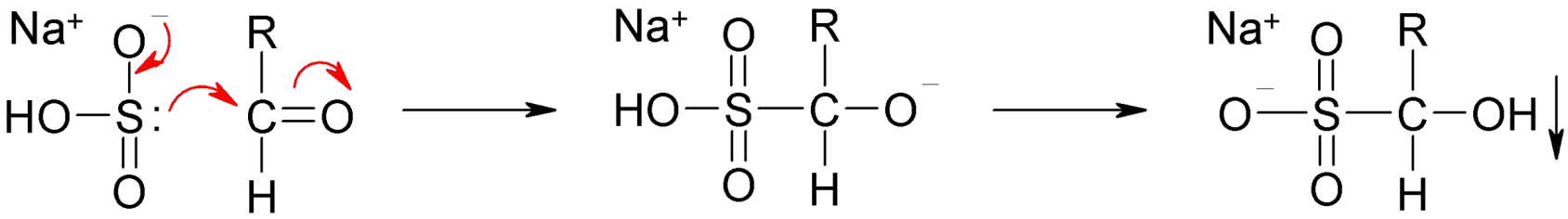
Apheloria corrugata

при нападении муравьёв

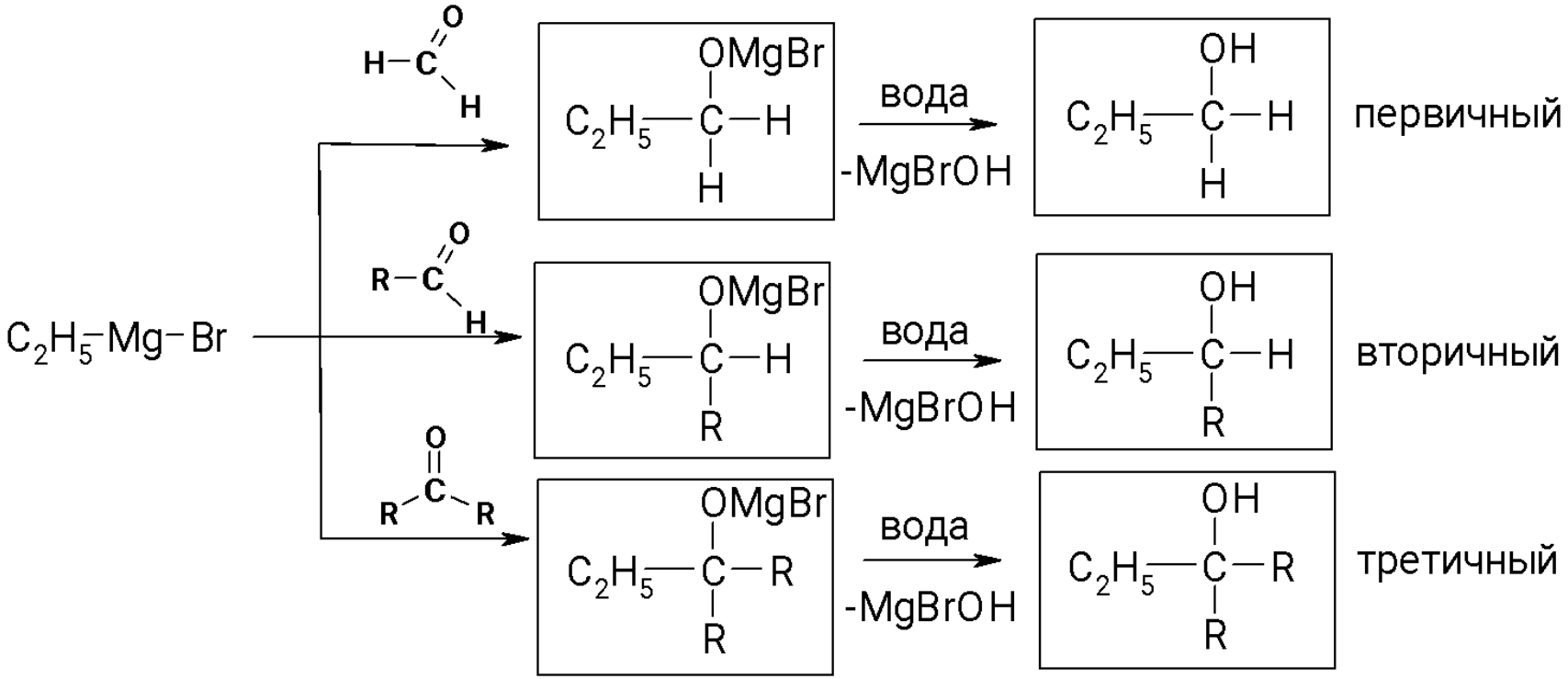
выделяет пары очень ядовитой

синильной кислоты

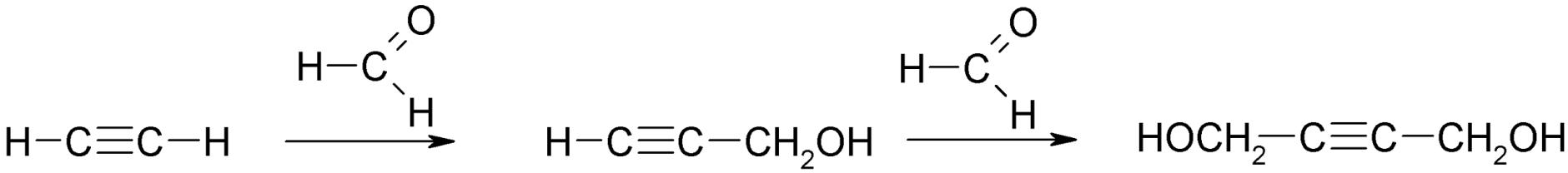
5.1.3. Присоединение бисульфита натрия ($NaHSO_3$)



5.1.4. Присоединение металлоорганических соединений



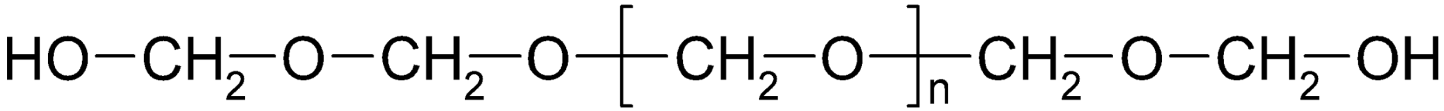
5.1.5. Присоединение терминальных алкинов к альдегидам и кетонам (реакция Фаворского)



