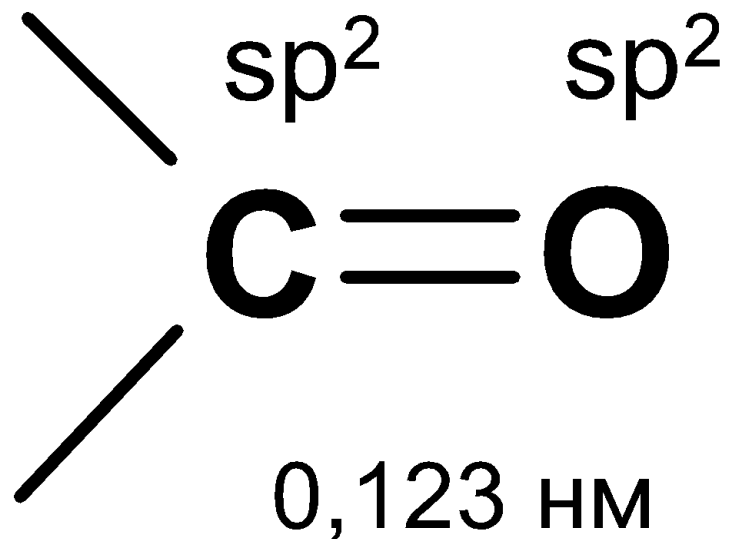


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 9

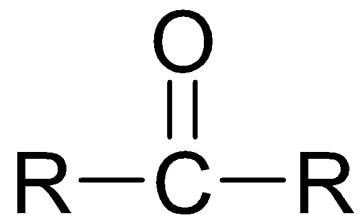
1. Карбонильные соединения
2. Альдегиды и кетоны



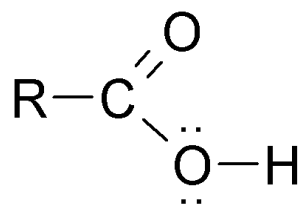
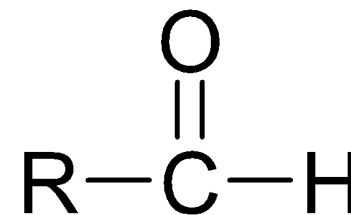
карбонильная группа

оксигруппа

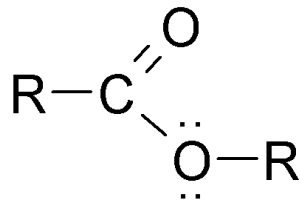
кетогруппа



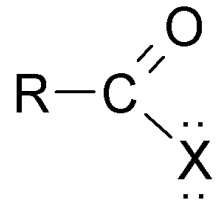
*кетоны
альдегиды*



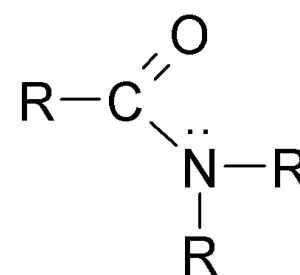
карбоновая кислота



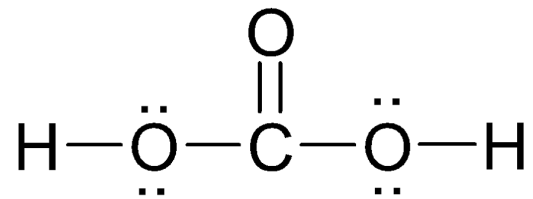
сложный эфир



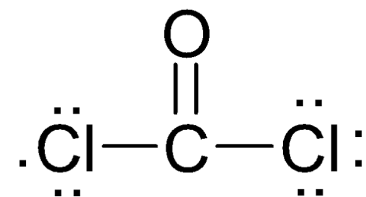
ацилгалогенид



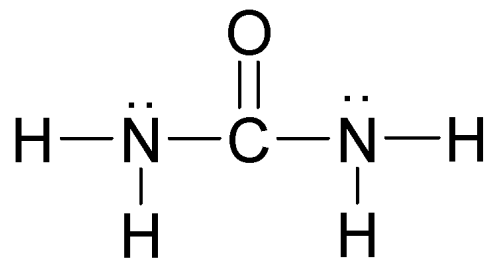
амид



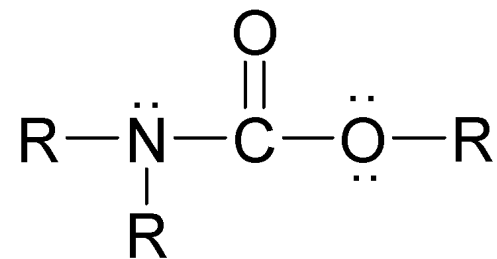
угольная кислота



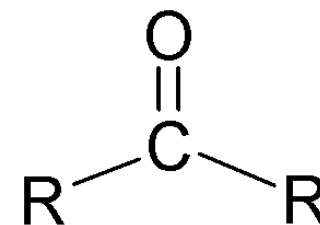
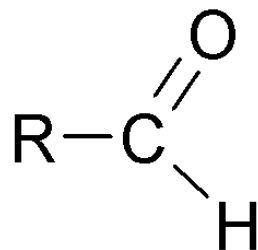
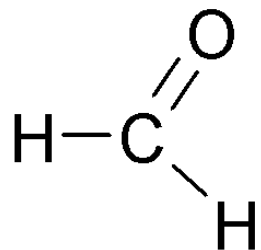
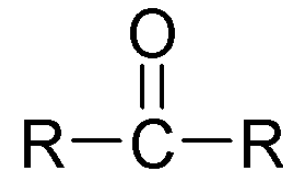
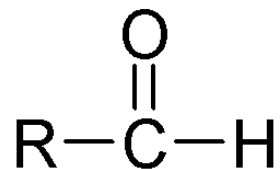
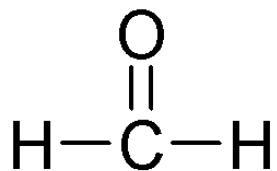
фосген



мочевина
уретан



□ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

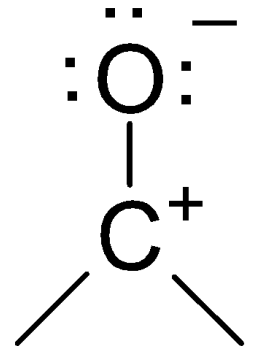
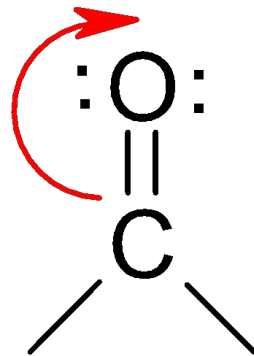
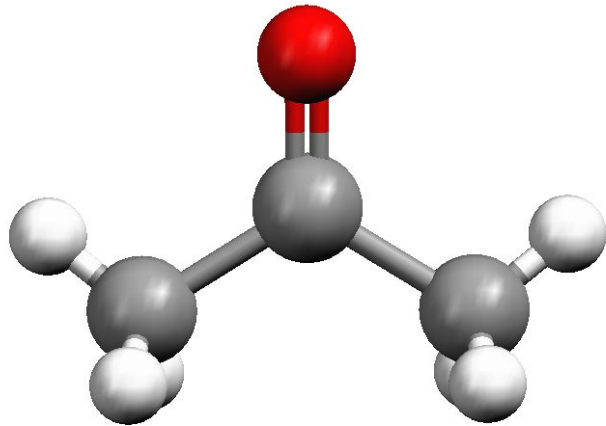


формальдегид

альдегиды

кетоны

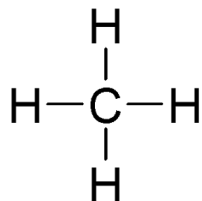
1. Строение



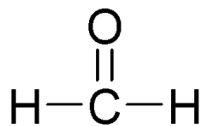
▣ 2. Номенклатура

Слово “альдегид” восходит к латинскому *Alcohol dehydrogenatus*

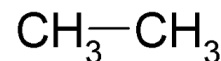
Слово “кетон” происходит от латинского слова *Acetum* – уксус.



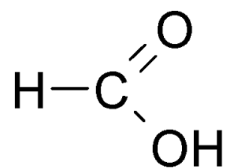
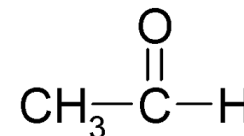
метан
этаналь



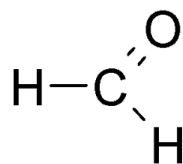
метаналь



этан

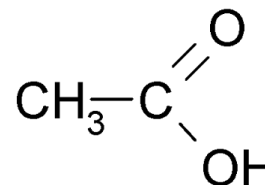


муравьиная
уксусный
кислота
альдегид

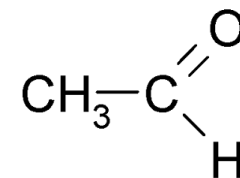


муравьиный
альдегид

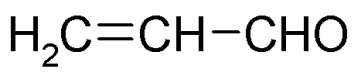
(формальдегид)



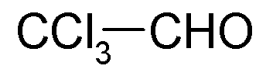
уксусная
кислота



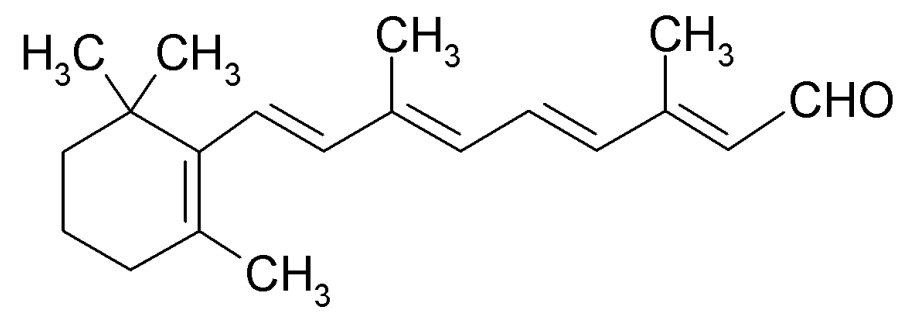
(ацетальдегид)



акролеин



хлораль



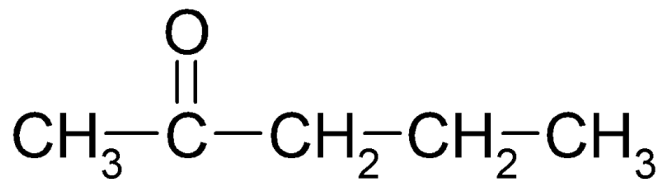
ретинаяль

Формула	Название по ИЮПАК	Название по рациональной номенклатуре
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	пропанон	диметилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутанон	метилэтилкетон
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентанон-3	диэтилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентанон-2	метилэтилкетон
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	пропенон	метилвинилкетон

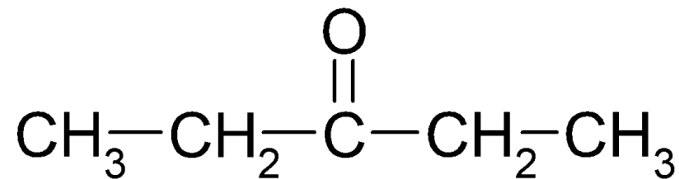
▣ 3. Изомерия

▣ 3.1. Структурная изомерия

▣ 3.1.1. Изомерия положения оксогруппы (только для кетонов)

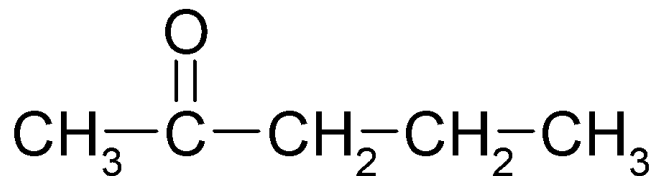


пентанон-2

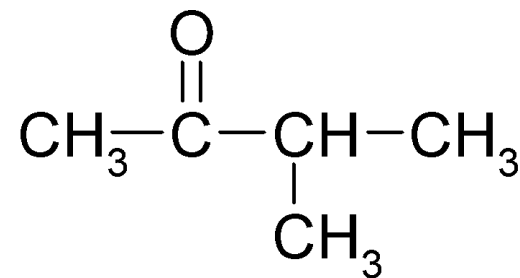


пентанон-3

▣ 2. Изомерия углеродного скелета

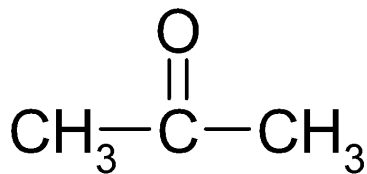


пентанон-2

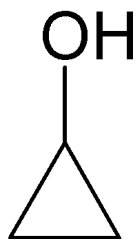
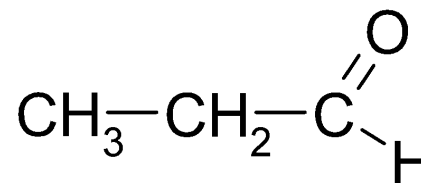


