

*Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии*



*Направление
подготовки*

Органическая химия

Тема: Альдегиды и кетоны.

τ

π

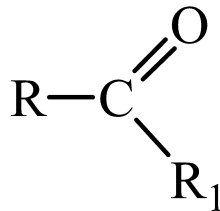
Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н

Классификация

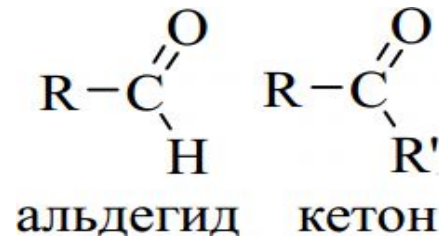
По природе радикала:

1. На *альдегиды* и *кетоны*

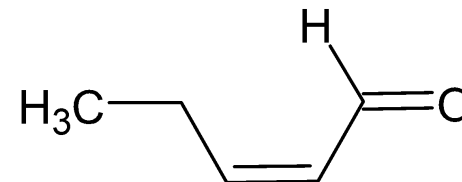
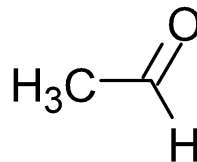
Альдегиды и кетоны относятся к *карбонильным соединениям* (содержат группу $>C=O$) и имеют общую формулу:



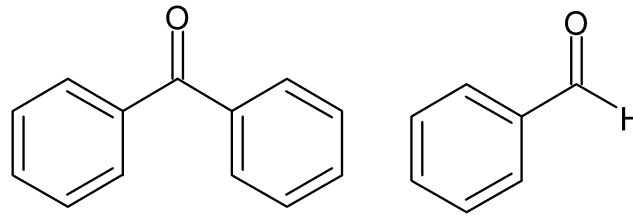
для альдегидов - $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}=\text{Alk}$, для кетонов - $\text{R}=\text{R}_1=\text{Alk}$



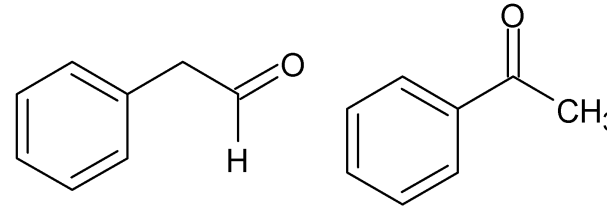
1.1. *Жирного* ряда (предельные и непредельные):



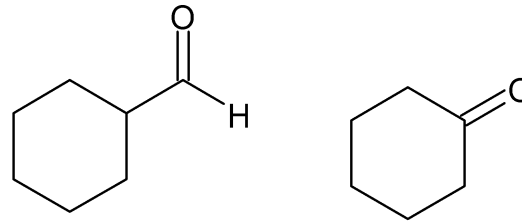
1.2. Ароматические:



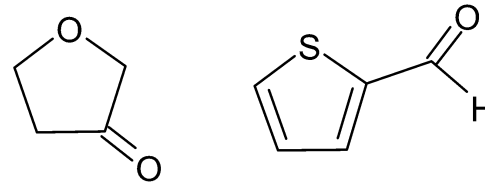
1.3. Жирноароматические:



1.4. Ряды циклопарафинов:

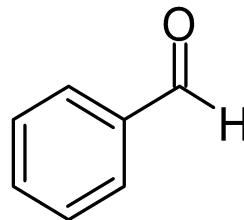


1.5. Гетероциклические :

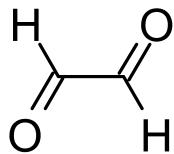


2. По количеству C=O – групп:

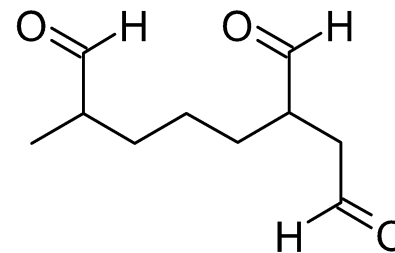
2.1. Моно-



2.2. Ди-

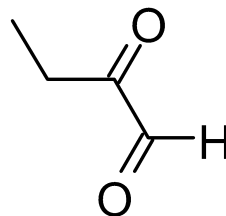


2.3. Поли-

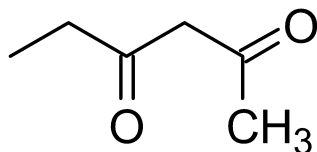


3. По взаимному расположению C=O – групп:

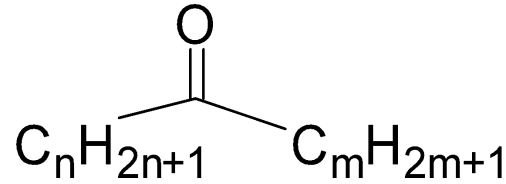
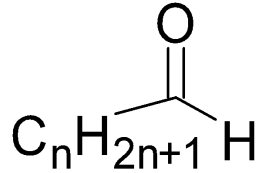
3.1. α - (1,2-)



3.2. β - (1,3-)



Альдегиды и кетоны жирного ряда (предельные)

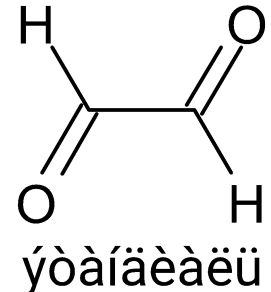


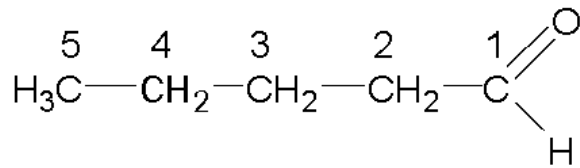
Тривиальные названия альдегидов производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

По рациональной номенклатуре названия альдегидов строятся с использованием в качестве основы названия уксусного альдегида. Более сложные альдегиды рассматриваются как производные с замещением атомов водорода в метильной группе уксусного альдегида на более сложные радикалы.

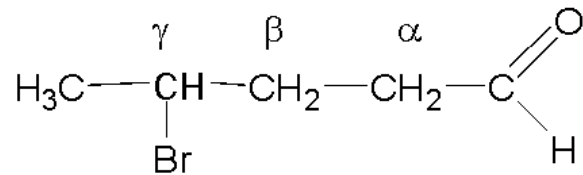
По номенклатуре ИЮПАК алифатические альдегиды называют по самой длинной углеродной цепи, прибавляя к названию алифатического углеводорода суффикс -аль.