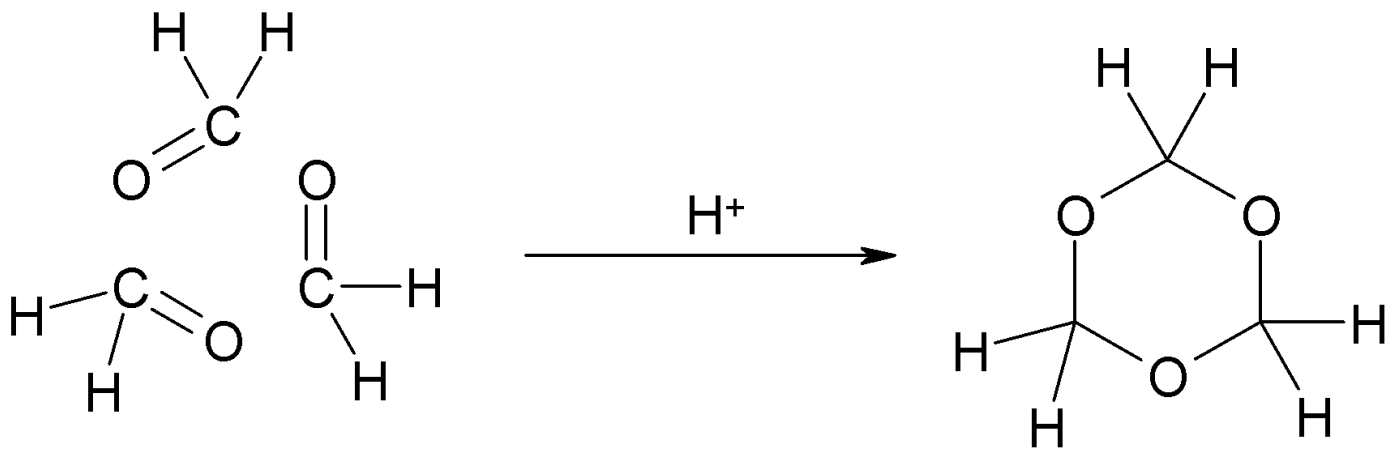
ацетилен
бутиндиол

пропинол

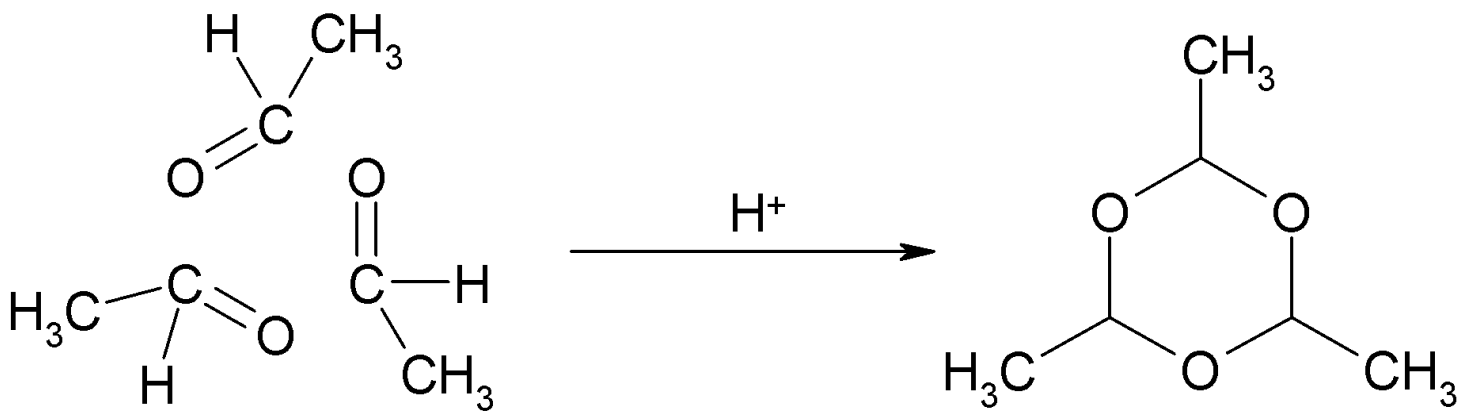
5.1.6. Полимеризация альдегидов



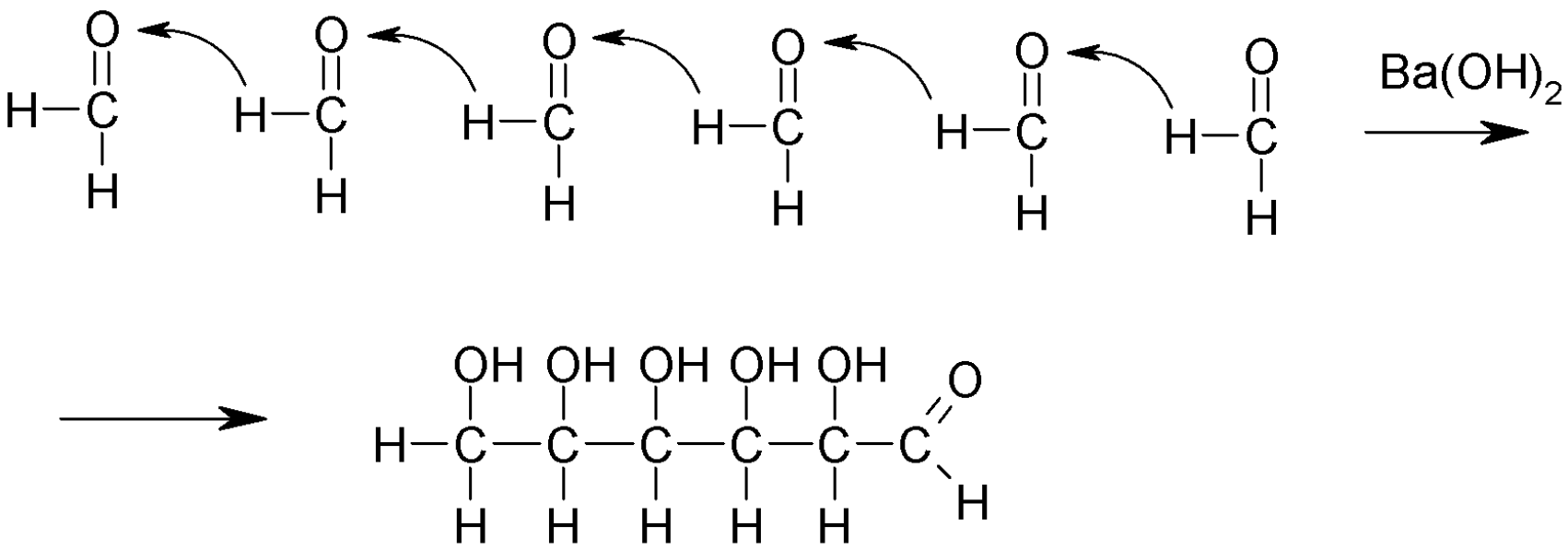
Параформальдегид - продукт полимеризации формальдегида



1,3,5-
триоксан

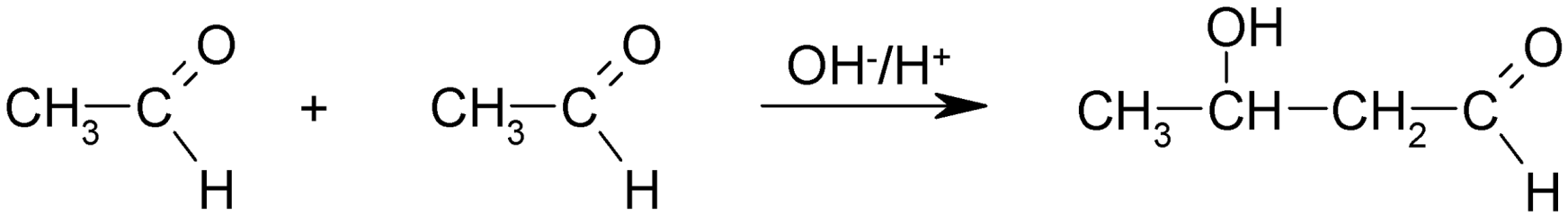


паральдегид



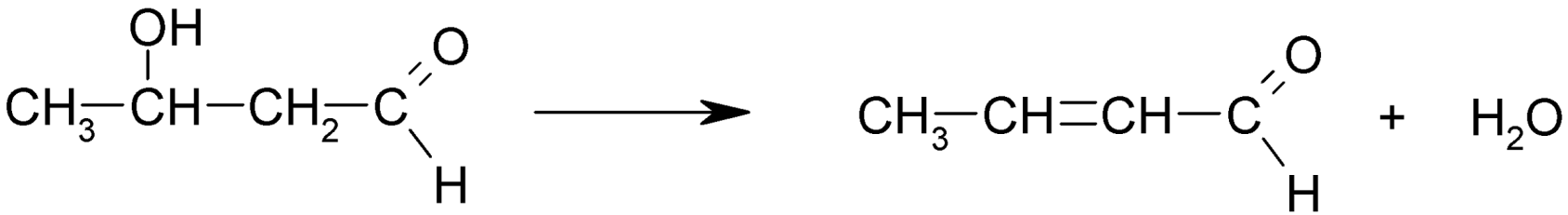
Это реакция, осуществлённая А.М. Бутлеровым в 1861 году, является первым примером синтеза углеводов из более простых веществ.

5.1.7. Альдольная конденсация



ацетальдегид (альдоль)