3-метилбутанон-2

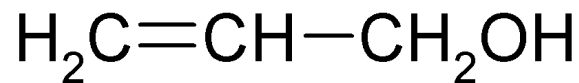
□ 3.1.3. Межклассовая изомерия



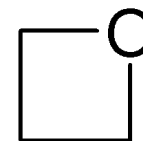
ацетон
пропаналь



циклопропанол
оксетан



пропенол



4. Физические и биологические свойства

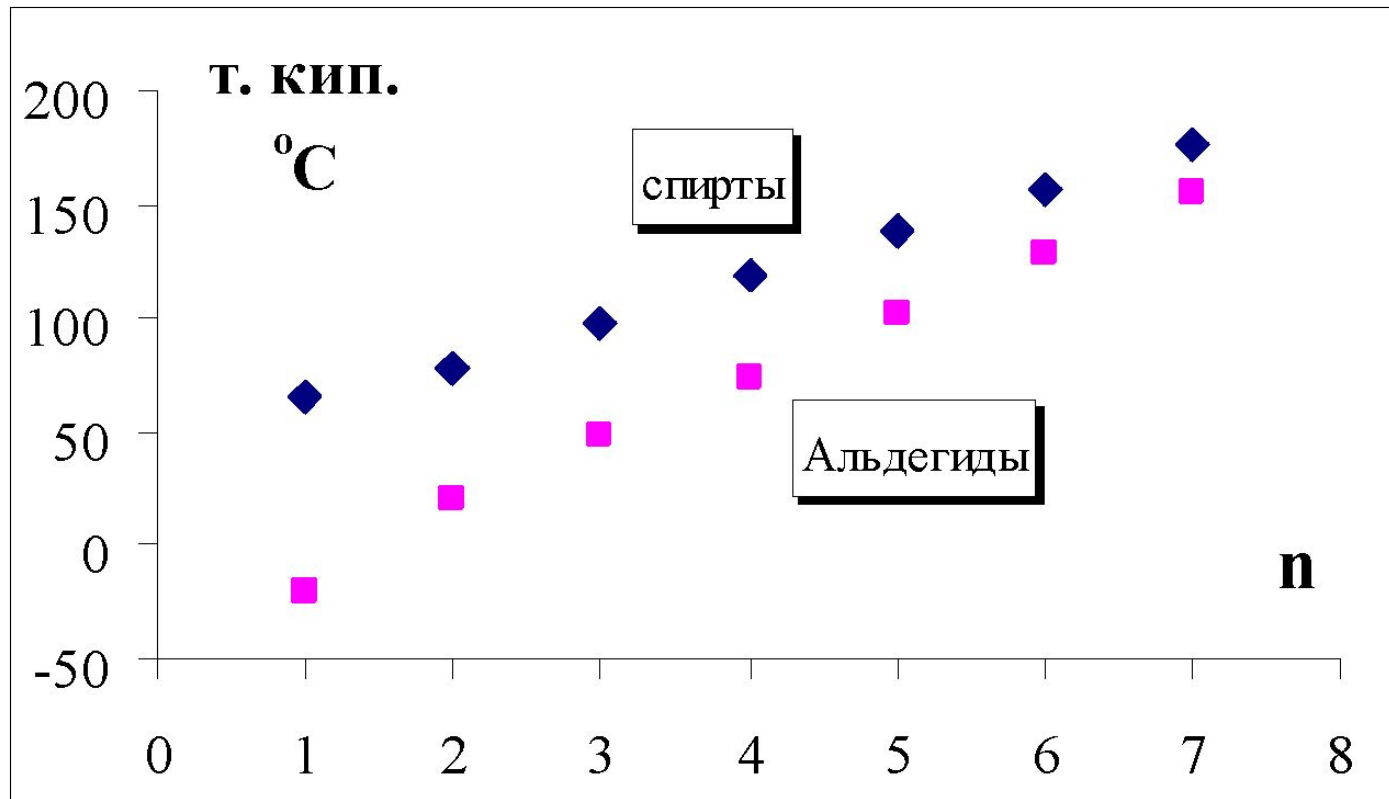


Рис. 2. Температуры кипения альдегидов и спиртов.
n – число атомов углерода.

- 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.

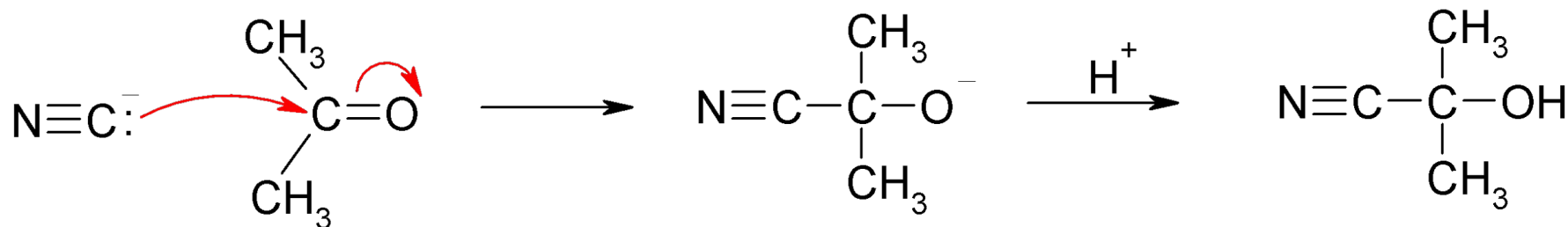
- Формальдегид (метаналь) является газом с резким неприятным запахом.
- Резкий запах ацетальдегида (этаналь) напоминает запах яблок.
- По мере удлинения цепи запах альдегидов всё более напоминает запах цветов и фруктов, октаналь, нонаналь и деканаль используются в парфюмерии и их запах напоминает запах 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/м³).
- **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

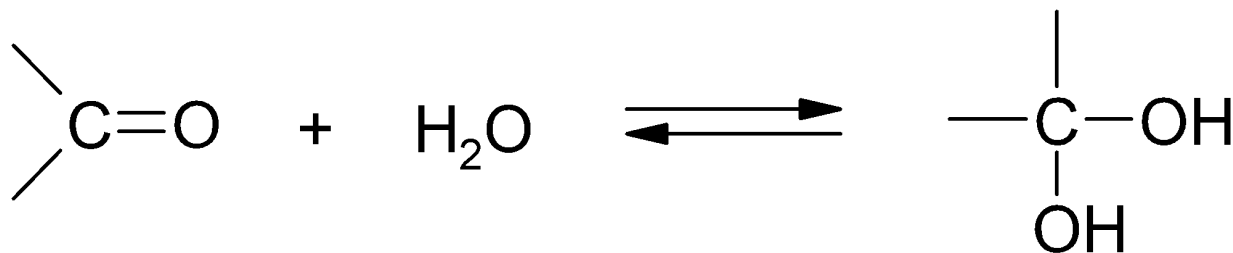


цианид-ион
ацетона

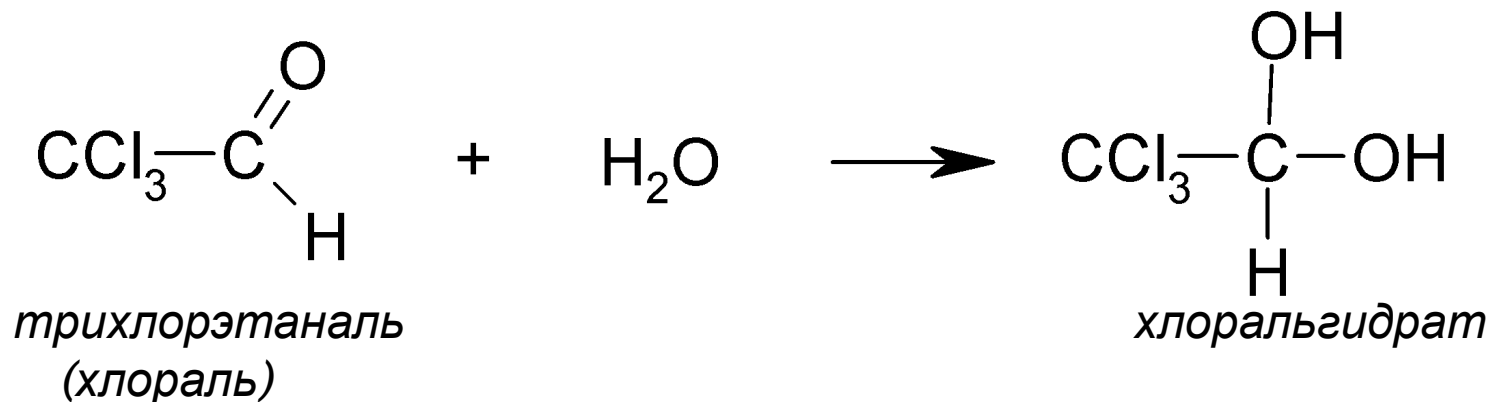
ацетон

циангидрин

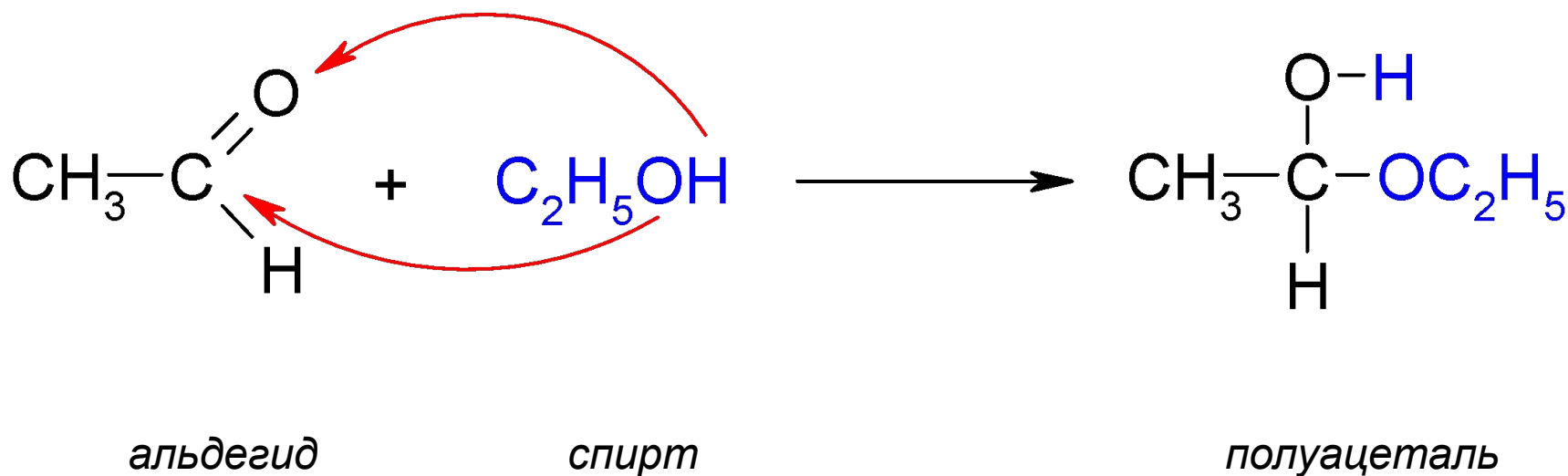
▣ 5.1.1. Присоединение воды к альдегидам и кетонам

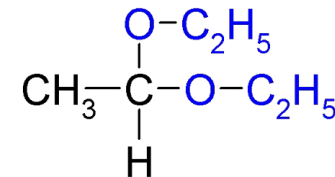
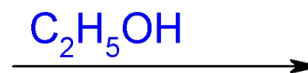
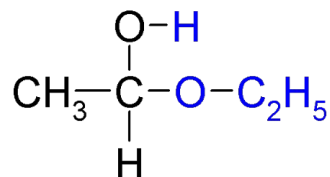
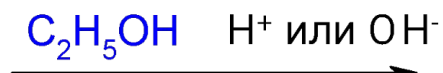
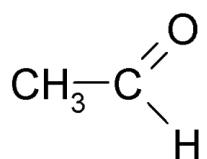


Гем-диолы, как правило, неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в соответствующие карбонильные соединения – альдегиды и кетоны (правило Эрленмейера, 1864).