Наличие в соединении двух альдегидных групп обозначается -диаль:

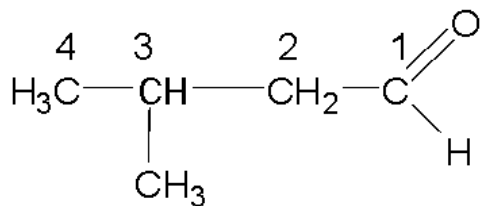




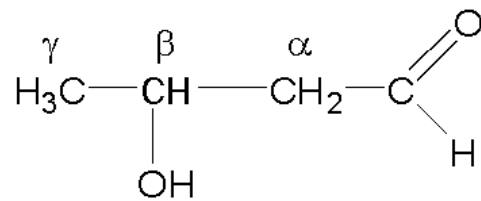
âàèäðèàíî âûé àëüäâëä,
 î ðî î èèóèñîñí û é àëüäâëä
 î áí àí àëü



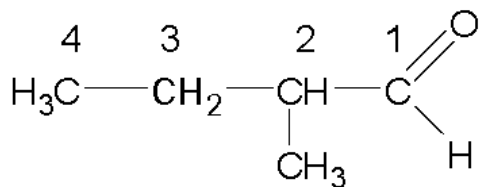
γ-áðî î âàèäðèàíî âûé àëüäâëä



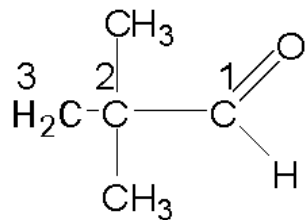
èçî âàèäðèàíî âûé àëüäâëä,
 èçî î ðî î èèóèñîñí û é àëüäâëä,
 3-î àèèäóàí àëü



β-ãèðî èñè àñèýí û é àëüäâëä



ì àèèýòèèóèñîñí û é àëüäâëä,
 2-î àèèäóàí àëü

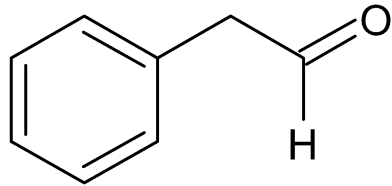
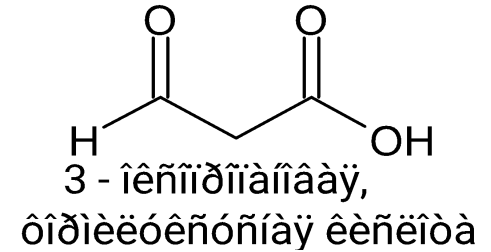


òðè àèèóèñîñí û é àëüäâëä,
 2,2-ãè àèèðî î áí àëü

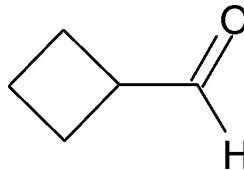
Нумерацию цепи начинают от углеродного атома, принадлежащего альдегидной группе. В названии номер при альдегидной группе не ставят.

Если в соединении имеется другая группа, имеющая преимущество как главная группа, то альдегидную группу называют, используя приставку **формил-**.

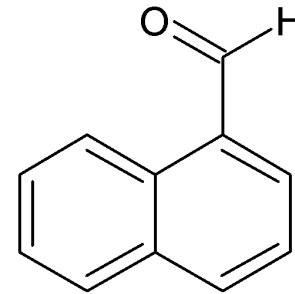
Циклы с альдегидной группой в боковой цепи называют как замещённые алифатические альдегиды, или используя суффикс **-карбальдегид**.



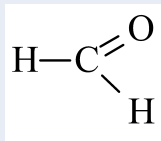
бензальдегид



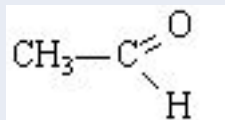
циклобутаналь



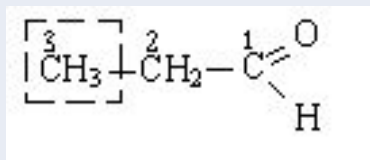
1-формилнафталин



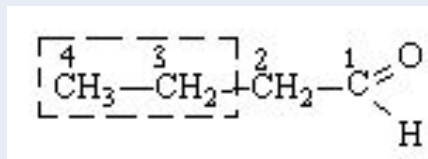
**Муравьиный альдегид, метаналь
формальдегид.**



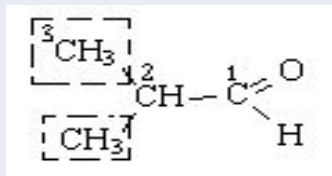
**Уксусный альдегид, этаналь,
ацетальдегид**



**Пропионовый альдегид, пропаналь,
метилуксусный альдегид**



**Масляный альдегид, бутаналь,
этилуксусный альдегид**



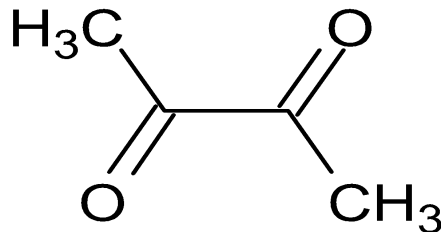
**Изомасляный альдгид, 2-
метилпропаналь,
диметилуксусный альдегид**

Для **кетонов** тривиальное название используется для первого представителя – ацетона (CH_3COCH_3).

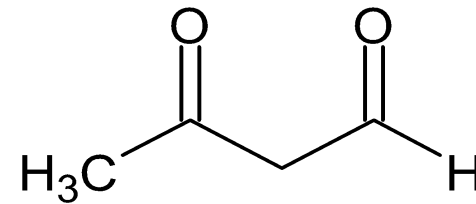


По рациональной номенклатуре названия строятся путем перечисления радикалов, связанных с карбонильной группой, и добавлением основы «**-кетон**» (например, метилэтилкетон — $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$).

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК названия алифатических и алициклических кетонов образуют, прибавляя суффикс -он или -дион (для дикетонов).