3-гидроксибутаналь

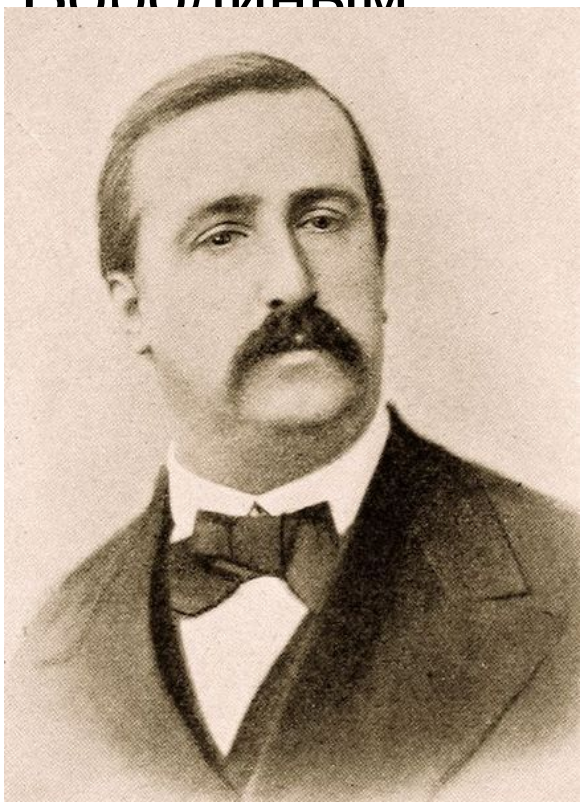


альдоль

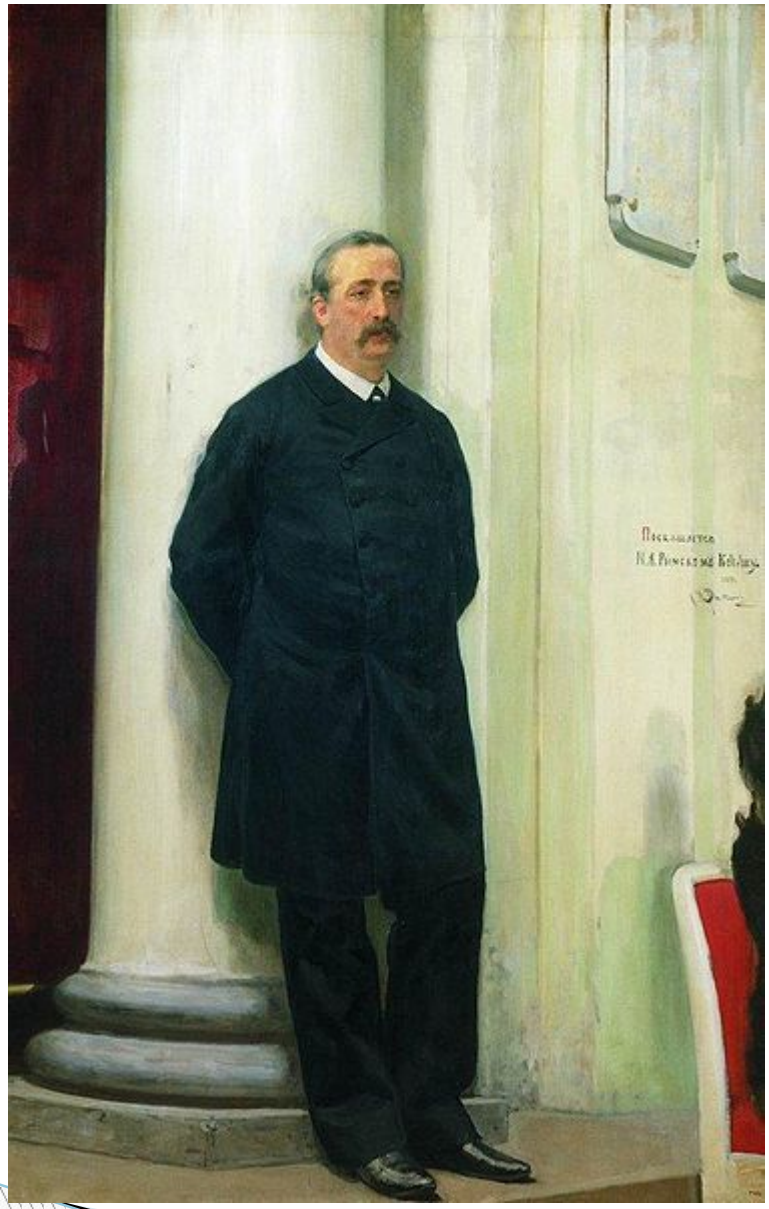
кротоновый альдегид

- Альдольная конденсация была открыта практически одновременно в 1872 году французским химиком Ш.А. Вюрцем и русским ором А.П. Бородиным

Шарль-Адольф Вюртц
(1817 – 1884)



Александр Порфирьевич Бородин
(1833 —1887)

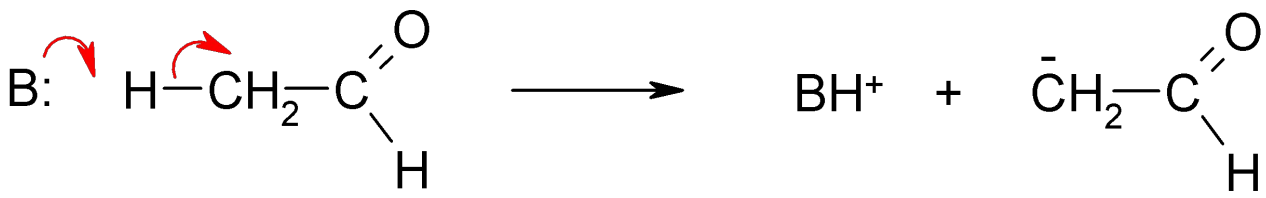


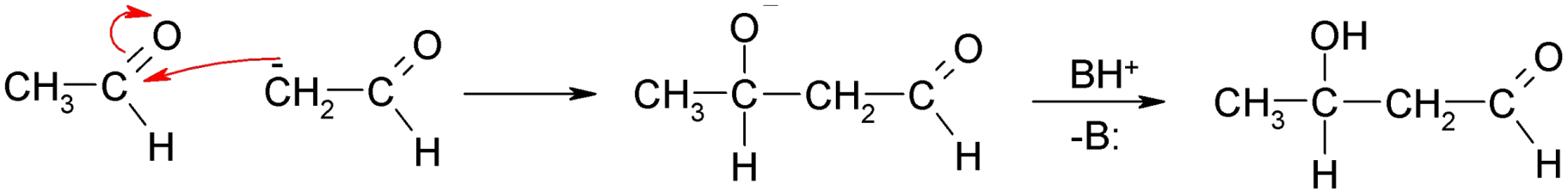
А. П. Бородин. Портрет работы Ильи Репина (1888)

1. А. П. Бородин открыл реакцию Бородина — Хунсдикера,
2. Впервые получил фторорганическое соединение — фтористый бензоил.
3. Открыл альдольную конденсациию.

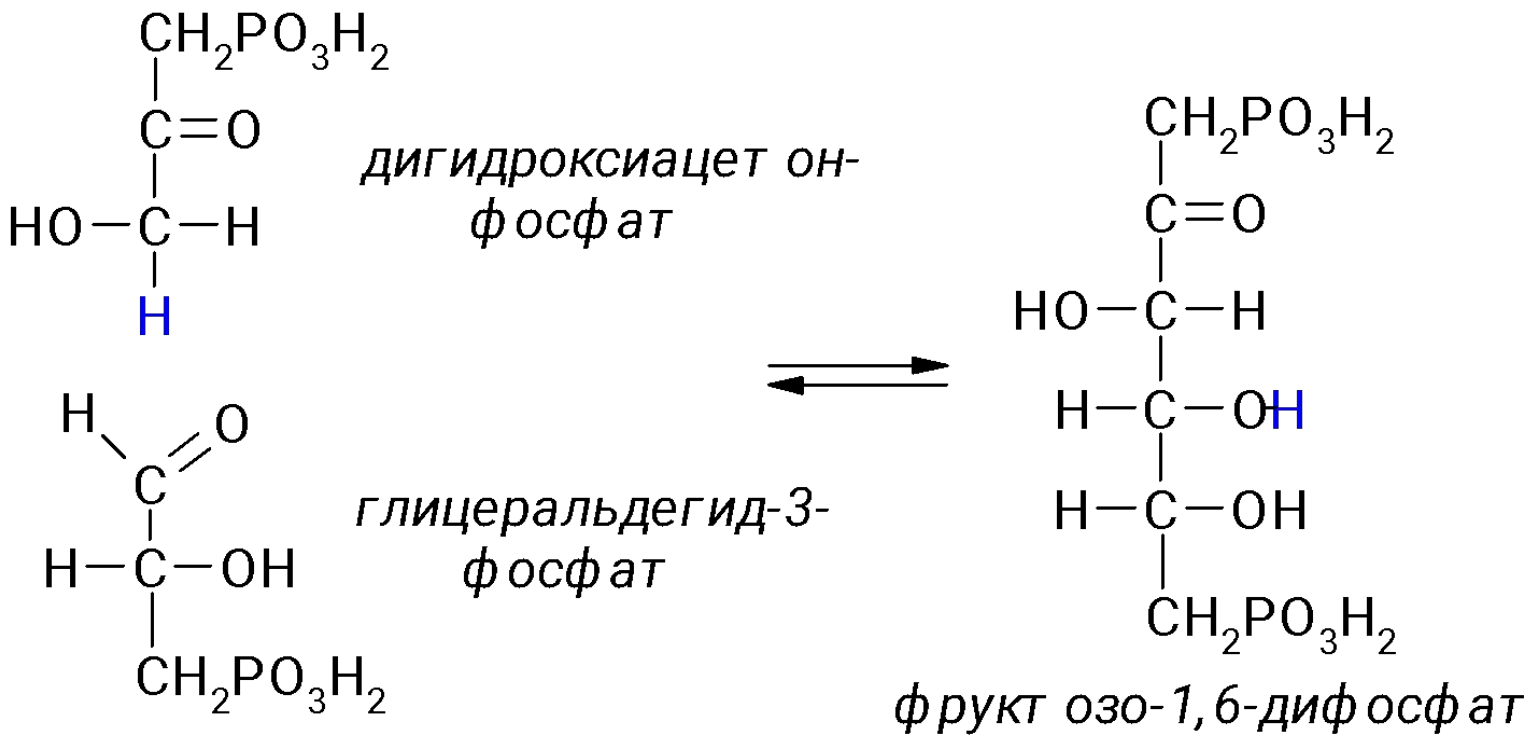
1. А. П. Бородин считается также одним из основателей классических жанров симфонии и квартета в России.
2. 4 оперы. Самая известная - “Князь Игорь”
3. 3 симфонии. Самая известная - Симфония № 2, h-moll «Богатырская»
4. Камерно-инструментальные ансамбли, произведения для фортепиано, романсы и т.д. Самый известный струнный квартет – квартет № 2.