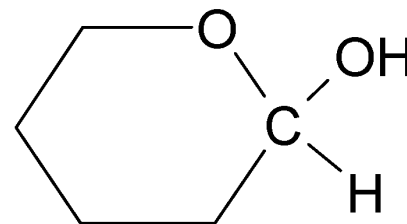
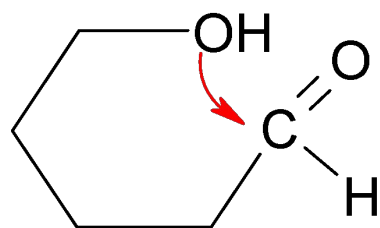
□ 5.1.2. Присоединение спиртов к альдегидам и кетонам





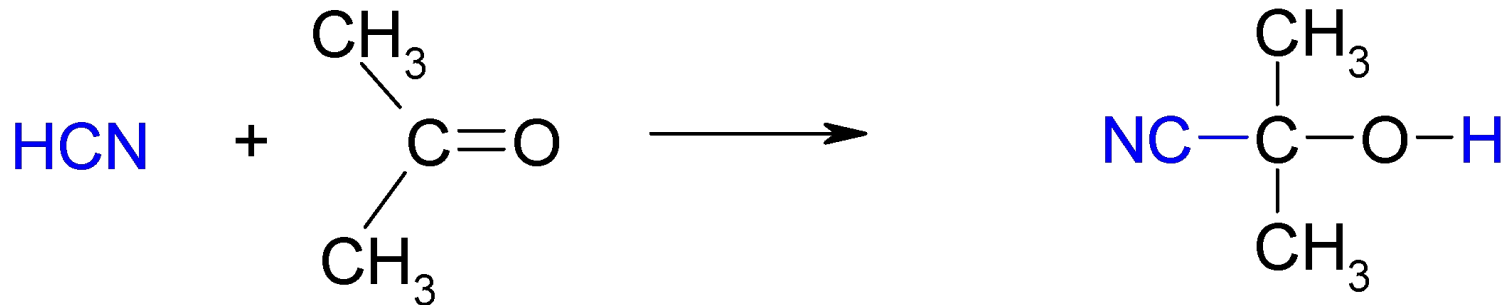
альдегид
ацеталь

полуацеталь



□ 5.1.3. Присоединение синильной кислоты HCN

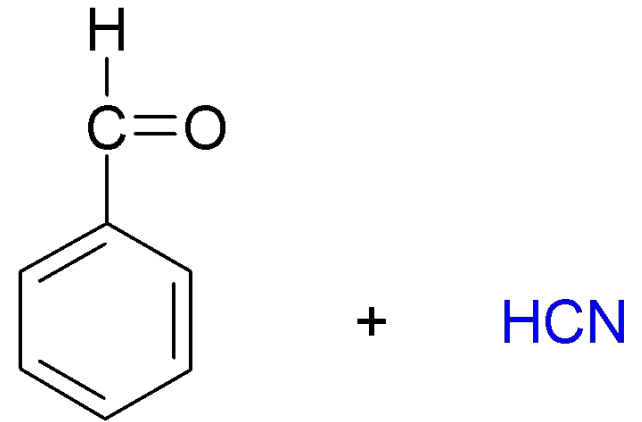
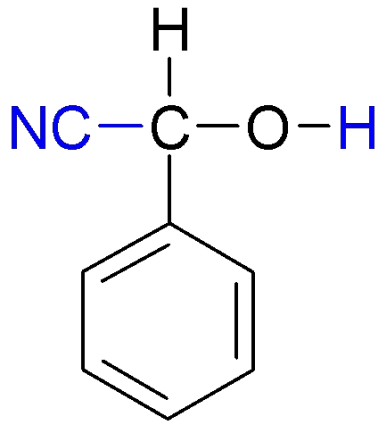
□



Циангидрины содержатся в плодах растений сем. Розоцветных.

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

Prunus dulcis var. *dulcis* — Миндаль сладкий



Многоножка

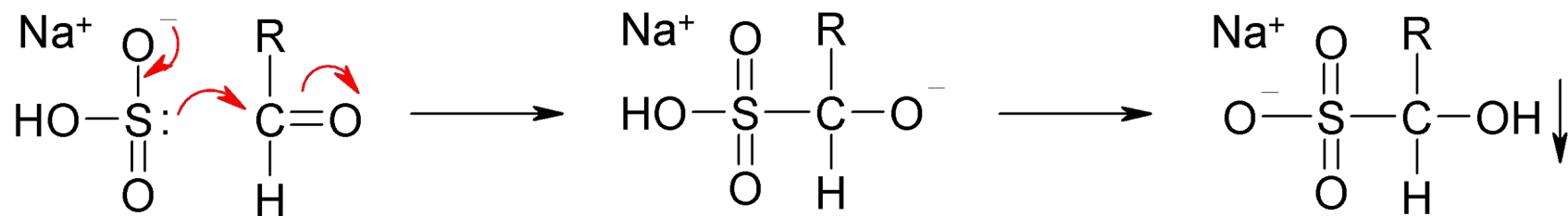
Apheloria corrugata

при нападении муравьёв

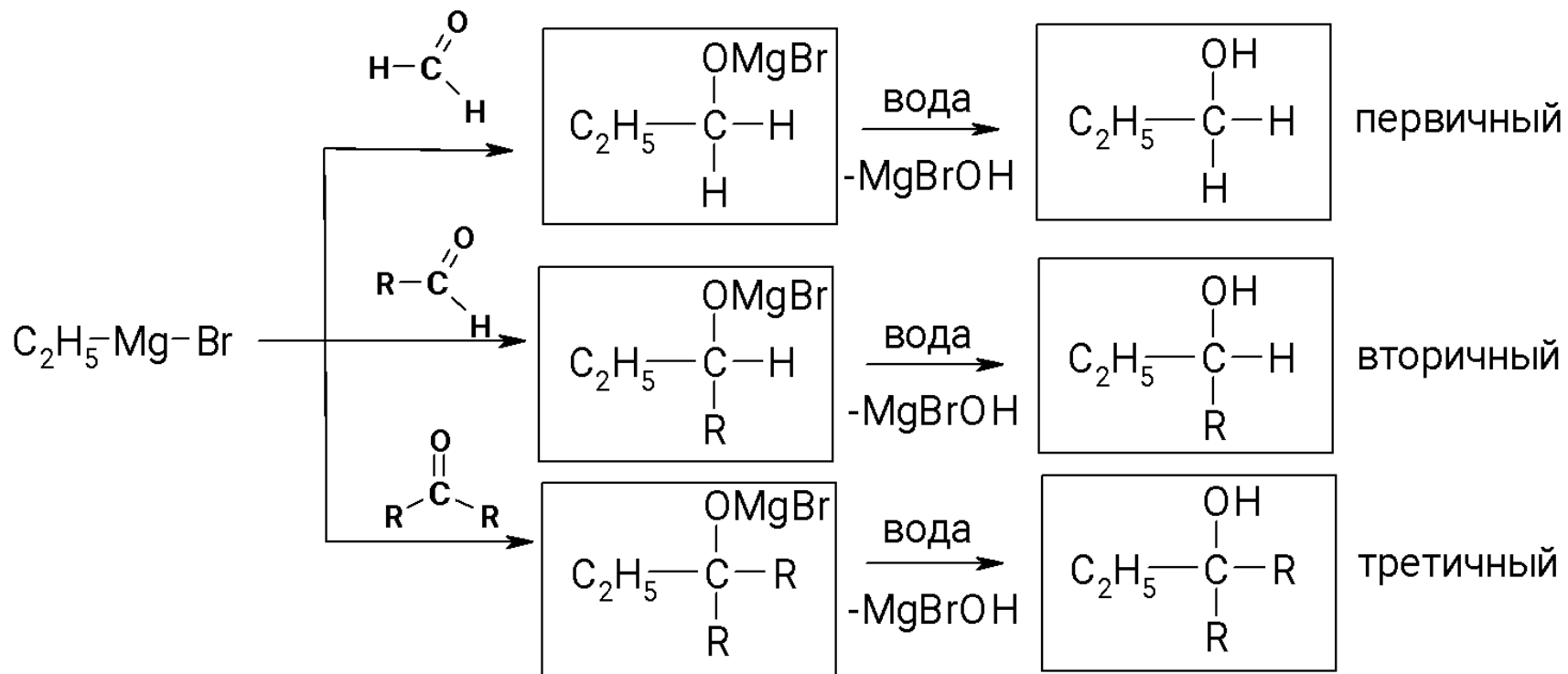
выделяет пары очень ядовитой

синильной кислоты

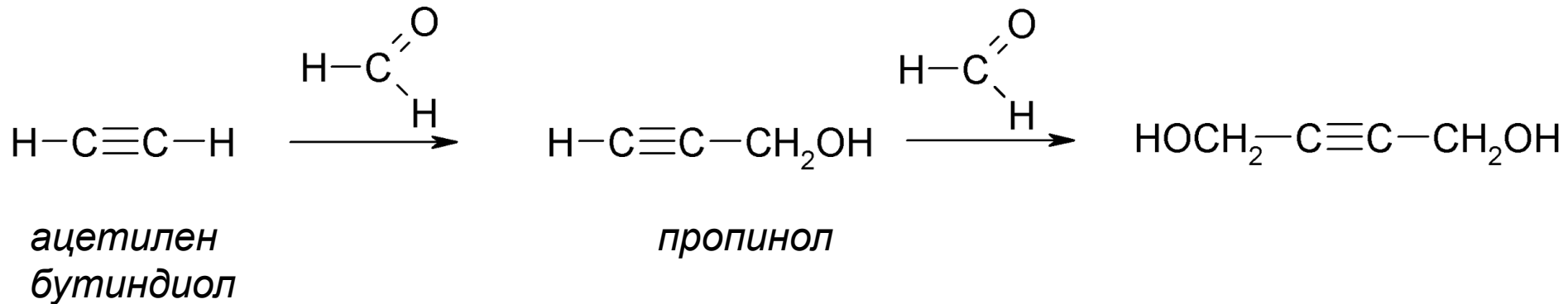
5.1.3. Присоединение бисульфита натрия (NaHSO_3)



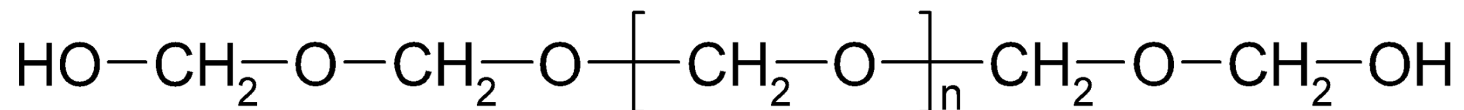
□ 5.1.4. Присоединение металлоорганических соединений



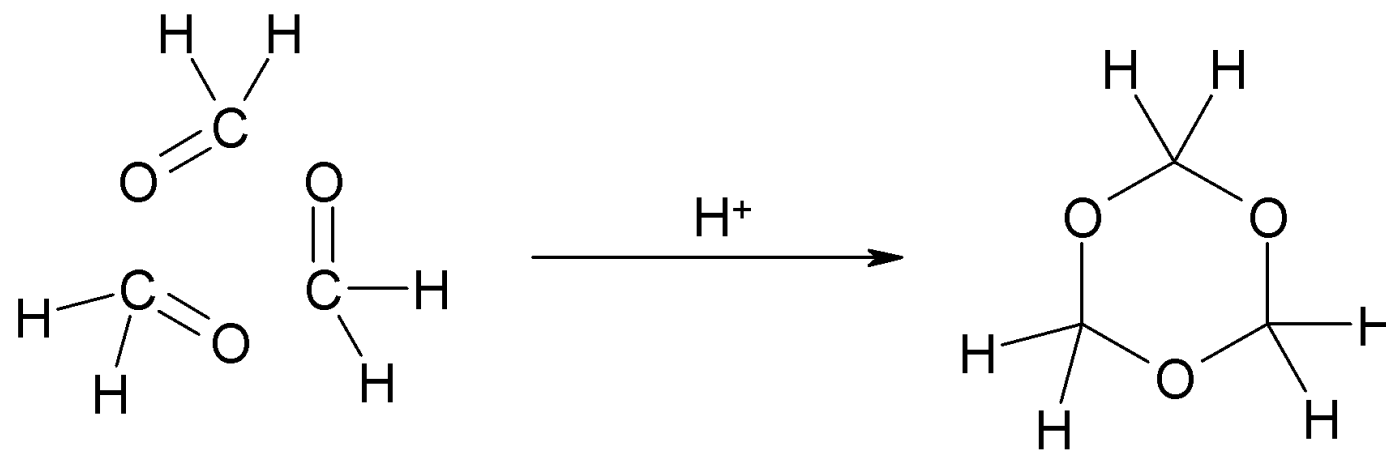
▣ 5.1.5. Присоединение терминальных алкинов к альдегидам и кетонам (реакция Фаворского)