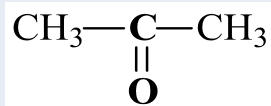
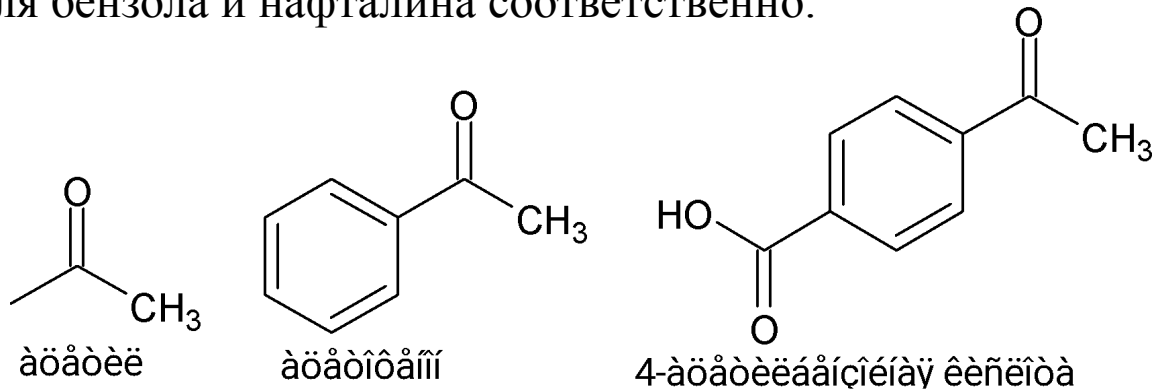
2,3-бутонадийон



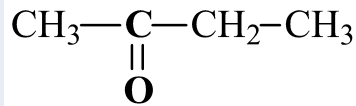
3-пентанон

Если в соединении имеется другая группа, имеющая преимущество как главная, то для обозначения карбонильной группы используется приставка ОКСО-.

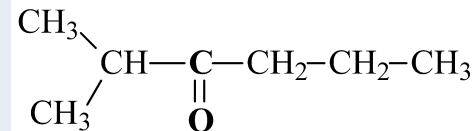
Циклические кетоны с кето- группой в боковой цепи называют по радикалам. Кроме того, допускаются названия по алифатическому кетону или по циклической структуре. В последнем случае боковая цепь называется как ацильный радикал. Суффиксы -фенон, -нафтон допустимы только для бензола и нафталина соответственно.



**Диметилкетон,
ацетон, пропанон**



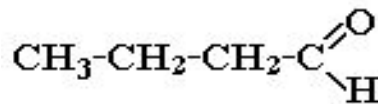
Метилэтилкетон, бутанон-2



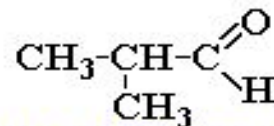
**Пропилизопропилкетон,
2-метилгексанон-3**

Изомерия альдегидов

Изомерия углеродного скелета,
начиная с C_4



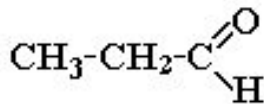
бутаналь



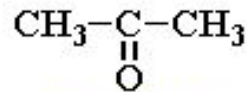
2-метилпропаналь

Межклассовая изомерия:

- с кетонами, начиная с C_3

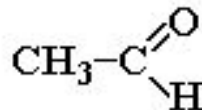


пропаналь

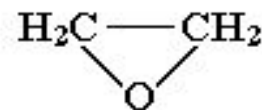


пропанон
(ацетон)

- циклическими оксидами (с C_2)

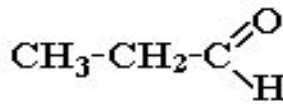


этаналь
(ацетальдегид)



этиленоксид
(эпоксид)

- непредельными спиртами и
простыми эфирами (с C_3)

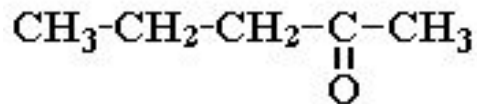


пропаналь

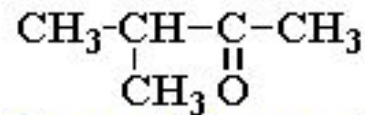


Изомерия кетонов

Углеродного скелета (с C₅)

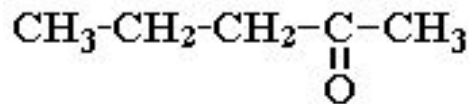


пентанон-2

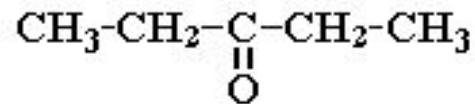


3-метилбутанон-2

Положения карбонильной группы (с C₅)



пентанон-2



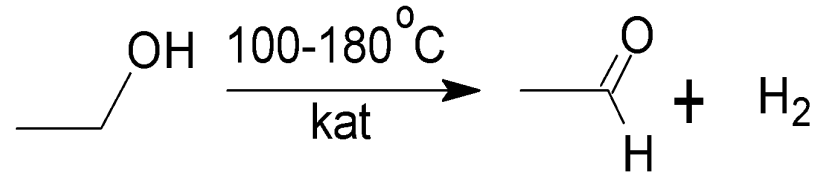
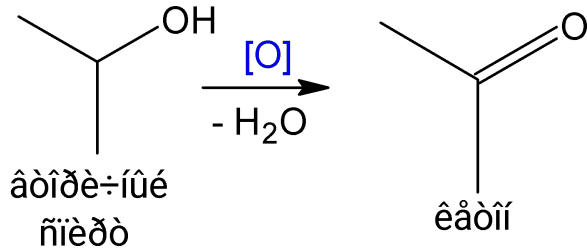
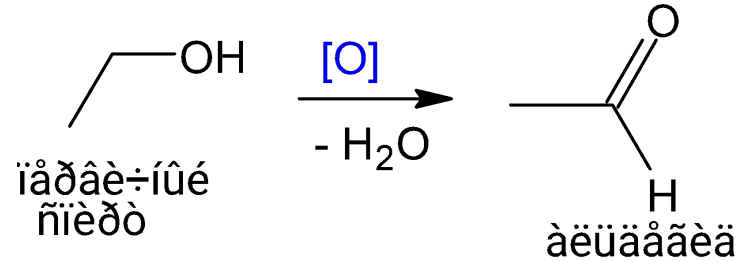
пентанон-3

Межклассовая изомерия аналогична альдегидам

Способы получения

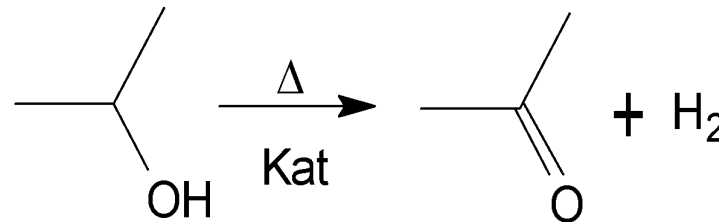
1. Окисление спиртов:

в качестве окислителей применяют $K_2Cr_2O_7$ /разб. H_2SO_4 , CrO_3 /разб. H_2SO_4 , CrO_3 в пиридине, MnO_2 .