Механизм альдольной конденсации



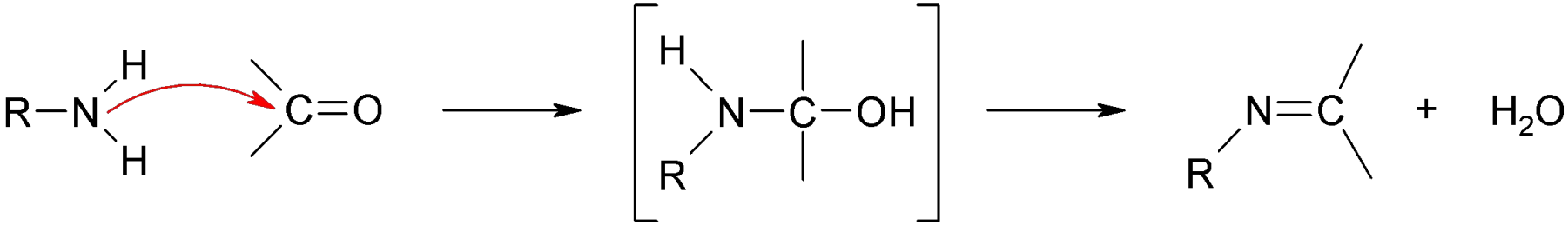


- Альдольная конденсация и ретроальдольная кондерсация идут in vivo, например в гликолизе



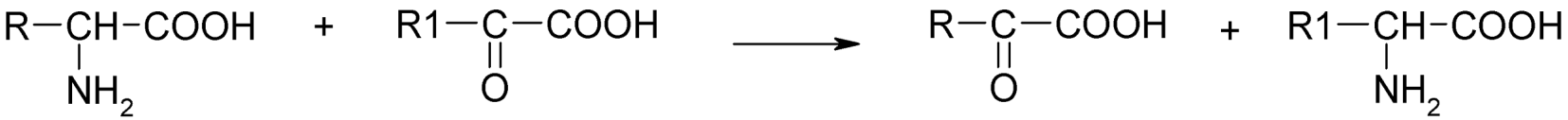
5.1.7. Присоединение аммиака и аминов

присоединение *элиминирование*

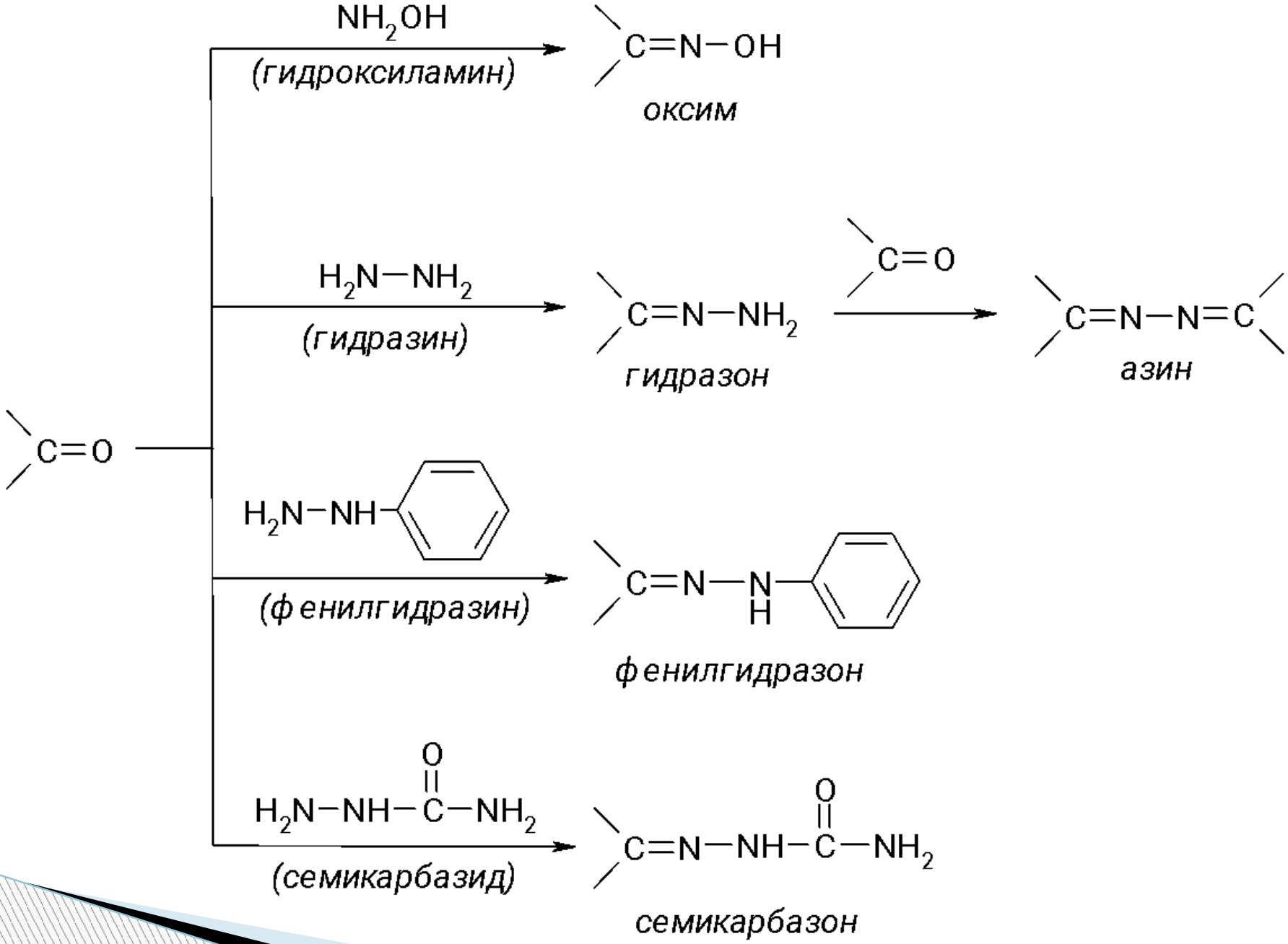


амин *альдегид (кетон)* *альдимин (кетимин)*

основание Шиффа

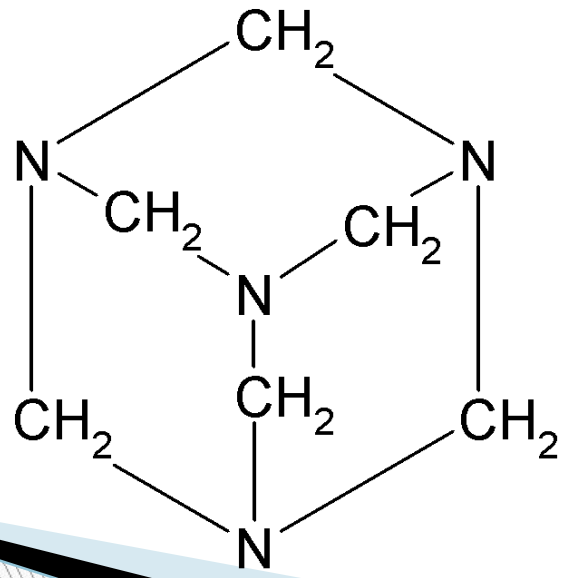


Переаминирование аминокислот in vivo катализируется трансаминазами и Идёт через образование оснований Шиффа

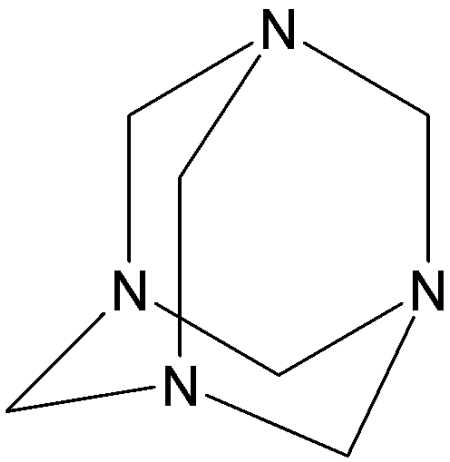

NH2OH
(гидроксиламин)
C=N−OH
оксим
H2N−NH2
(гидразин)
C=N−NH2
гидразон
C=O
C=N−N=C
азин
C=O
H2N−NH
(фенилгидразин)
C=N−N
H
фенилгидразон
O
H2N−NH−C−NH2
(семикарбазид)
O
C=N−NH−C−NH2
семикарбазон

- Циклогексанонoксим получают в больших количествах для синтеза ε-капролактама, который используют для производства капрона.
- Образование гидразонов используется в восстановлении кетонов по Кижнеру.
- Образование семигидразонов используется для идентификации и выделения в чистом виде альдегидов и кетонов.