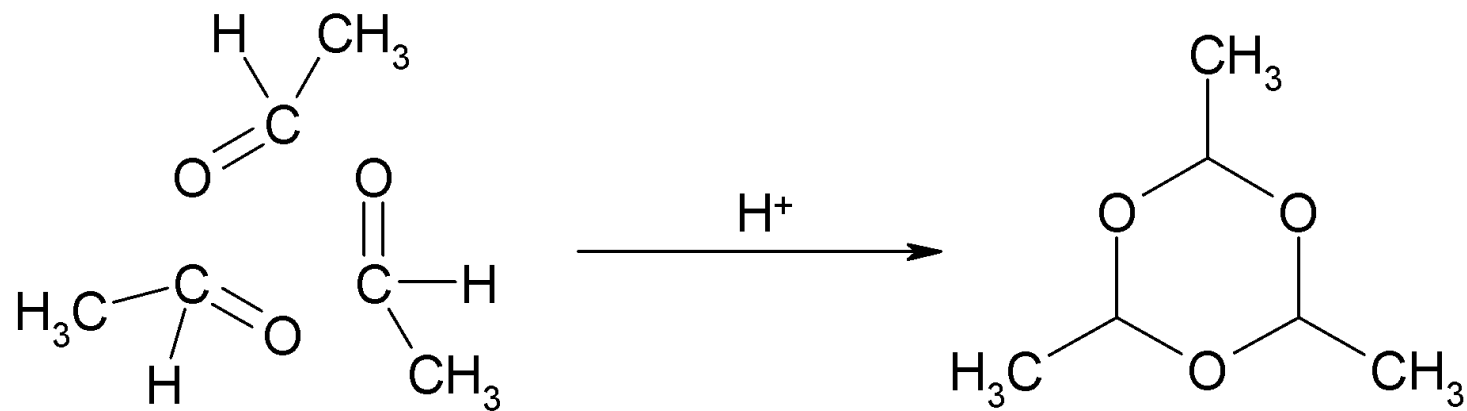
▣ 5.1.6. Полимеризация альдегидов



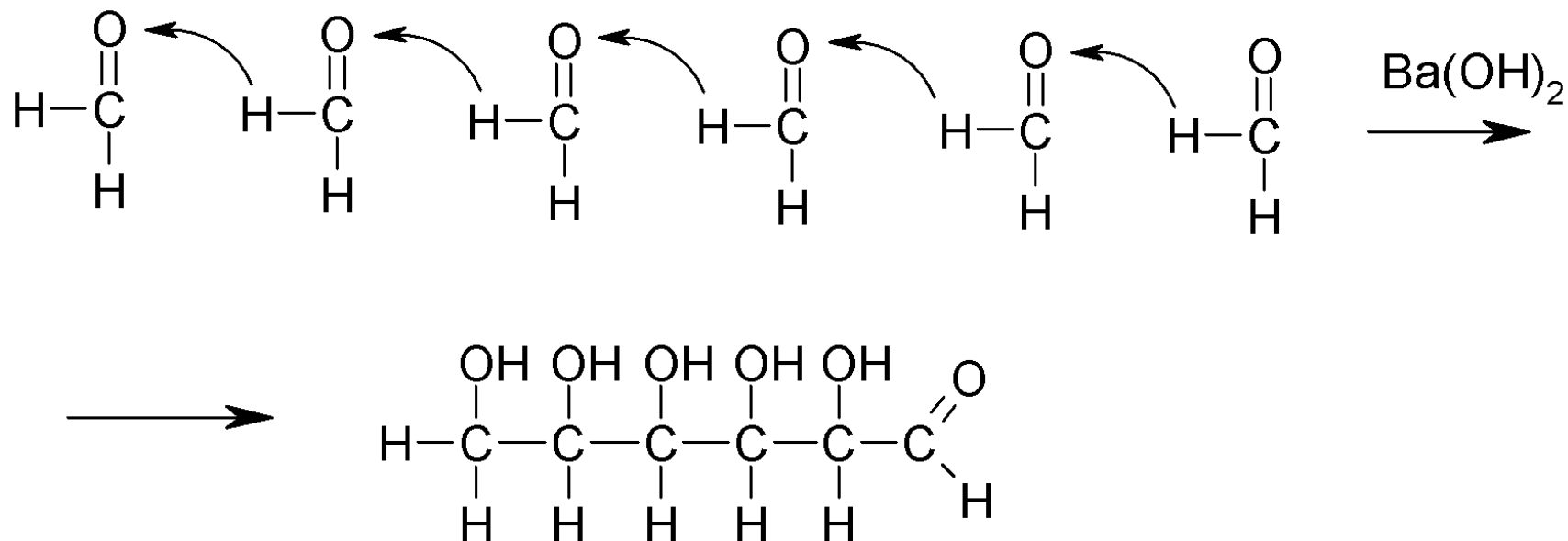
Параформальдегид - продукт полимеризации формальдегида



1,3,5-
триоксан

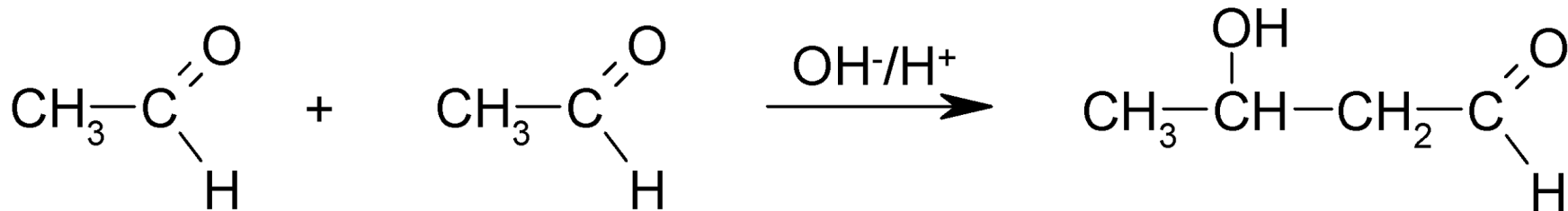


паральдегид



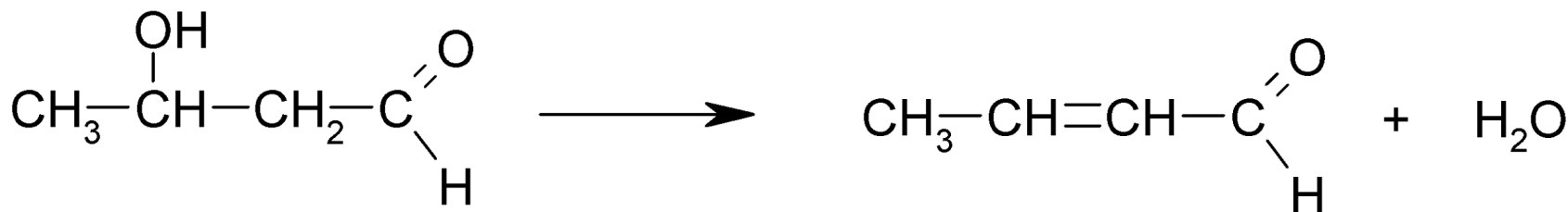
Это реакция, осуществлённая А.М. Бутлеровым в 1861 году, является первым примером синтеза углеводов из более простых веществ.

□ 5.1.7. Альдольная конденсация



*ацетальдегид
(альдоль)*

3-гидроксибутаналь



альдоль

кротоновый альдегид

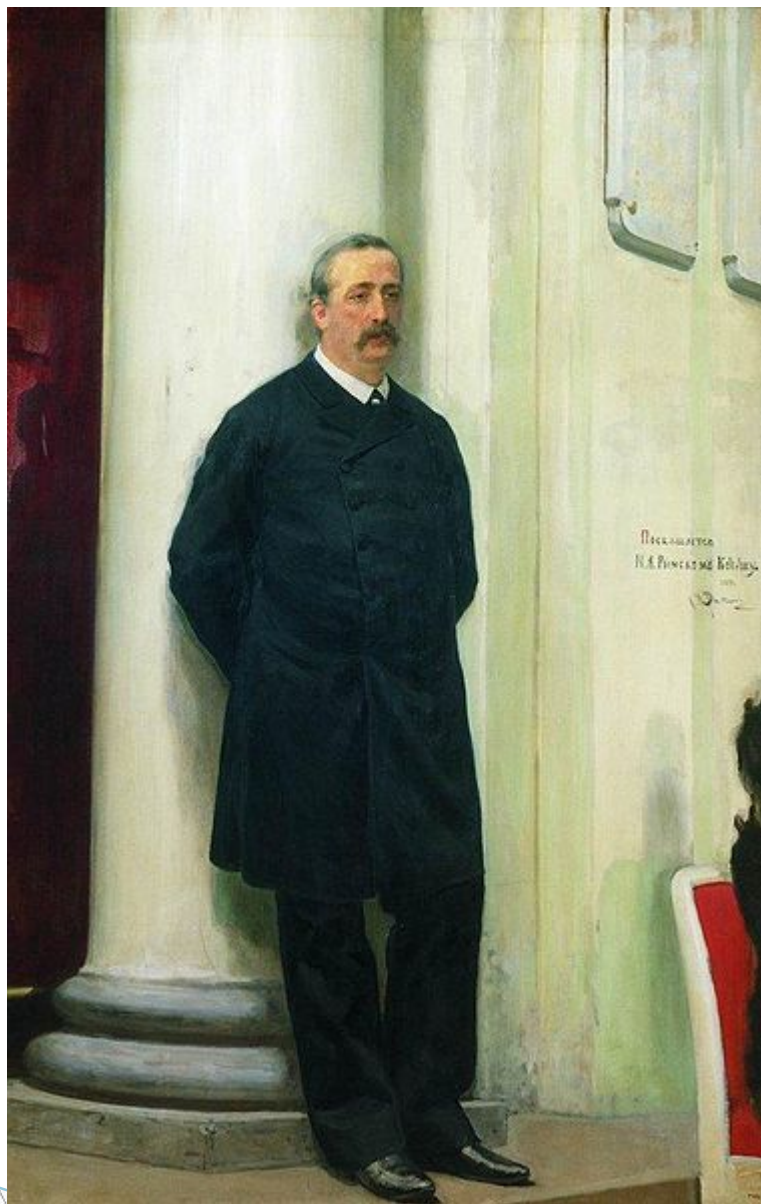
- Альдольная конденсация была открыта практически одновременно в 1872 году французским химиком Ш.А. Вюрцем и русским химиком А.П. Бородиным



Шарль-Адольф Вюртц
(1817 - 1884)



Александр Порфирьевич Бородин
(1833 —1887)

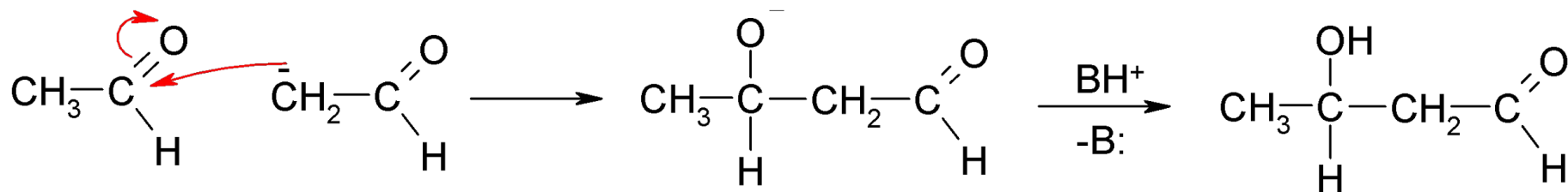
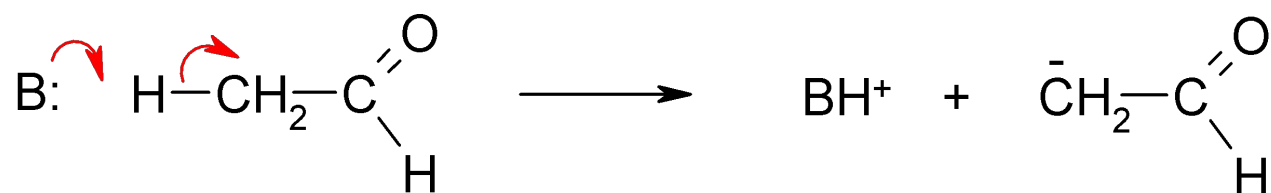


А. П. Бородин. Портрет работы Ильи Репина (1888)