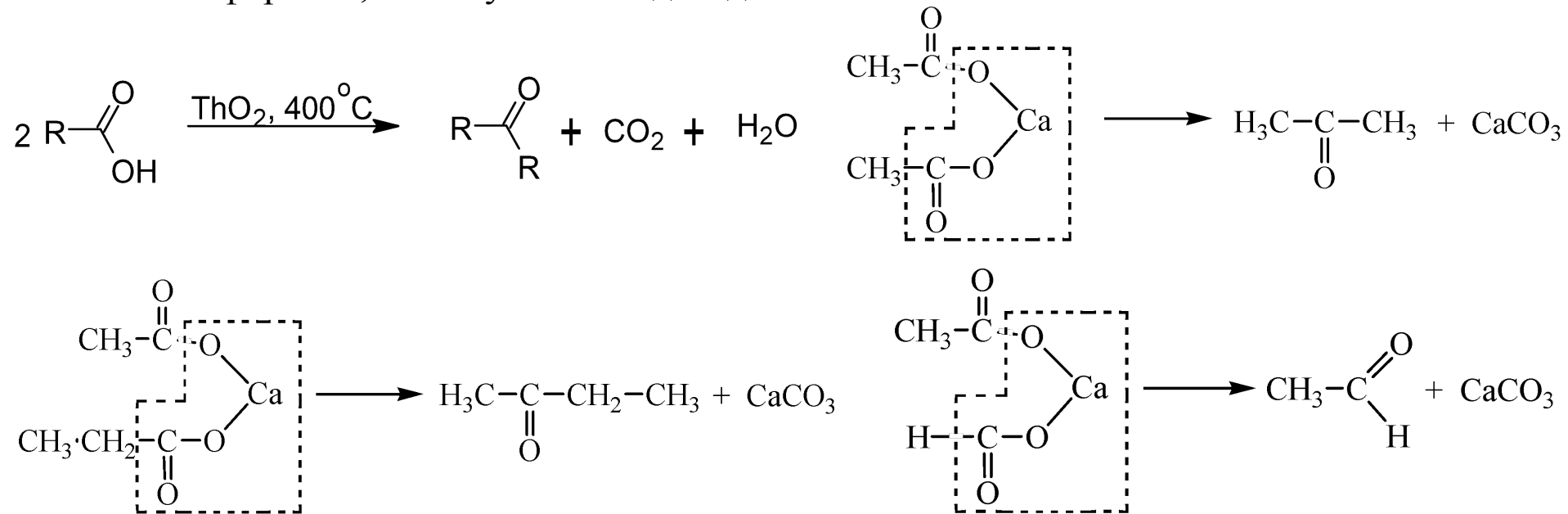


2. Дегидрирование спиртов:

в настоящее время процесс сохранил свое значение только для получения формальдегида (катализатор – Cu, $300^\circ C$):

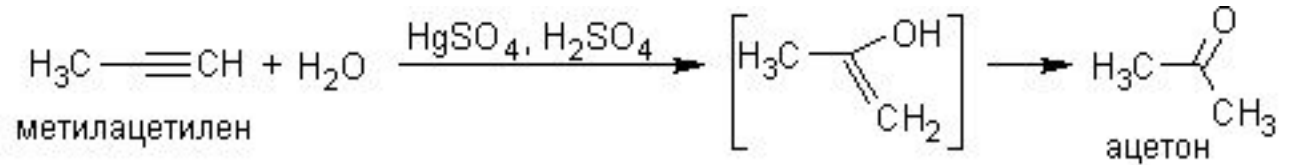
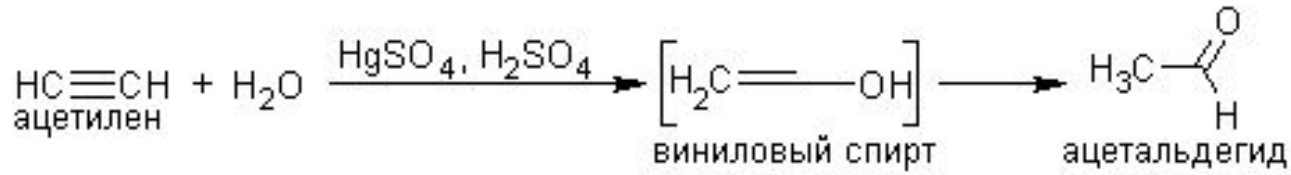


3. Термическое разложение (сухая перегонка) Th-, Ca- и Ba-солей карбоновых кислот Кетоны и альдегиды могут быть получены термическим разложением солей одноосновных кислот. Если для реакции берут смесь солей двух кислот или смешанную соль, то протекает реакция между молекулами разных солей. Если же одна из солей - формиат, то получают альдегид:

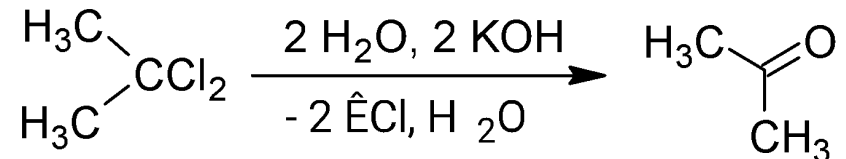
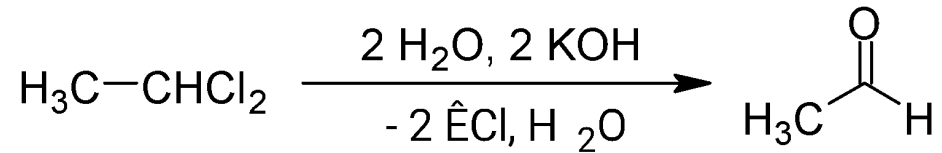