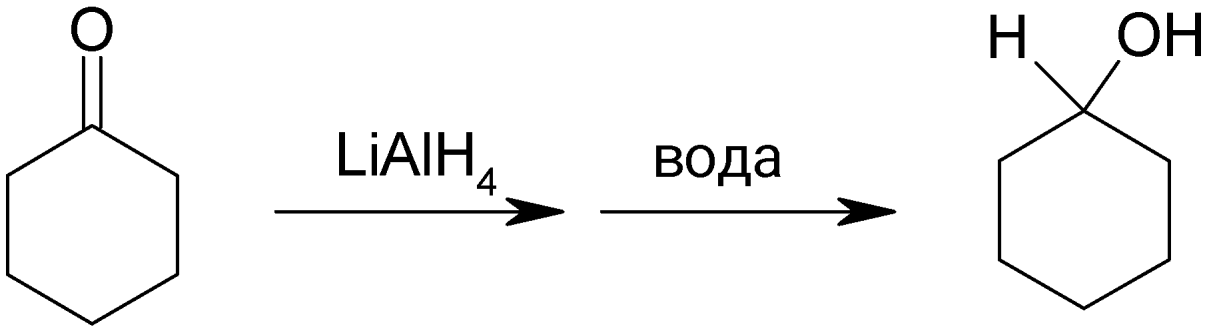
- Продукты присоединения аммиака – альдегид-аммиаки неустойчивы и полимеризуются.
- При взаимодействии аммиака и формальдегида образуется интересное каркасное соединение – уротропин (гексаметилентетрамин, 1,3,5,7-тетраазаадамантан) (Бутлеров):



или



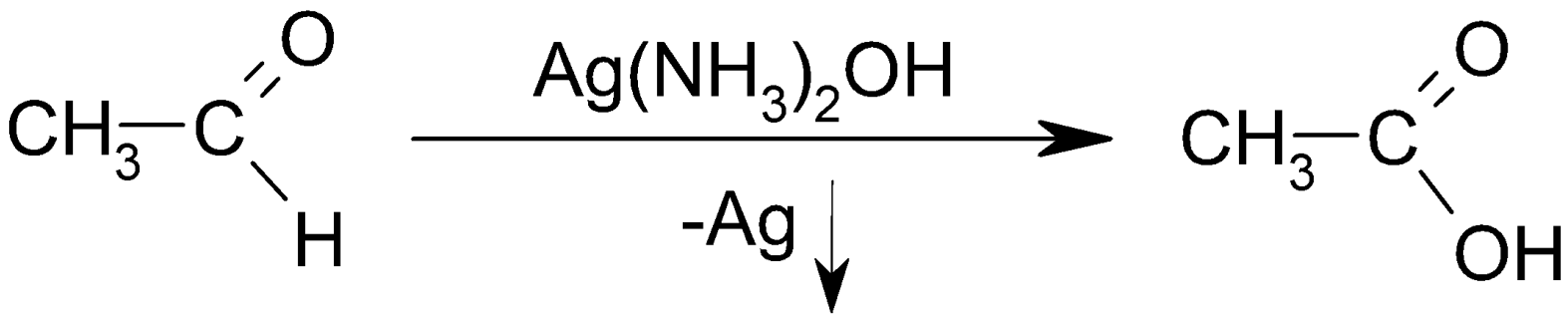
5.1.8. Присоединение гидрид-иона (H^-).



циклогексанон *циклогексанол*

5.2. Окислительно-восстановительные реакции

5.2.1. Окисление альдегидов и кетонов

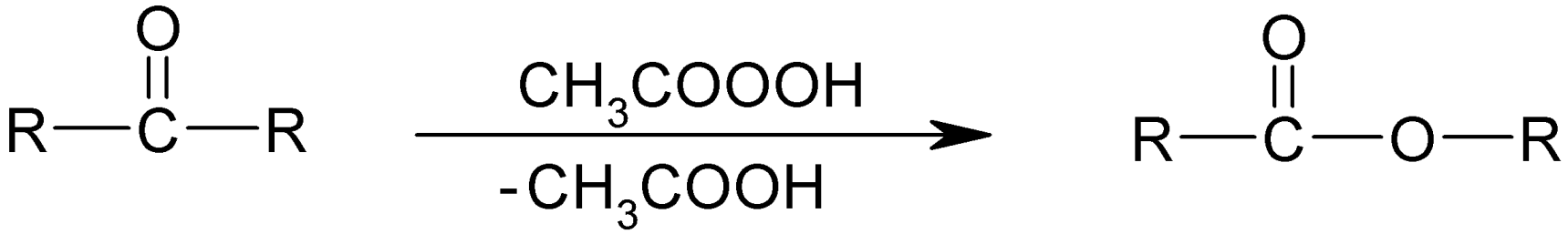


ацетальдегид *уксусная кислота*

Другие окислители также могут окислять альдегиды до кислот, например, $KMnO_4$, CrO_3/H_2SO_4 и др.

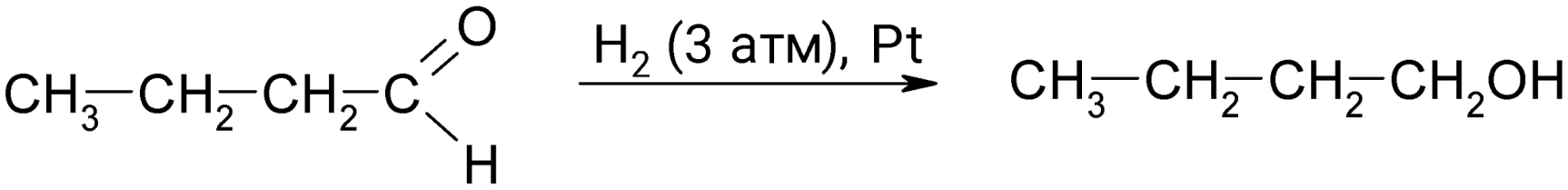
- Кетоны требуют гораздо более жёстких условий. При окислении кетонов происходит разрыв связи С-С.

Реакция Байера-Виллигера, 1899 :

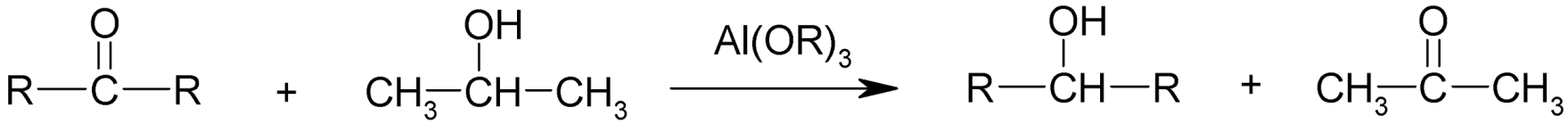


кетон *сложный эфир*

5.2.2. Восстановление альдегидов и кетонов



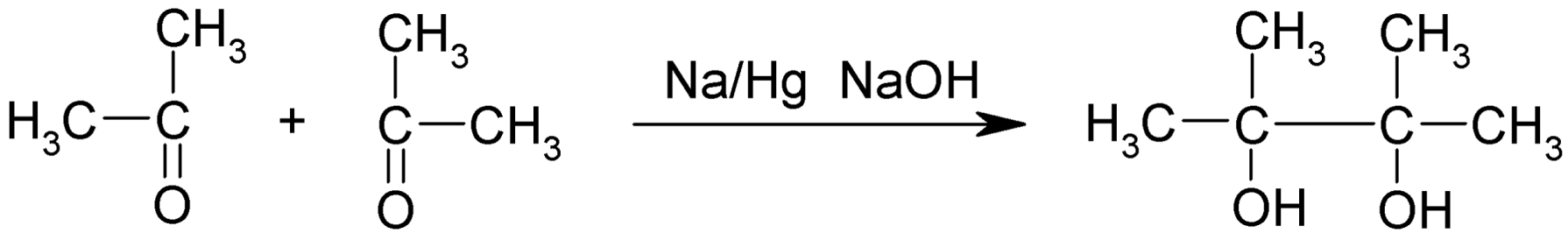
Реакция Меервейна-Понндорфа-Верлея :