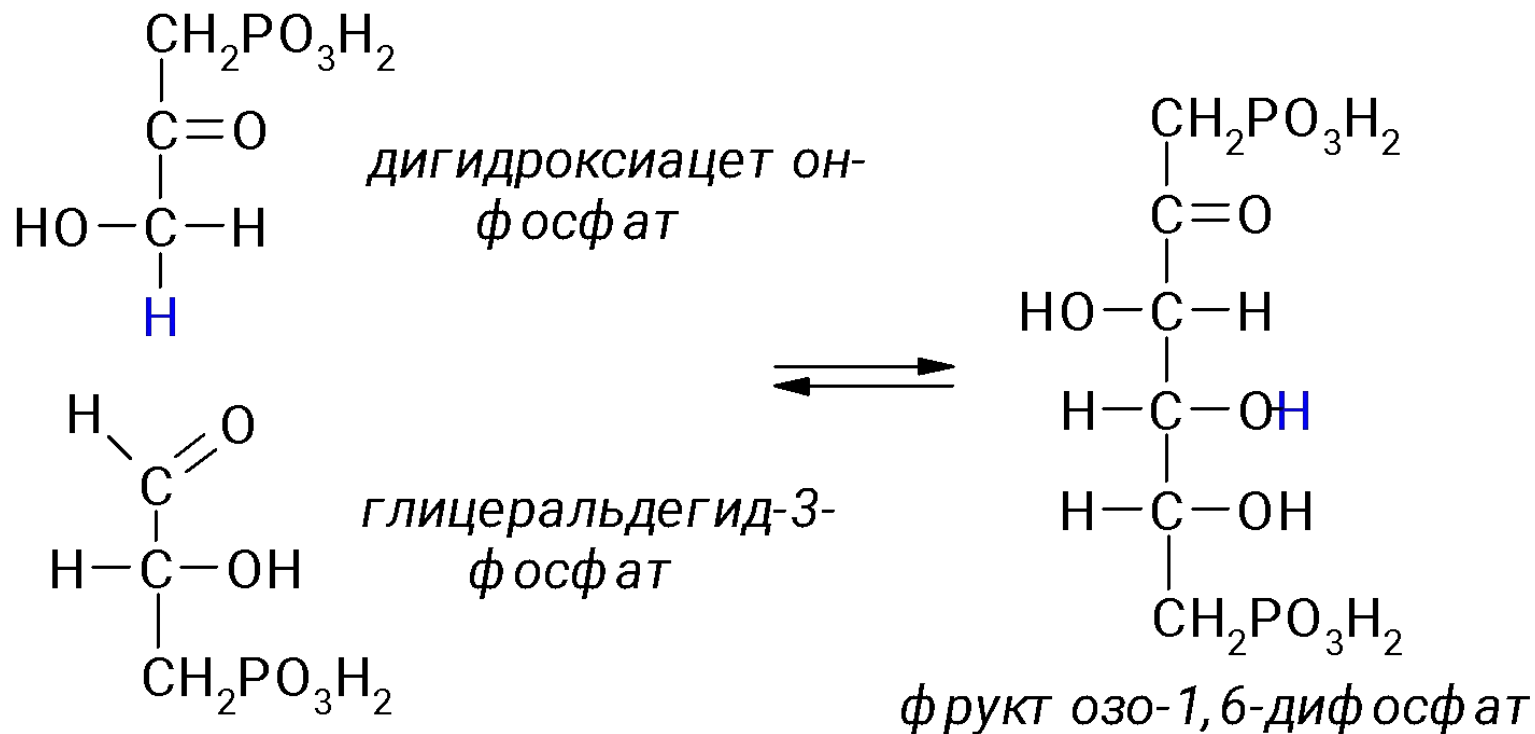
1. А. П. Бородин открыл реакцию Бородина — Хунсдикера,
2. Впервые получил фторорганическое соединение — фтористый бензоил.
3. Открыл альдольную конденсацию.

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.

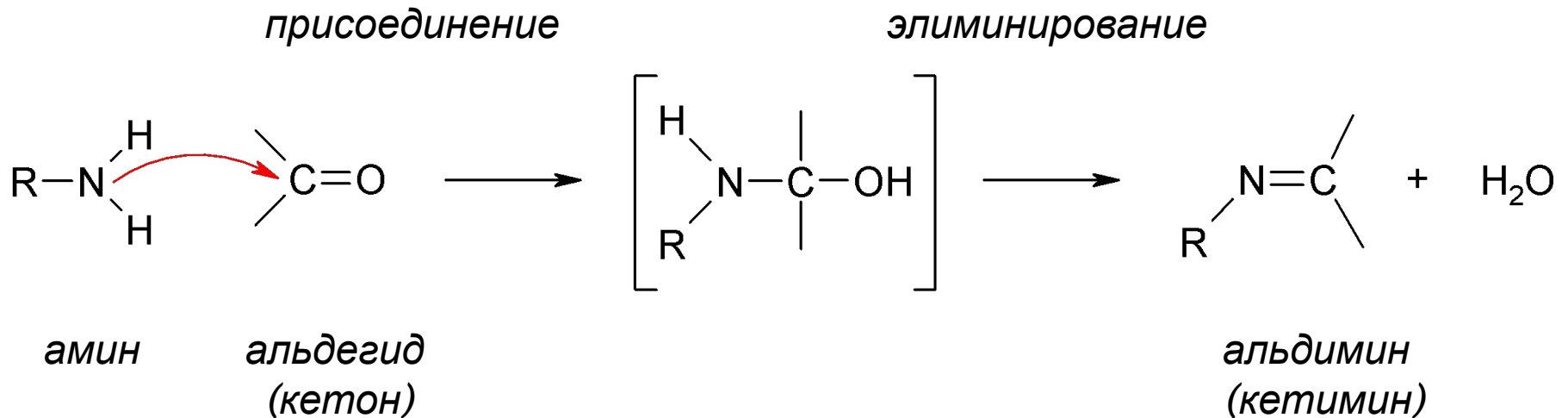
Механизм альдольной конденсации



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

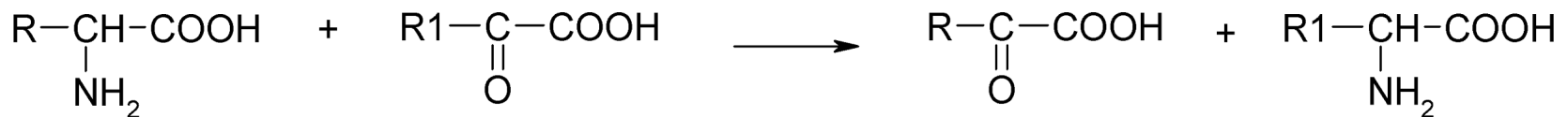


□ 5.1.7. Присоединение аммиака и аминов

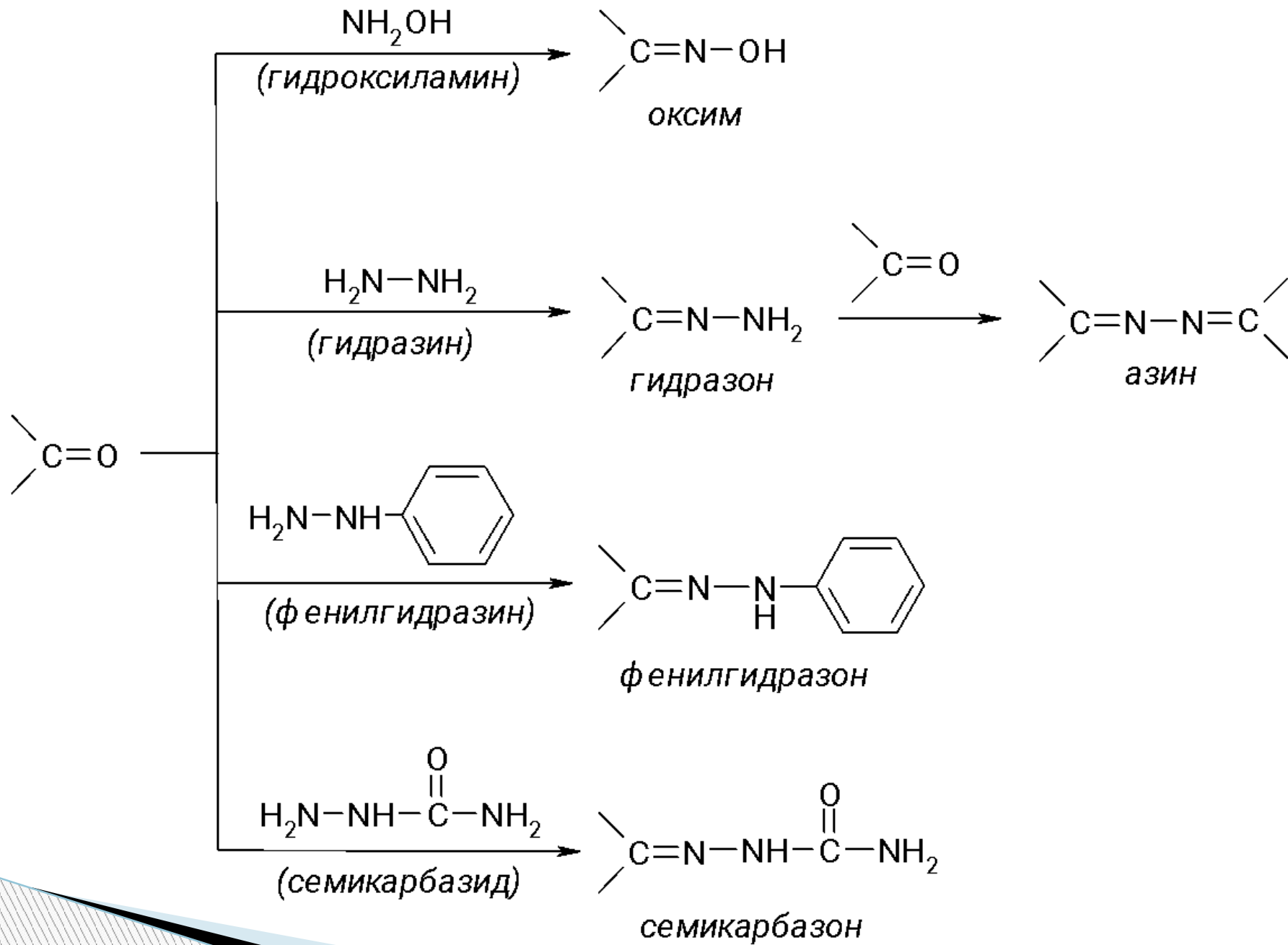


основание

Шиффа

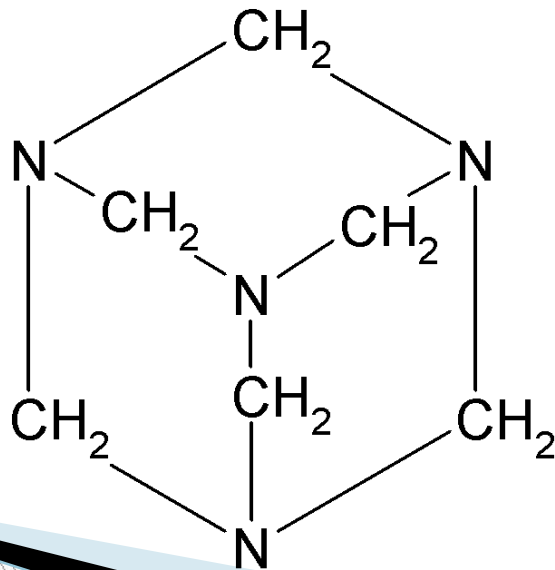


Переаминирование аминокислот in vivo катализируется трансаминазами и идёт через образование оснований Шиффа

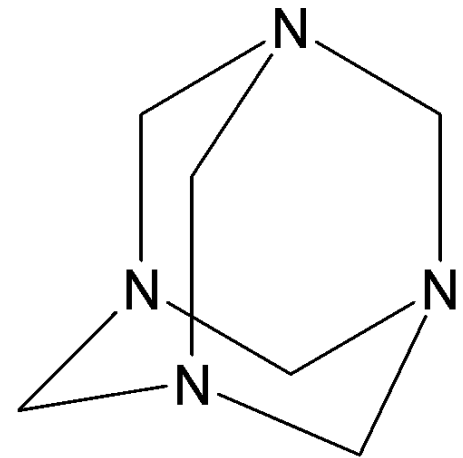


- Циклогексаноноксим получают в больших количествах для синтеза ϵ -капролактама, который используют для производства капрона.
- Образование гидразонов используется в восстановлении кетонов по Кижнеру.
- Образование семигидразонов используется для идентификации и выделения в чистом виде альдегидов и кетонов.