В реакцию могут быть введены непосредственно кислоты. Реакцию проводят при температуре 400-450°C в присутствии смеси окислов металлов ThO₂, MnO, CaO, ZnO. 14

4. Промышленный способ, гидратация алкинов:

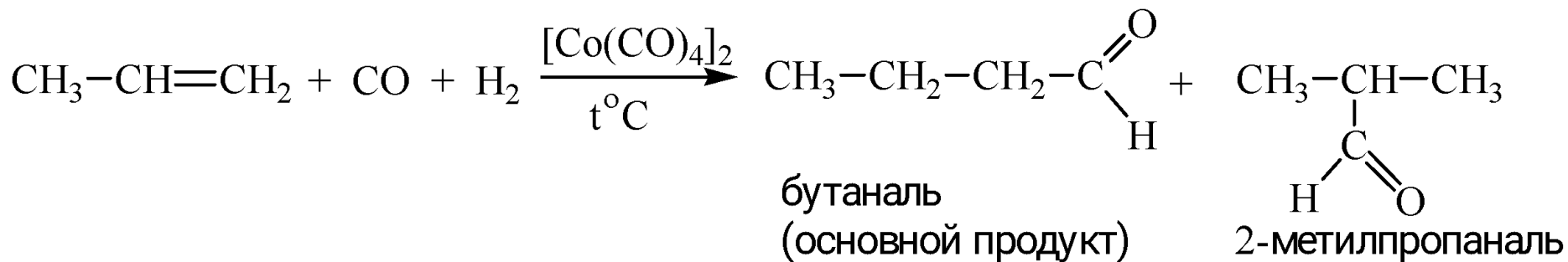


5. Гидролиз гем-дигалогенпроизводных:



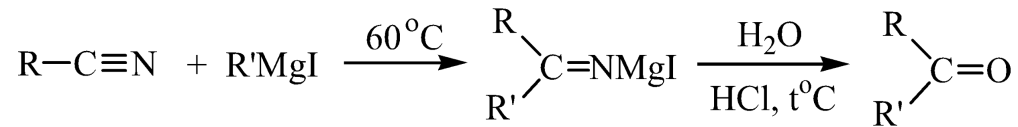
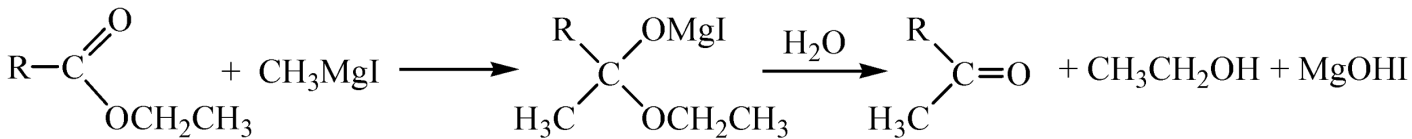
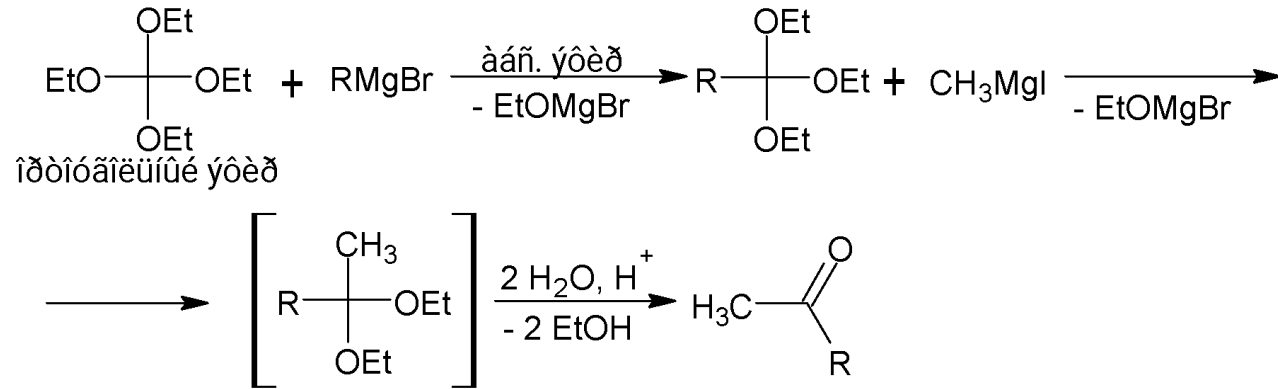
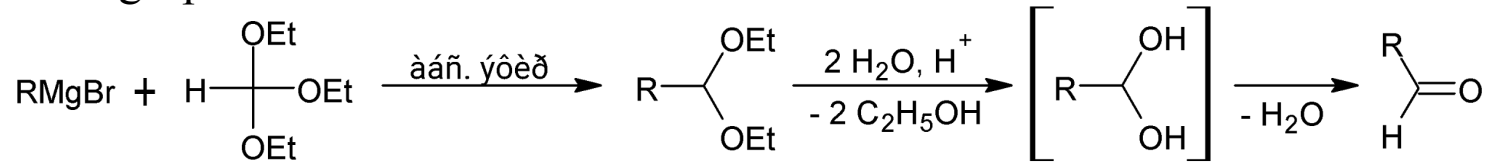
6. Оксосинтез (промышленный):

реакция открыта Реленом в 1938 г. (100-200°C, 100-250 атм CO, катализатор). Процесс (*оксосинтез, гидроформилирование*) катализируется дикобальтоктакарбониллом $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Лучше – Rh–Ph₃P, давление ниже.