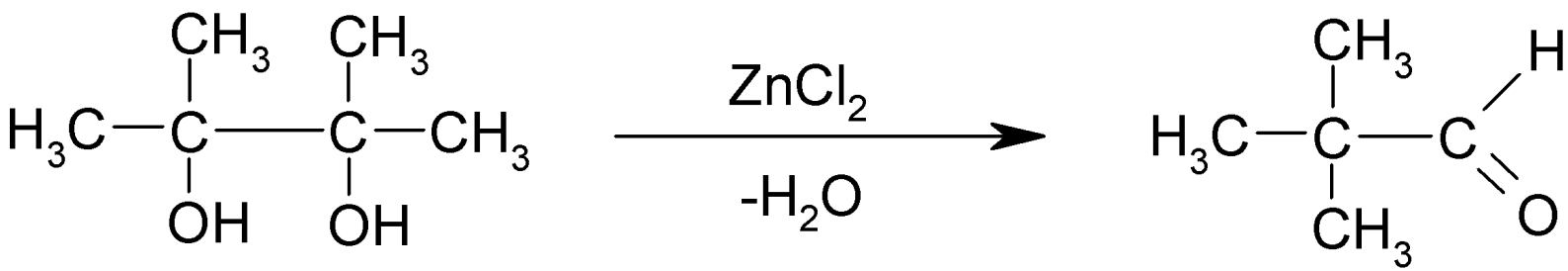


кетон
ацетон

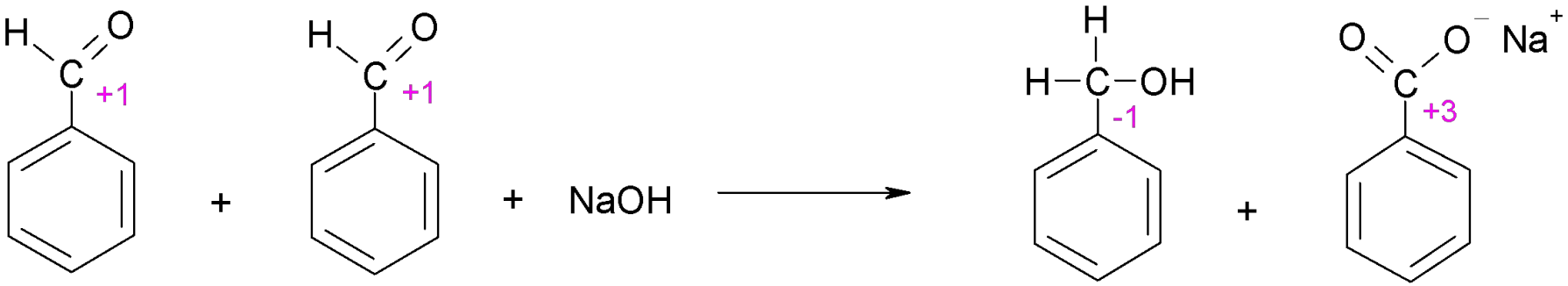
изопропанол

спирт


CH3
H3C—C
O
+
CH3
C—CH3
O
Na/Hg NaOH
CH3 CH3
H3C—C—C—CH3
OH OH


CH3 CH3
H3C—C—C—CH3
OH OH
ZnCl2
-H2O
CH3 H
H3C—C—C
CH3 O

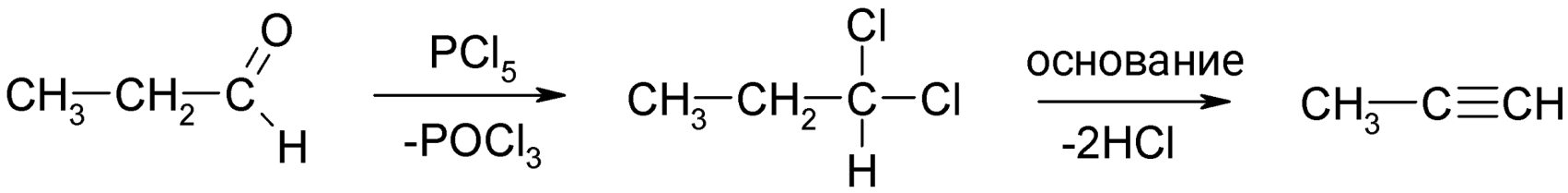
5.2.3. Диспропорционирование альдегидов – реакция Канниццаро



бензальдегид *бензоат натрия* *бензиловый спирт*

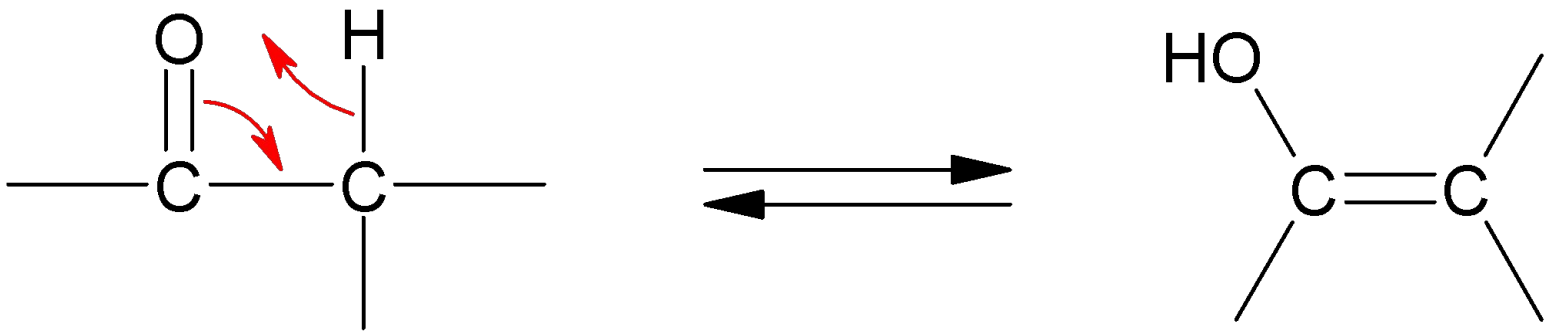
Реакция Тищенко:

5.3. Замещение атома кислорода на атомы галогенов.