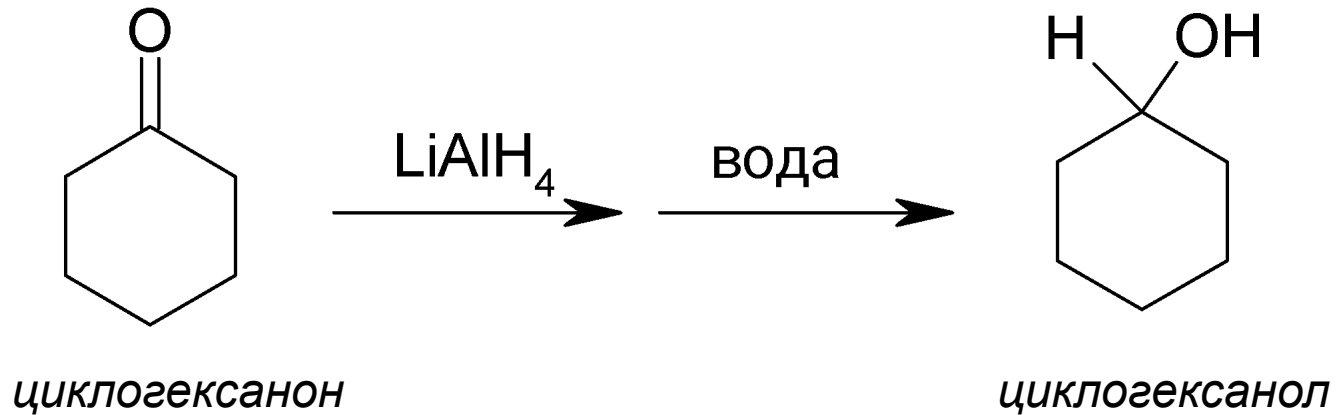
- Продукты присоединения аммиака – альдегид-аммиаки неустойчивы и полимеризуются.
- При взаимодействии аммиака и формальдегида образуется интересное каркасное соединение – уротропин (гексаметилентетрамин, 1,3,5,7-тетраазаадамантан) (Бутлеров):



или

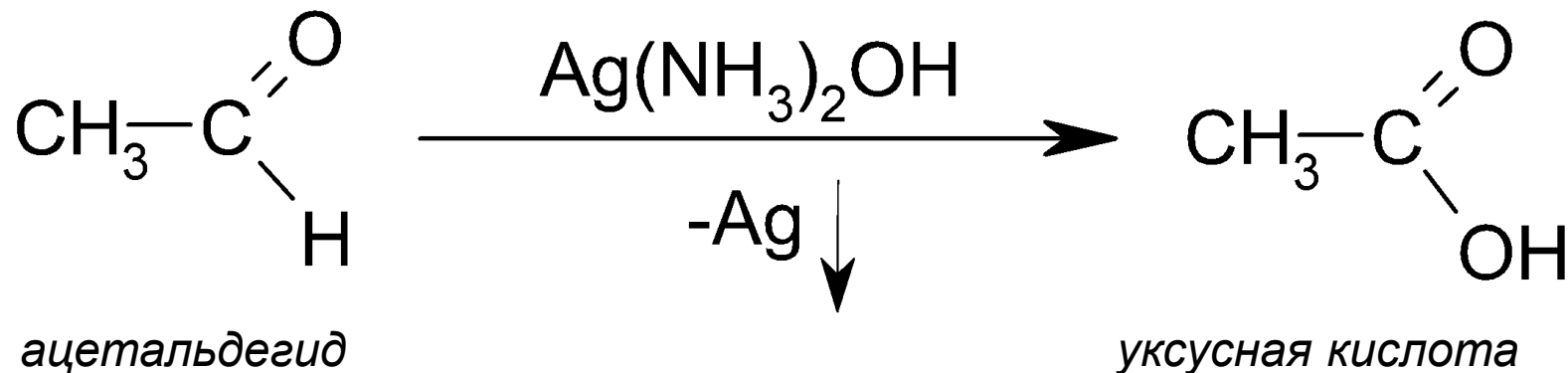


□ 5.1.8. Присоединение гидрид-иона (H^-).



▣ 5.2. Окислительно-восстановительные реакции

▣ 5.2.1. Окисление альдегидов и кетонов

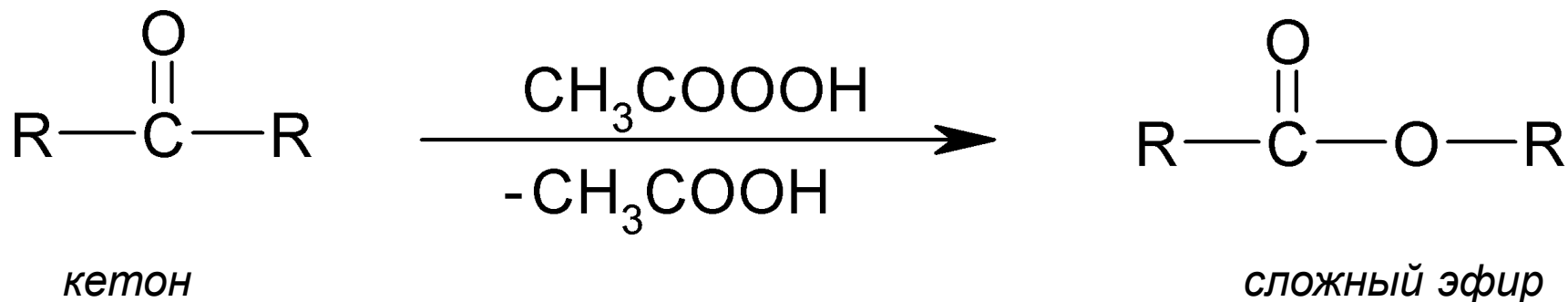


Другие окислители также могут окислять альдегиды до кислот, например, KMnO_4 , $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ и др.

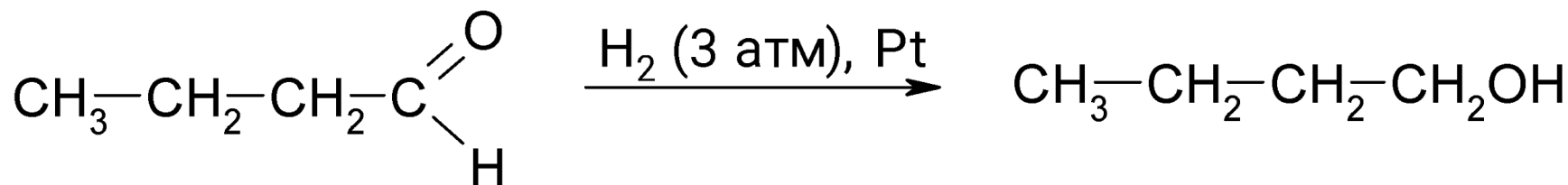
- Кетоны требуют гораздо более жёстких условий. При окислении кетонов происходит разрыв связи C-C.

Реакция Байера-Виллигера, 1899

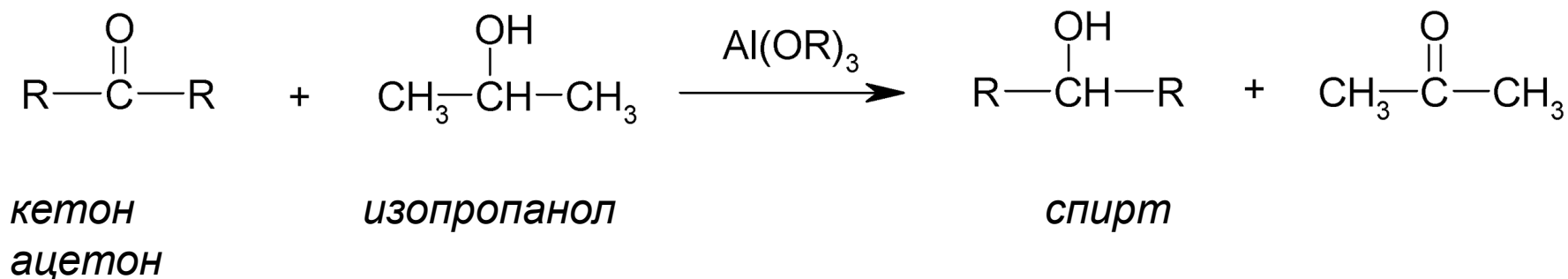
:

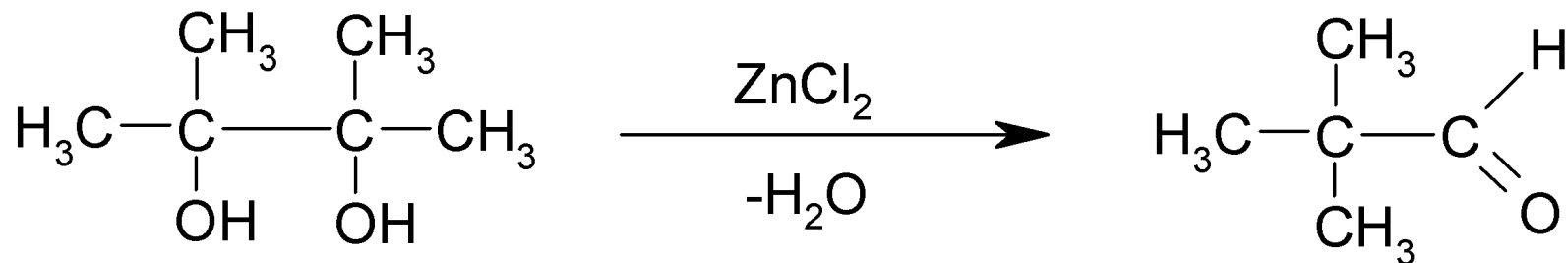
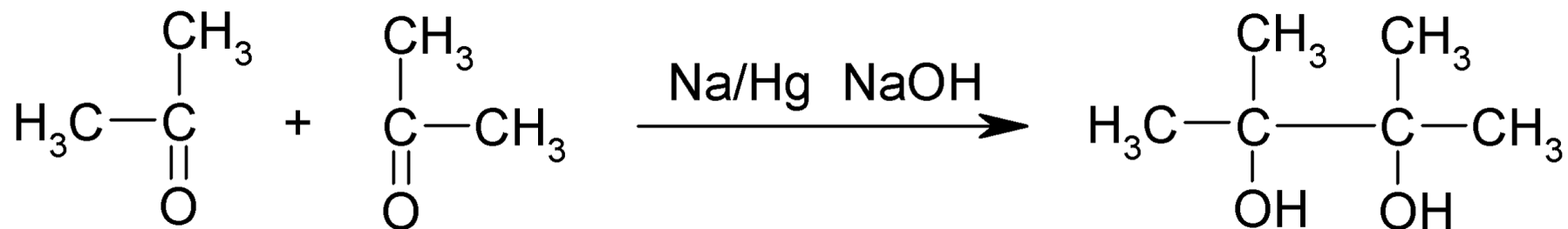


5.2.2. Восстановление альдегидов и кетонов

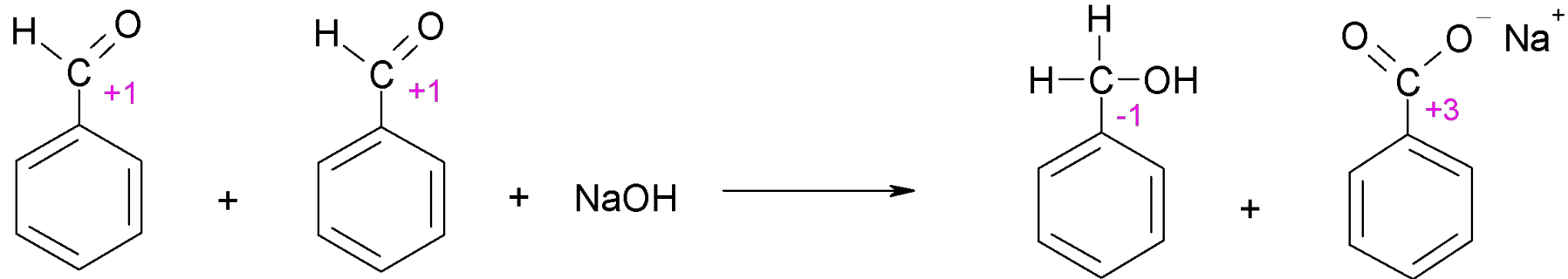


Реакция Меервейна-Понндорфа-Верлея :





□ 5.2.3. Диспропорционирование альдегидов – реакция Канниццаро

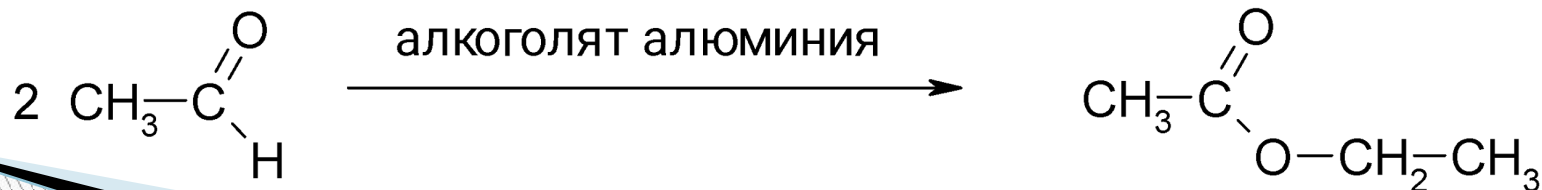


бензальдегид
бензоат

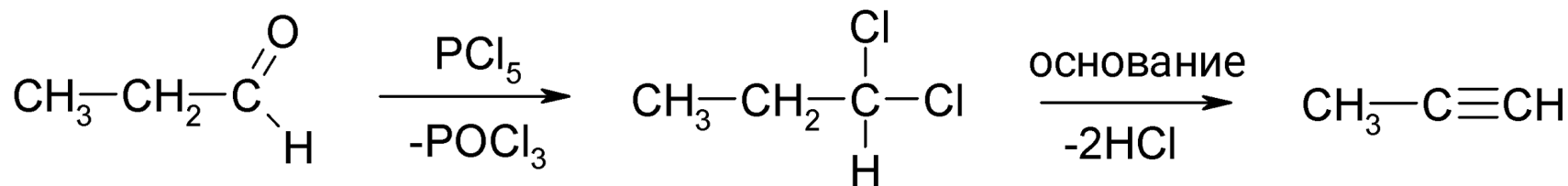
бензиловый спирт

натрия

Реакция Тищенко:



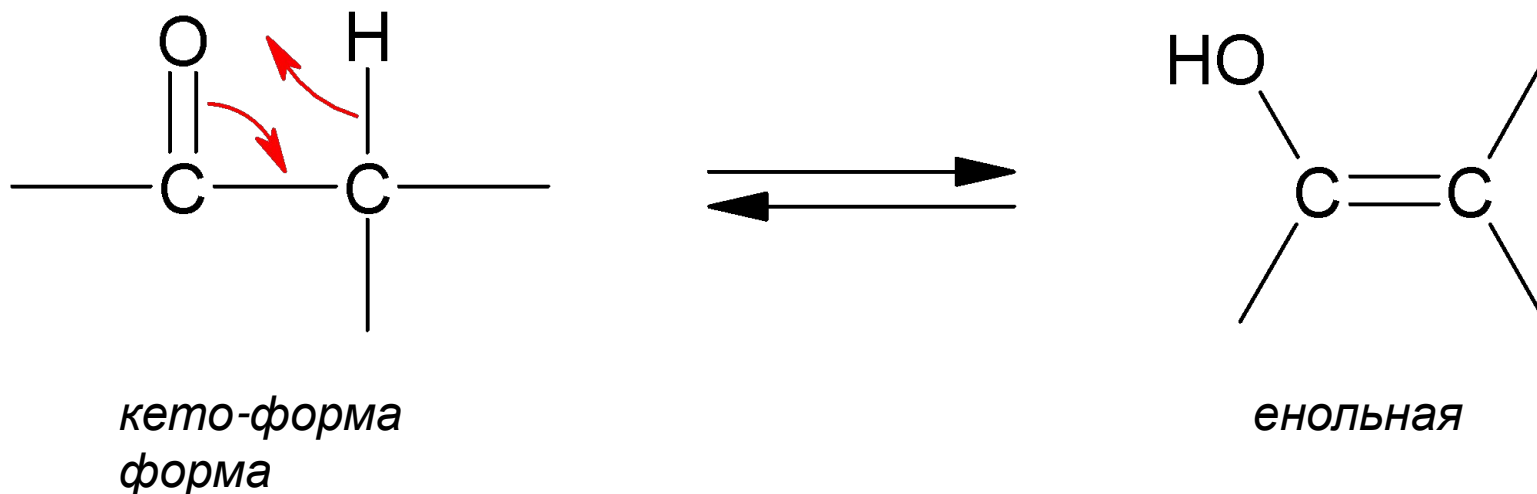
□ 5.3. Замещение атома кислорода на атомы галогенов.



пропаналь
пропин

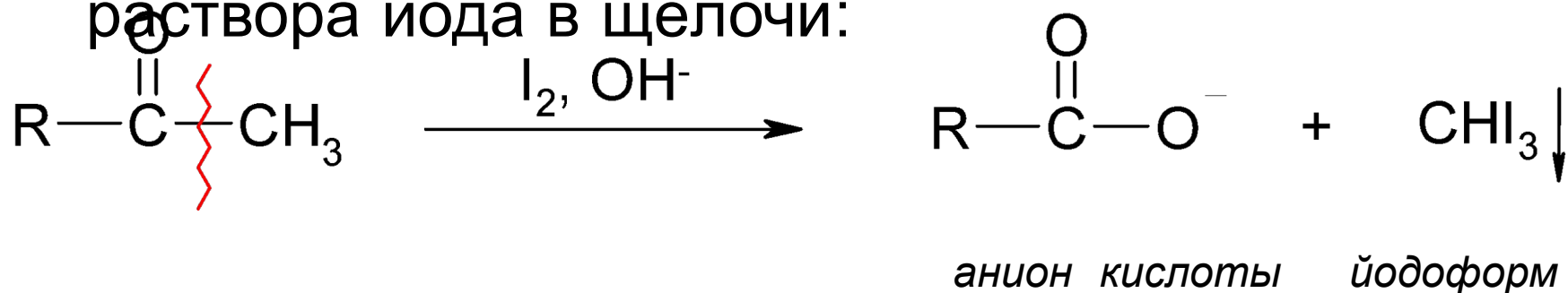
1,1-дихлорпропан

5.4. Енолизация карбонильных соединений и галоформная реакция

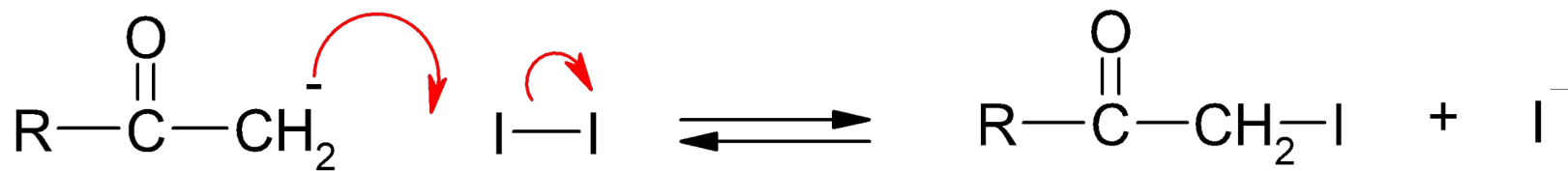
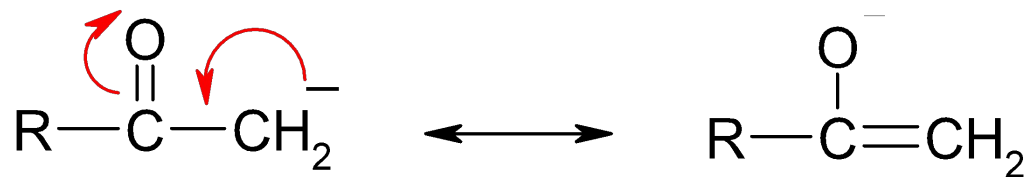
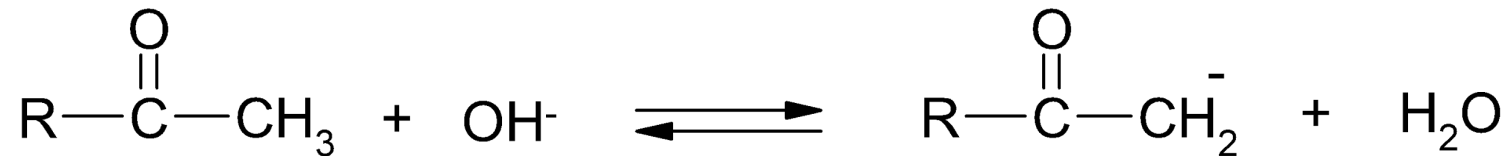


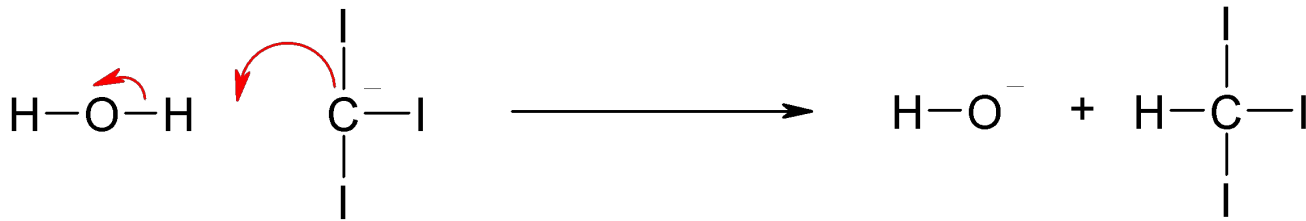
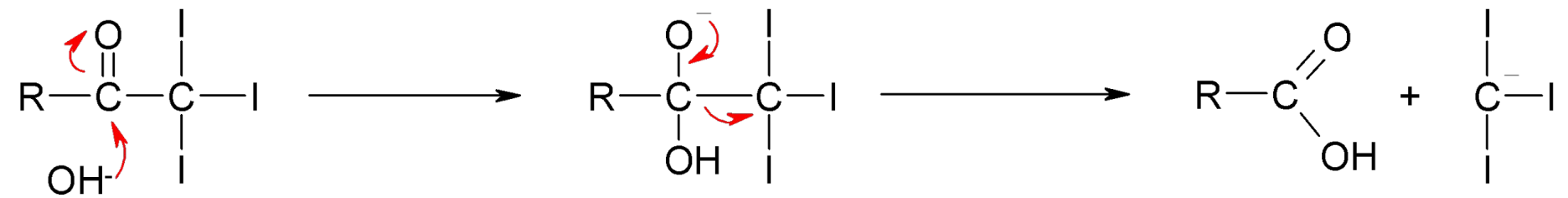
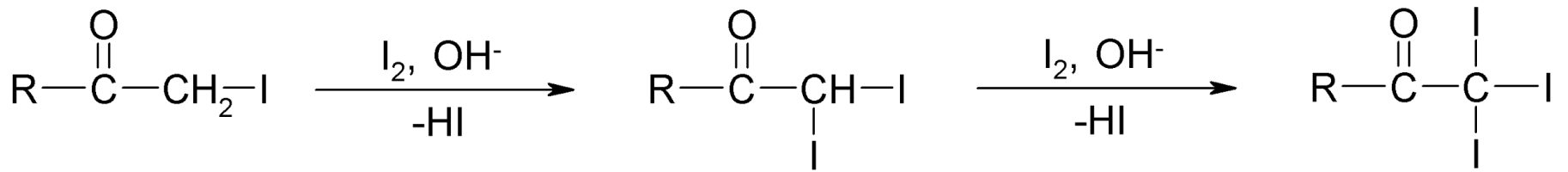
В большинстве случаев равновесие сдвинуто влево – енолы превращаются в кето-формы (правило Эльтекова)

- Обычной качественной реакцией на соединения, содержащие группу $\text{CH}_3\text{-C(O)-}$, является йодоформная реакция - появление светло-жёлтого осадка при добавлении раствора йода в щёлочи:



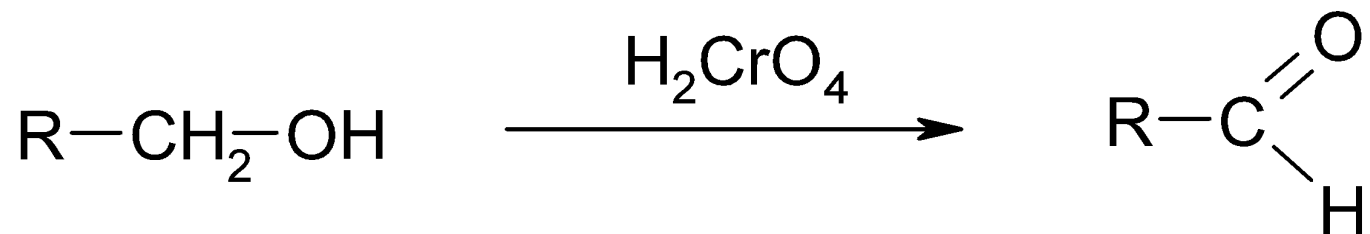
□ Механизм



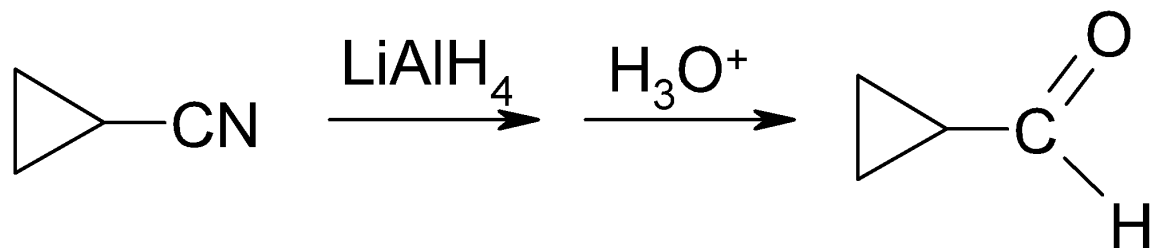


□ 6. Получение альдегидов и кетонов

□ 6.1. Окисление спиртов

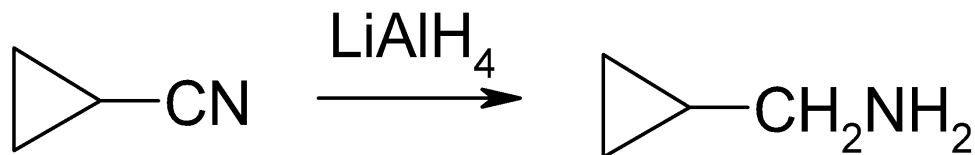


□ 6.2. Восстановление нитрилов

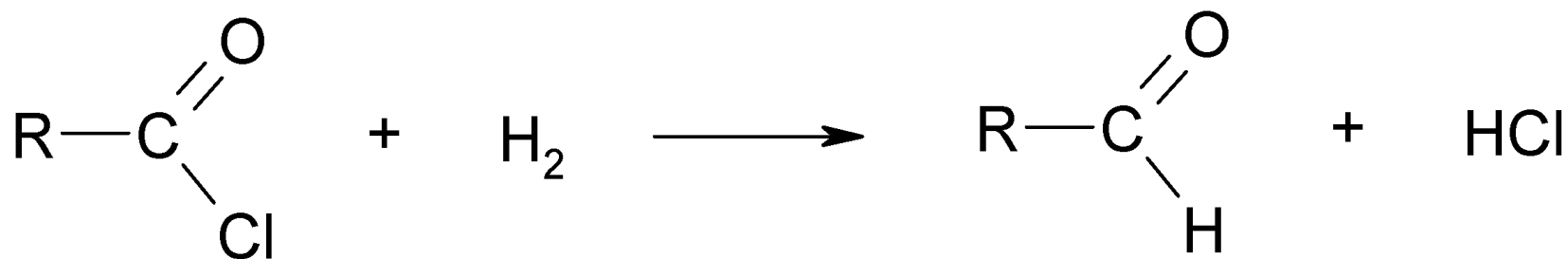


циклопропаннитрил

циклопропанкарбоксальдегид

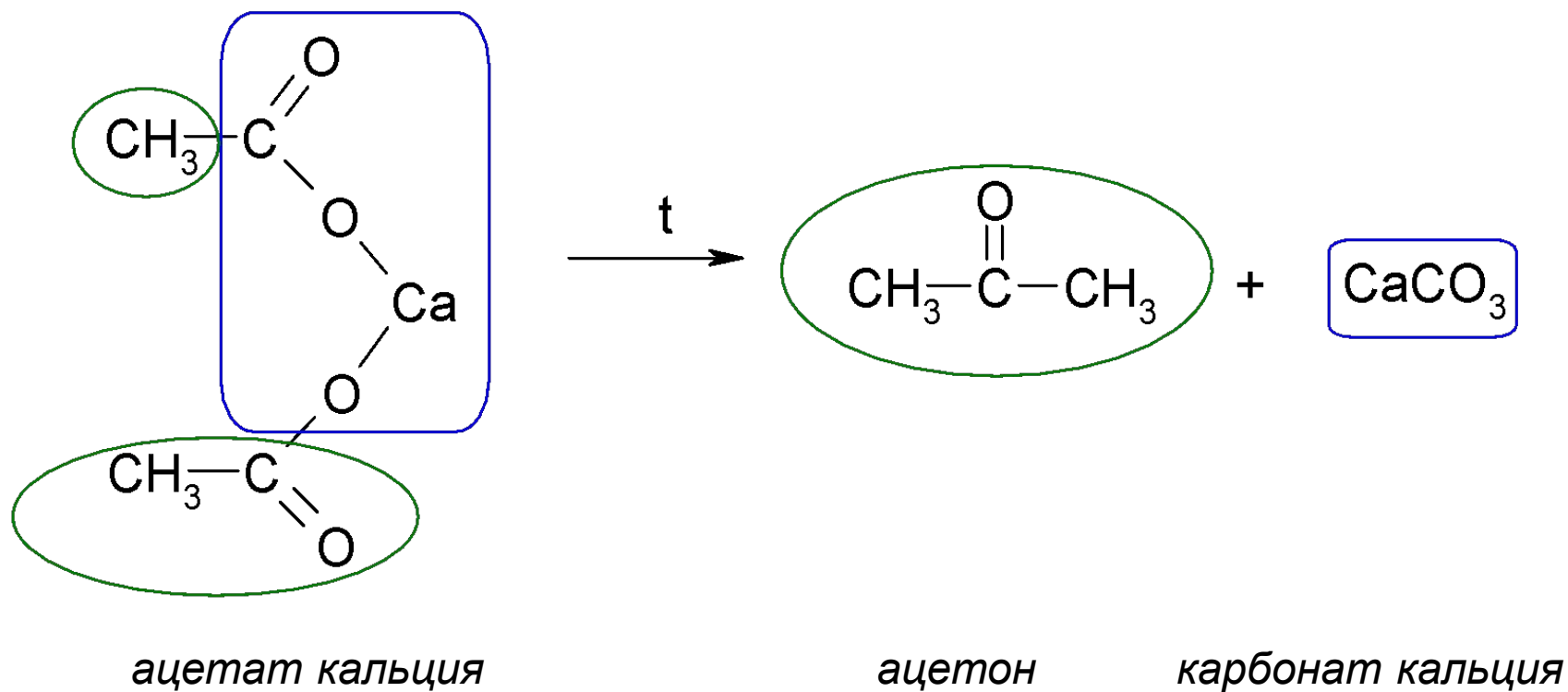


6.3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот – реакция Розенмунда



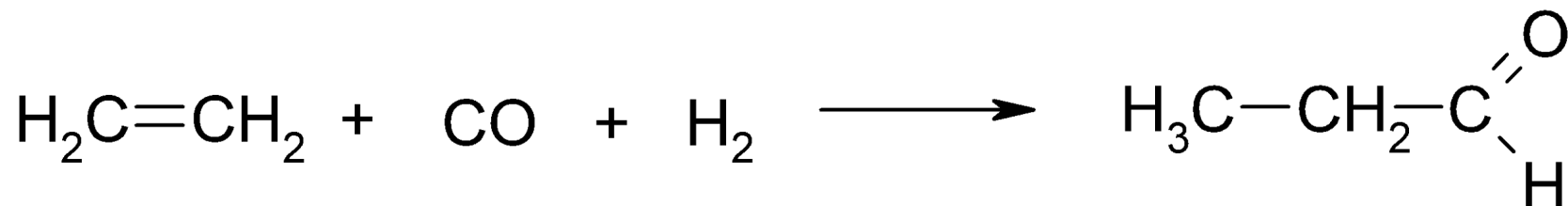
Реакция была открыта в 1872 году А.М. Зайцевым и подробно исследована К.В. Розенмундом в 1918 году

▣ 6.4. Пиролитическая кетонизация

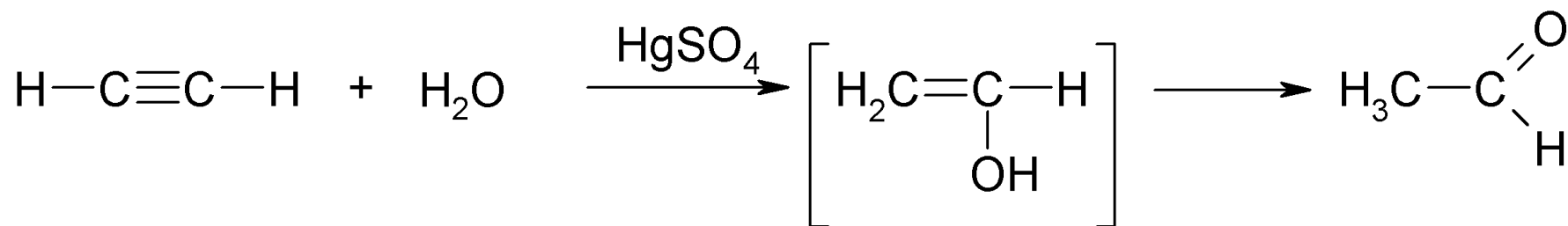


□ 6.4. Оксосинтез (гидроформилирование)

- Присоединение угарного газа и водорода к алкенам в присутствии кобальтовых катализаторов при нагревании 140-180°C и давлении 3-8 МПа:



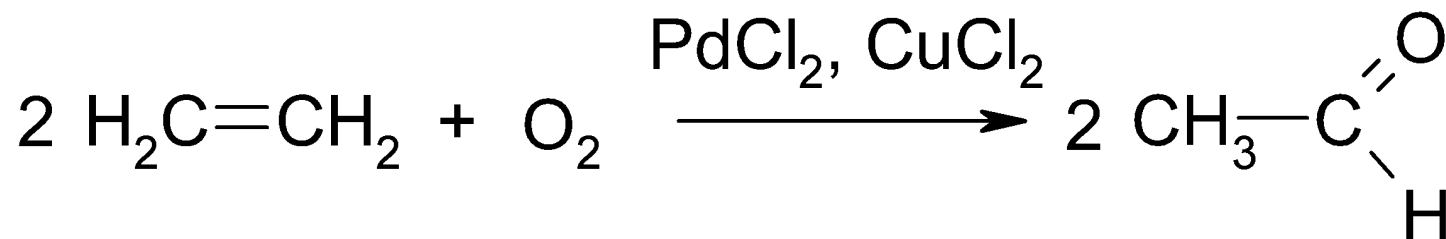
□ 6.5. Реакция Кучерова



виниловый спирт

этаналь

▣ 6.6. Реакция Вакера-Хёхста

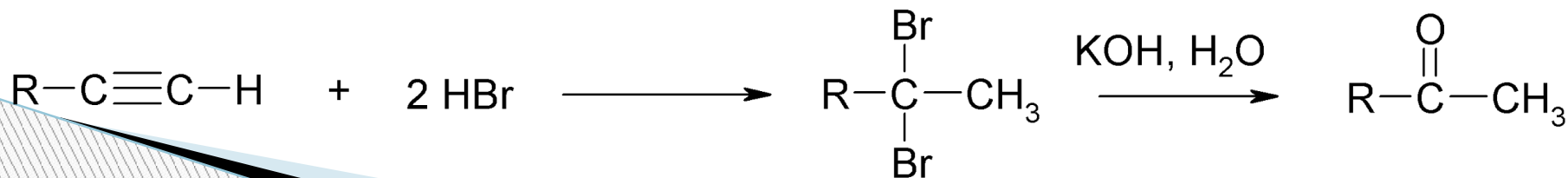
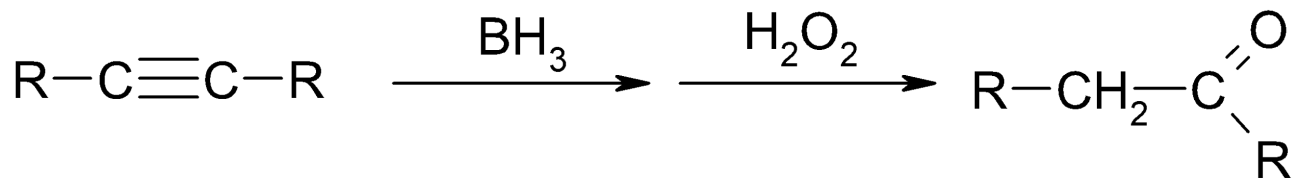
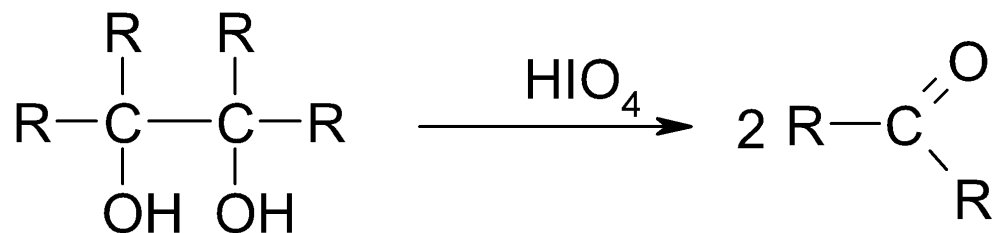
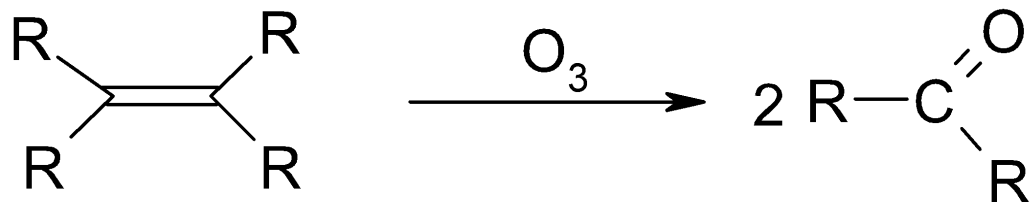


Эта реакция в настоящее время в основном используется для промышленного синтеза ацетальдегида.

Ацетальдегид (этаналь, уксусный альдегид), CH_3CHO , бесцветная жидкость с резким запахом, $t_{\text{кип}} = 20,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

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!**