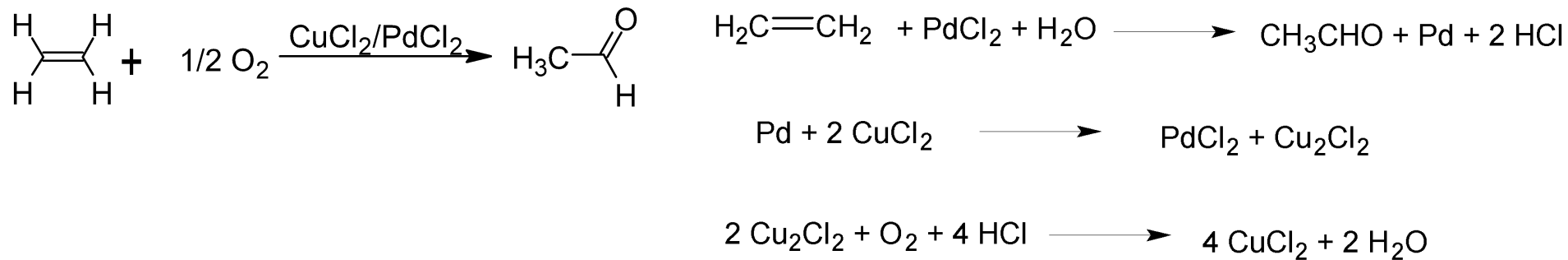


Практическое значение имеют пропионовый, *n*- и изо- масляные альдегиды, получаемые гидроформилированием этилена и пропилена.

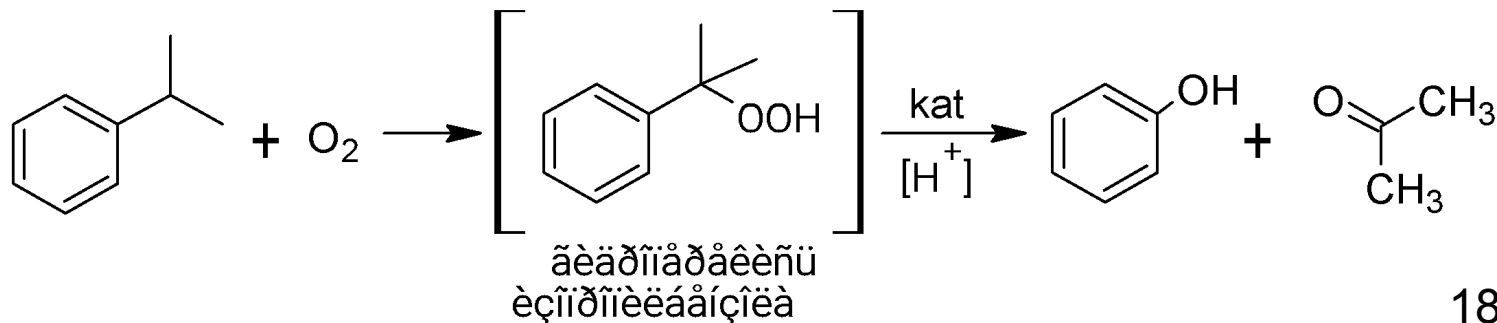
7. Из Mg-органических соединений:



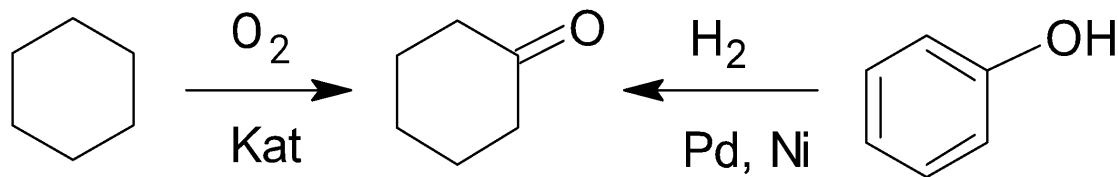
8. «Вакер-процесс»: основным современным методом получения уксусного альдегида является каталитическое окисление этилена. Этилен окисляют в водном растворе, содержащем хлориды палладия (II) и меди (II). Катализатор регенирируют при действии кислорода в условиях непрерывного синтеза:



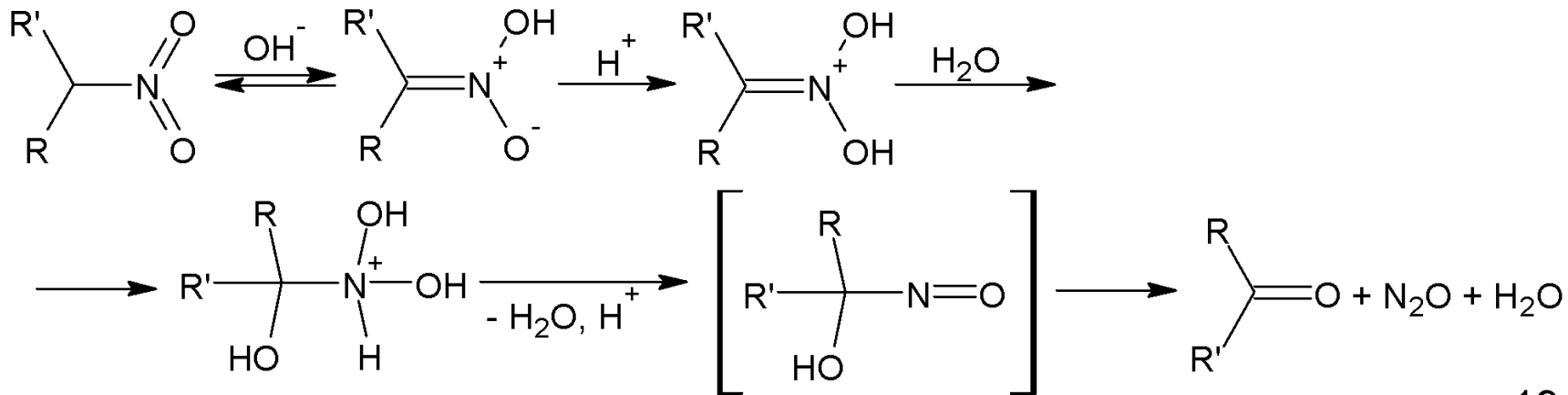
9. Окисление кумола – получение ацетона:



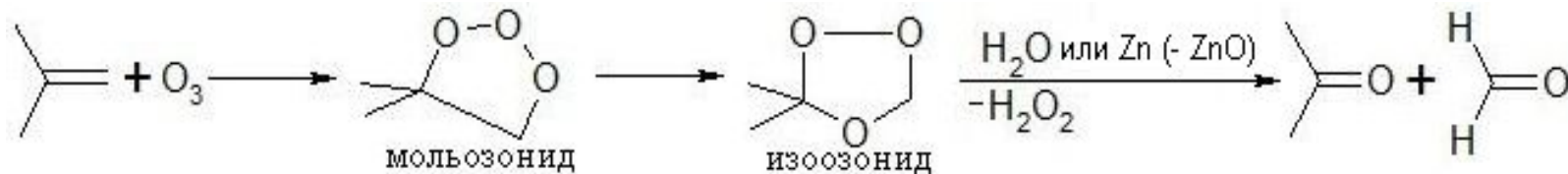
10. Окисление и восстановление:



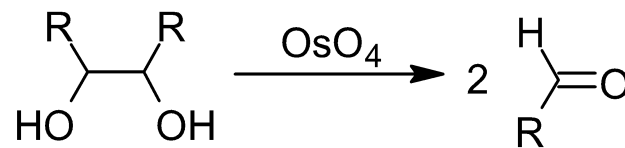
11. Реакция Нефа:



12. Озонирование алкенов:

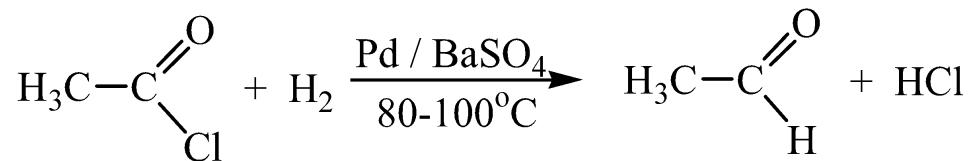


13. Окислительное расщепление виц-гликолей:



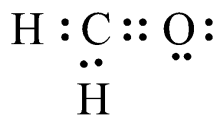
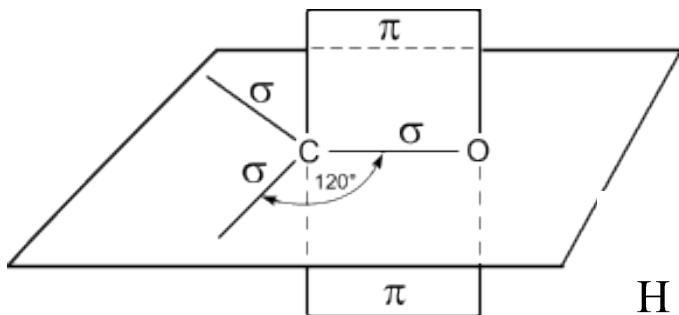
14. Восстановление ацилгалогенидов (хлорангидридов карбоновых кислот).

Реакция Розенмунда:

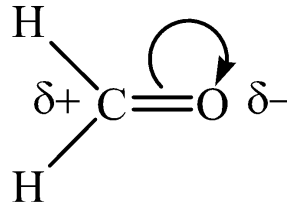


Строение карбонильной группы C=O

sp^2 -гибридизация, $l = 1,2 \text{ \AA}$, $\mu = 2,7 \text{ D}$



формула Льюиса



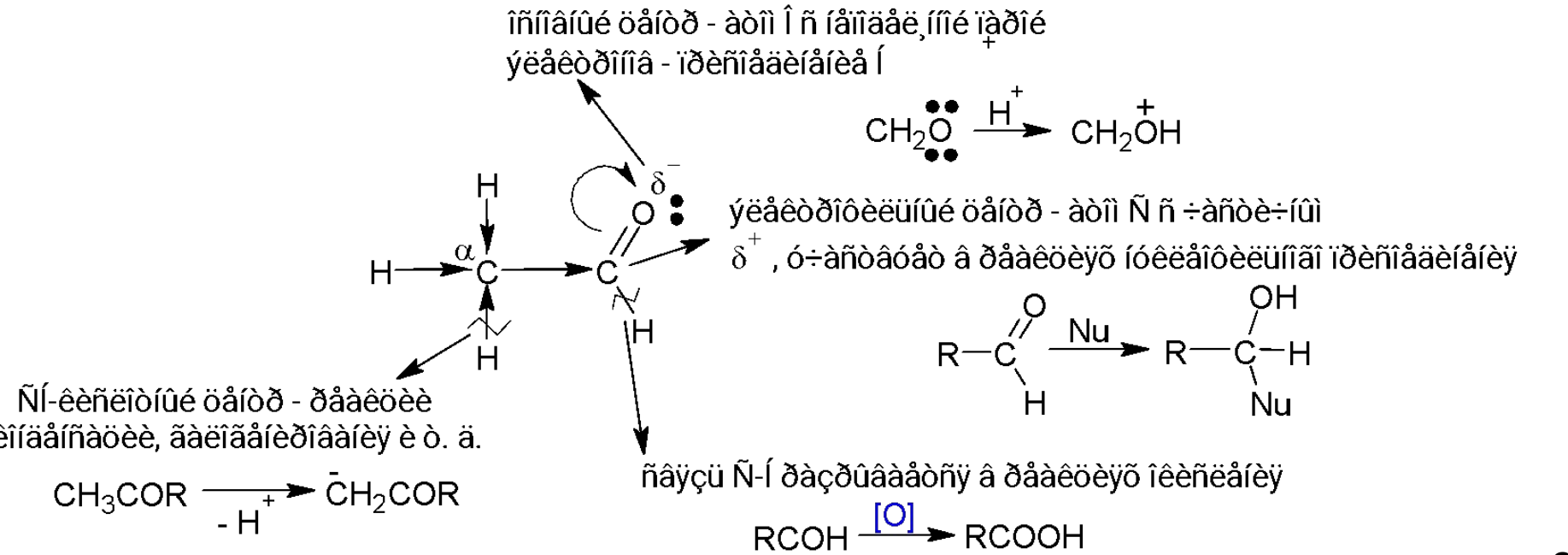
Связь углерод-кислород является одновременно более прочной и более реакционноспособной, чем двойная углерод – углеродная связь.

Повышенная реакционная способность связи C=O вызвана различием электроотрицательности углерода и кислорода.

В связи с появлением частичного положительного заряда на атоме углерода альдегиды и кетоны проявляют склонность к реакциям с нуклеофильными реагентами.