пропаналь *1,1-дихлорпропан*
пропин

5.4. Енолизация карбонильных соединений и галоформная реакция



кето-форма форма

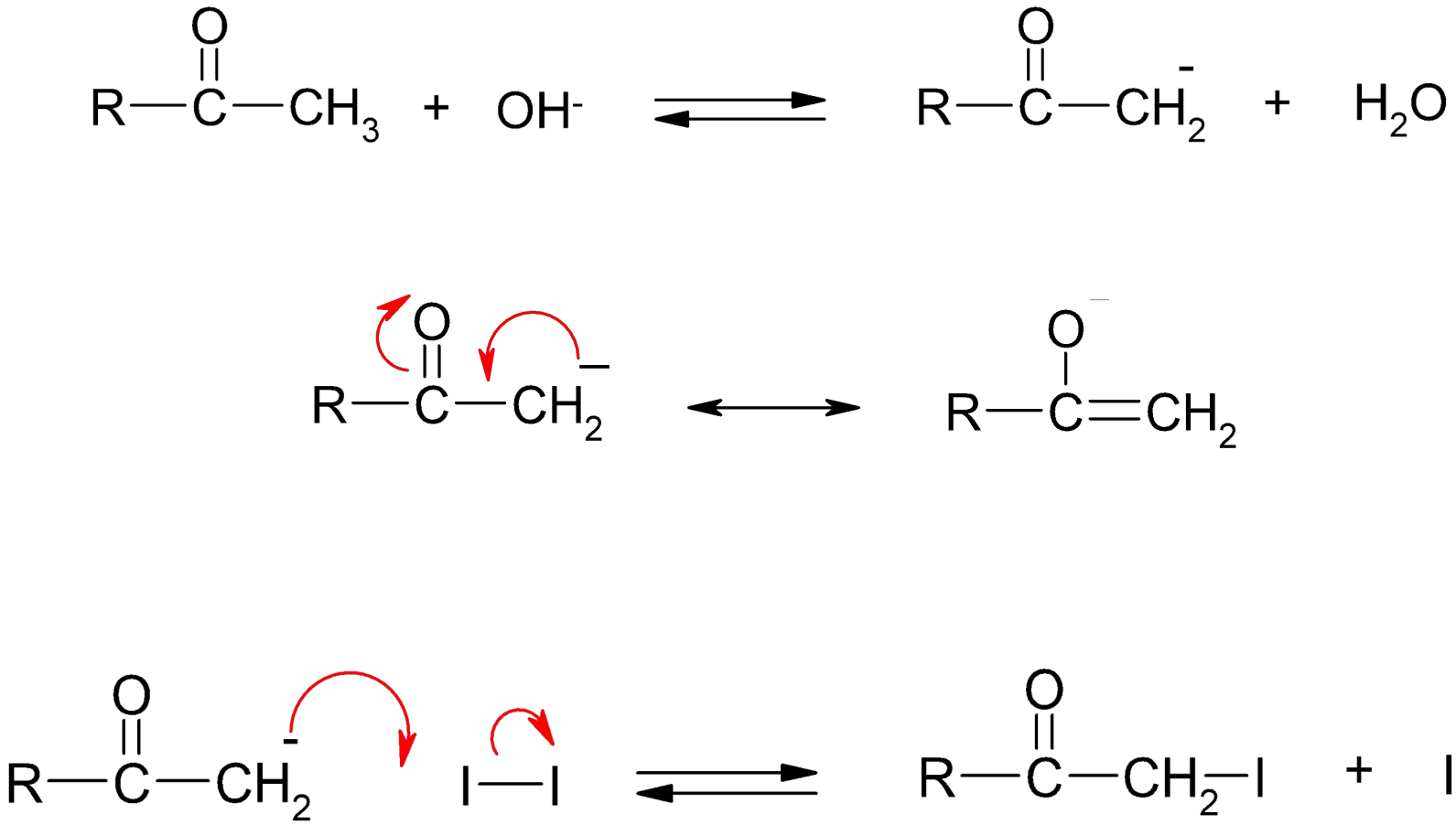
енольная

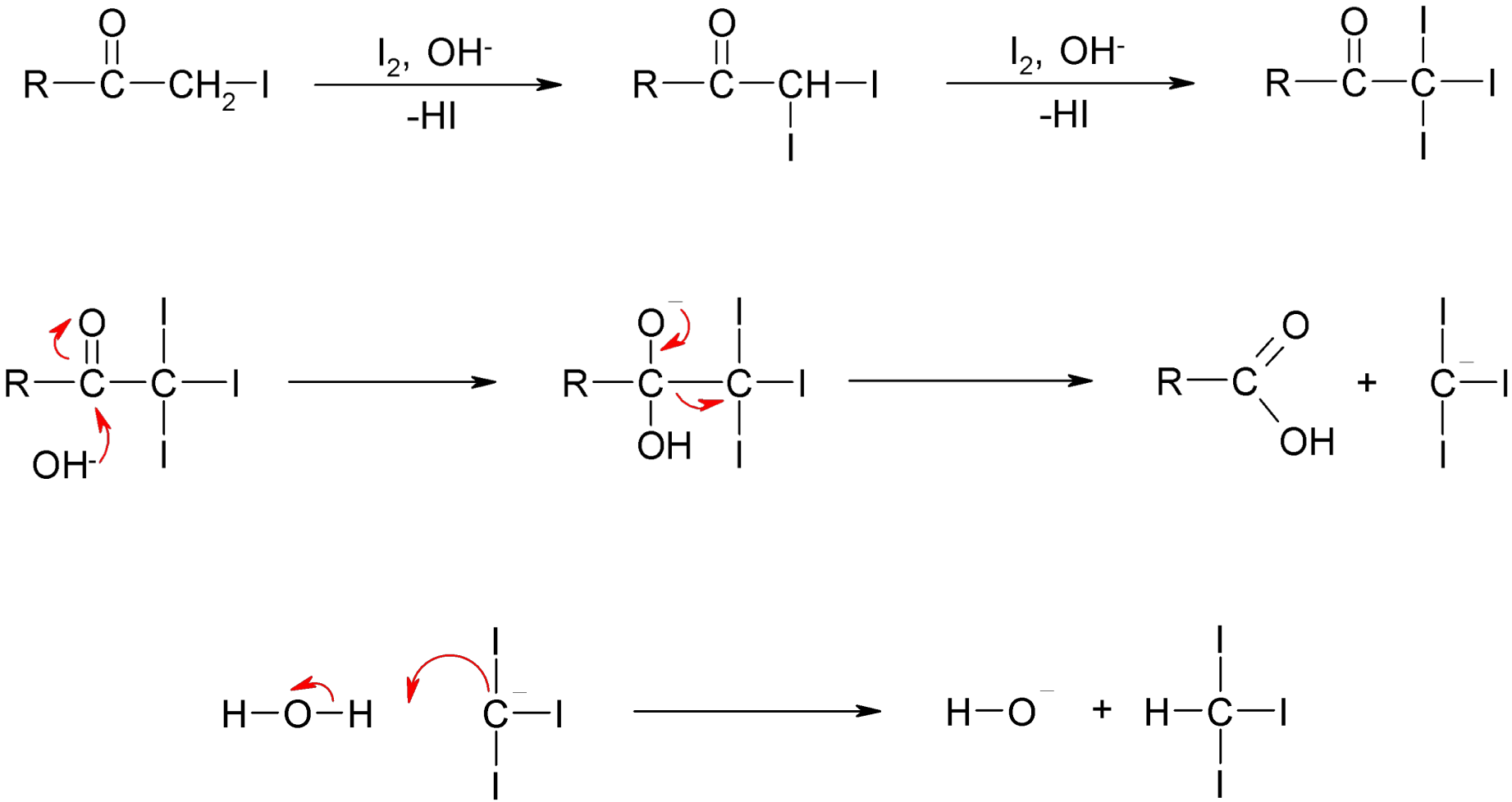
В большинстве случаев равновесие сдвинуто влево – енолы превращаются в кето-формы (правило Эльтекова)

- Обычной качественной реакцией на соединения, содержащие группу CH_3-C(O)-, является йодоформная реакция - появление светло-жёлтого осадка при добавлении раствора йода в щёлочи:

анион кислоты *йодоформ*

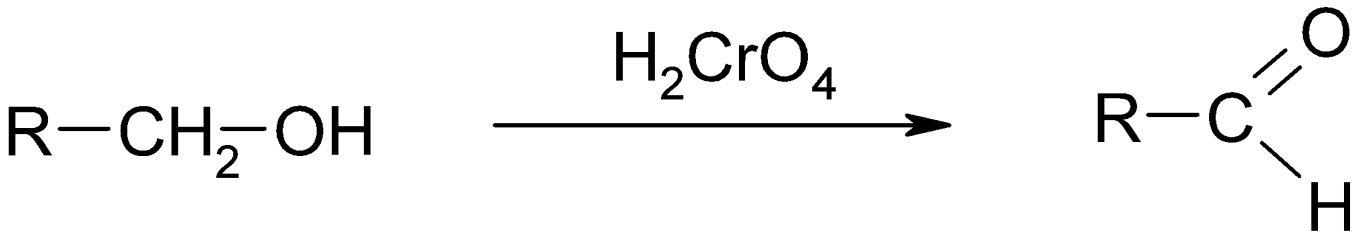
Механизм



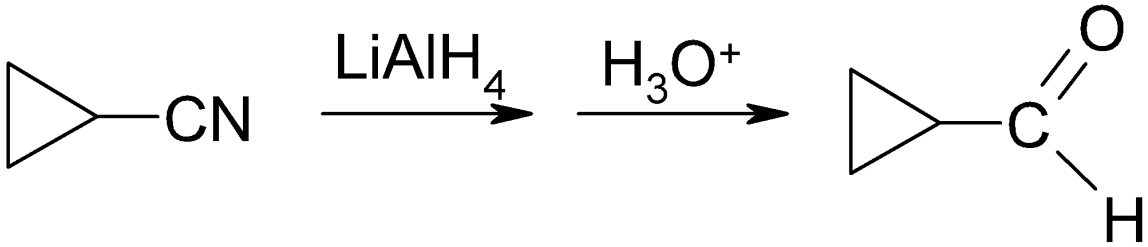

I2, OH-
-HI
I2, OH-
-HI
OH-
+

6. Получение альдегидов и кетонов

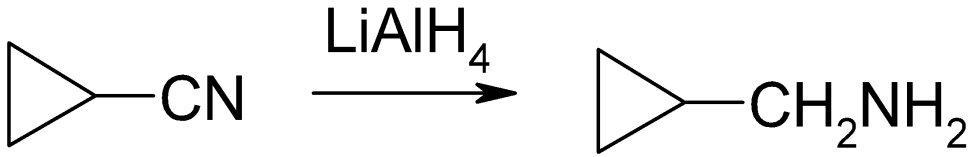
6.1. Окисление спиртов



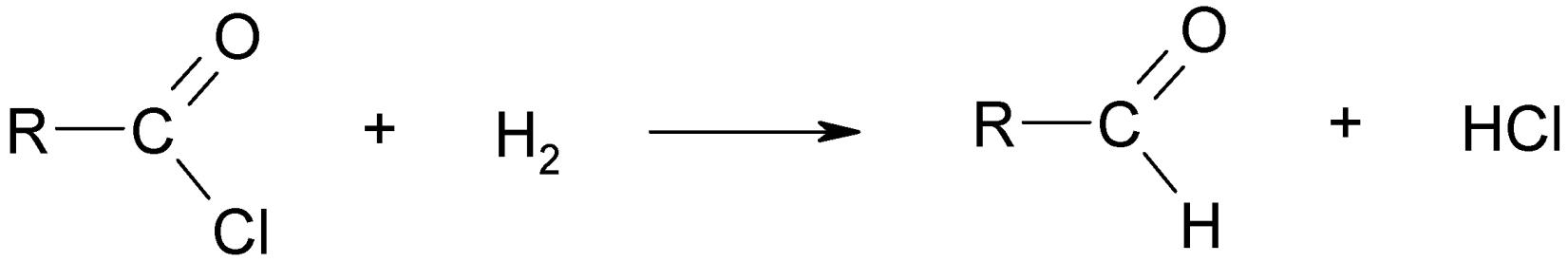
6.2. Восстановление нитрилов



циклопропаннитрил *циклопропанкарбоксальдегид*

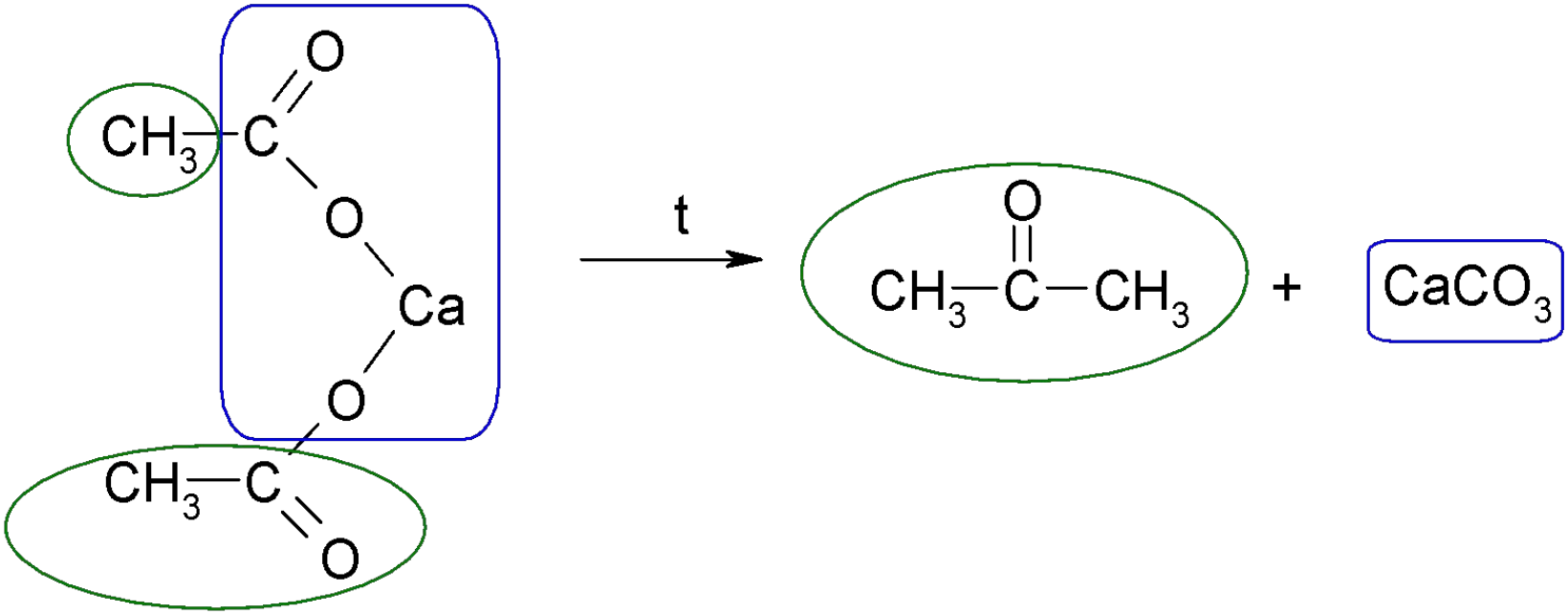


6.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот – реакция Розенмунда



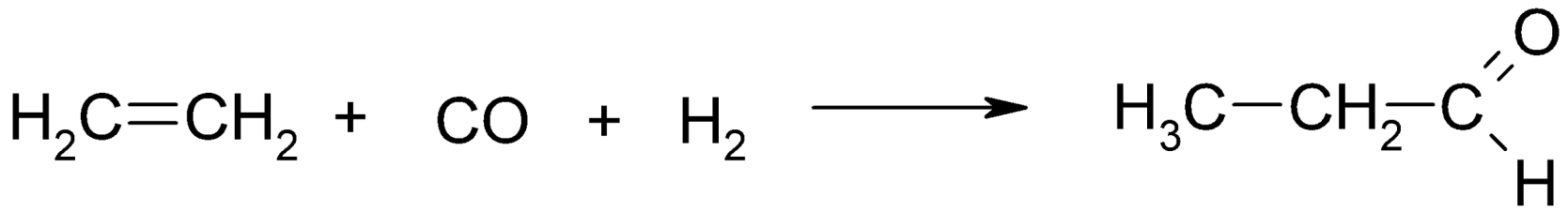
Реакция была открыта в 1872 году А.М. Зайцевым и подробно исследована К.В. Розенмундом в 1918 году

6.4. Пиролитическая кетонизация

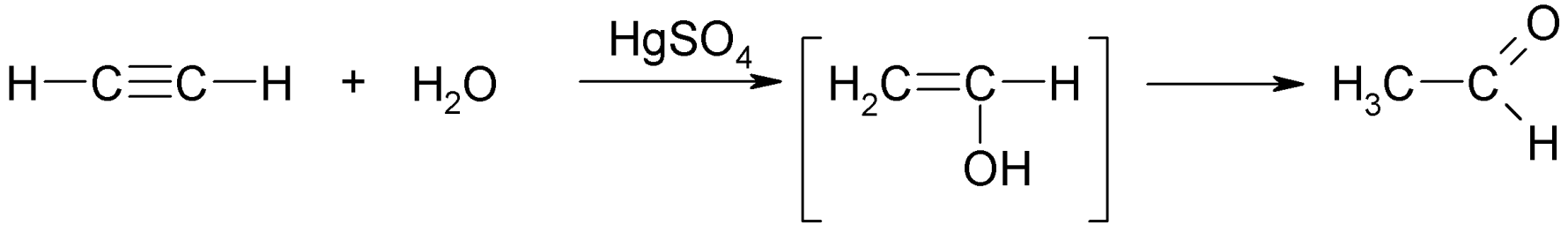


ацетат кальция *ацетон* *карбонат кальция*

- **6.4. Оксосинтез (гидроформилирование)**
- Присоединение угарного газа и водорода к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при нагревании 140-180ºС и давлении 3-8 МПа:



- **6.5. Реакция Кучерова**



виниловый спирт *этаналь*

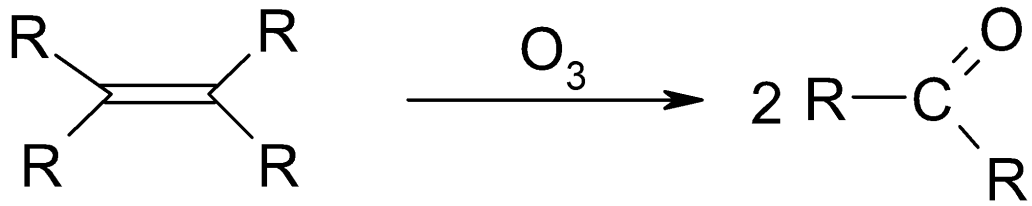
6.6. Реакция Вакера-Хёхста

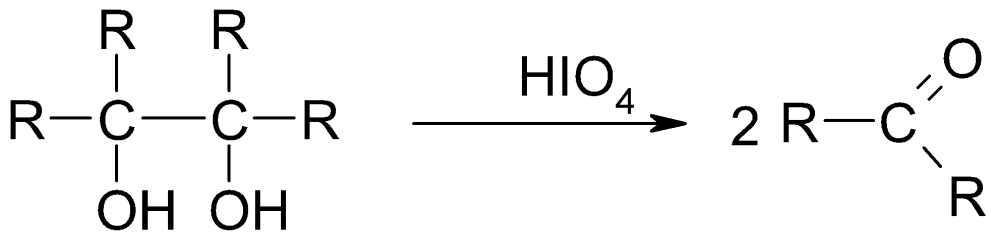
$$2\ H_2C{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ CuCl_2} 2\ CH_3{-}C(=O)H$$

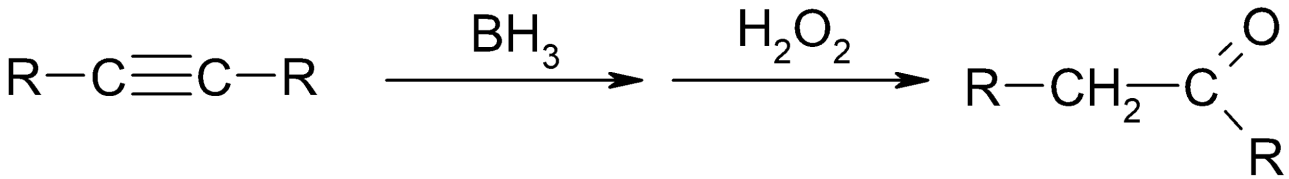
Эта реакция в настоящее время в основном используется для промышленного синтеза ацетальдегида.

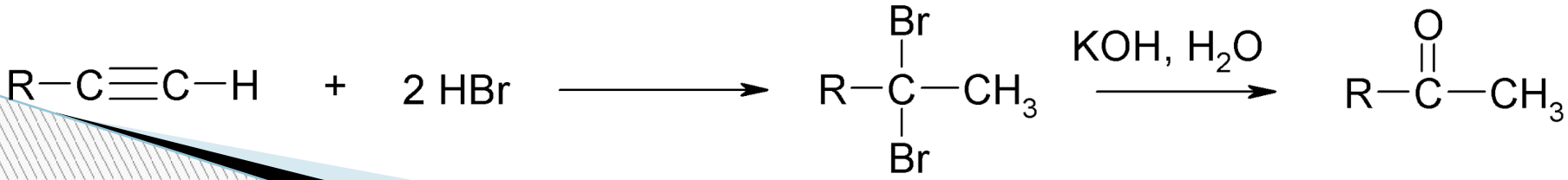
Ацетальдегид (этаналь, уксусный альдегид), CH_3CHO, бесцветная жидкость с резким запахом, tкип = 20,2 ˚С.
Сырье в производстве уксусной кислоты, уксусного ангидрида и других продуктов. Уксусный ангидрид, в свою очередь, используется для получения ацетатного волокна.

6.7. Другие синтезы









Спасибо
за
Ваше внимание!