Альдегиды и кетоны имеют несколько реакционных центров. Особенности электронного строения служат причиной: протонирования карбонильной группы, СН – кислотности при наличии водородных атомов у α-углеродного атома.

СН-кислотность проявляется в повышенной подвижности атома водорода в α-положении по отношению к карбонильной группе, вызванной сильным –I-эффектом последней:



Физические свойства альдегидов и кетонов



Формальдегид – газ с резким запахом, растворим в воде.
Водный раствор формальдегида (40%) называют *формалином*.

Низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. Растворимость резко уменьшается с увеличением углеводородного.

Низшие альдегиды имеют резкий запах, который при сильном разведении напоминает запах плодов. Высшие гомологи имеют запах цветов и фруктов. Кетоны также обладают сильным запахом.

Плотность альдегидов и кетонов меньше единицы.

При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при более высоких температурах, чем альдегиды.

Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением углеродной цепи выше, чем у соединений изостроения.

Альдегиды и кетоны кипят при гораздо более низкой температуре, чем спирты того же состава. Это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных водородных связей.

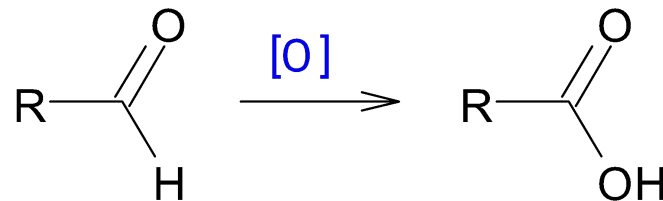
Температуры кипения карбонильных соединений значительно выше температур кипения углеводородов с той же молекулярной массой.

Физические свойства альдегидов и кетонов

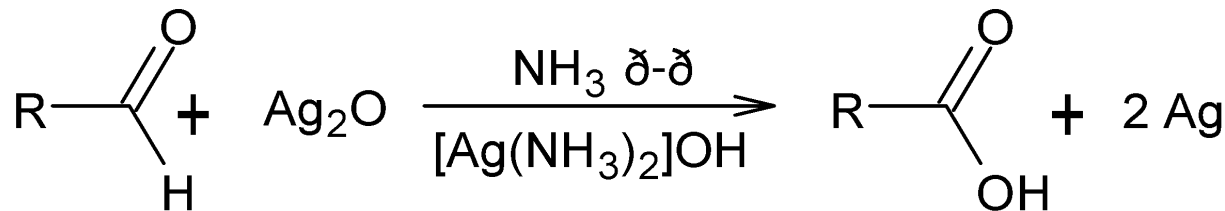
Альдегиды			Кетоны		
Формула	Т. пл.	Т. кип.	Формула	Т. пл.	Т. кип.
HCHO	-92	-21	-	-	-
CH_3CHO	-123.5	21	-	-	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	-81	49	CH_3COCH_3	-95	56
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	-99	76	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	-86	80
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	-92	103	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	-78	102

Химические свойства

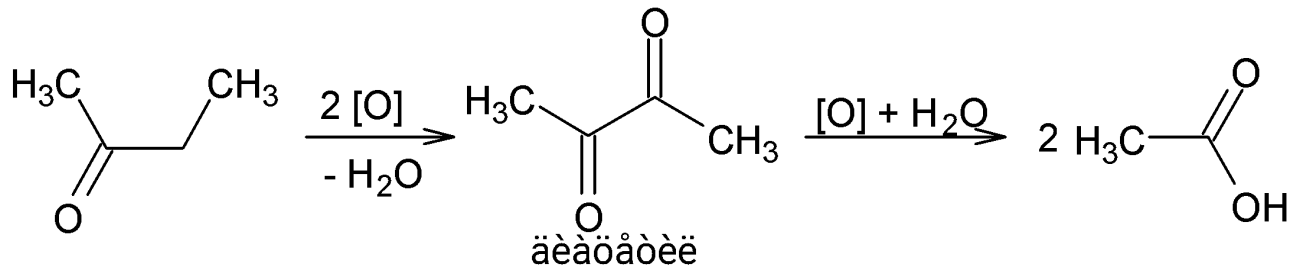
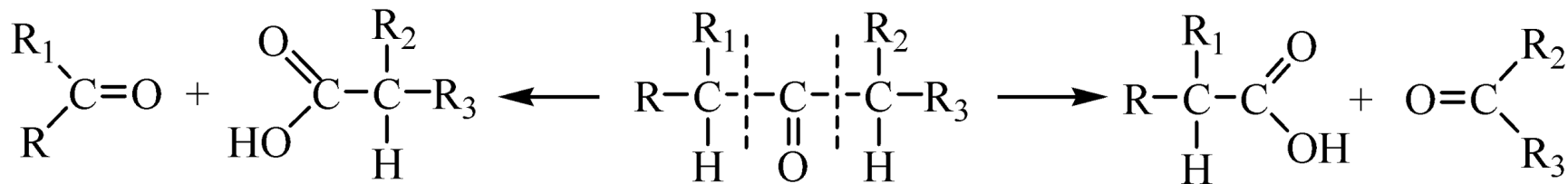
1. Окисление: альдегиды легко окисляются практически любыми окислителями, даже кислородом воздуха. Окисление альдегидов протекает значительно легче, чем окисление спиртов. Превращение альдегидов в карбоновые кислоты можно осуществить действием многих окислителей: HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , NaClO_2 , Ag_2O , щелочным раствором йода, соединениями хрома (VI).



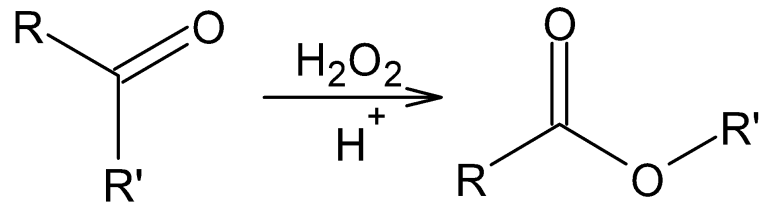
Реакция «серебряного зеркала»: используют для качественного обнаружения - восстановлением одновалентного серебра в аммиачном растворе:



Кетоны окисляются с трудом и не дают реакцию «серебряного зеркала»: в кислой и щелочной среде кетоны окисляются с расщеплением углерод – углеродной связи, при этом образуется смесь продуктов:

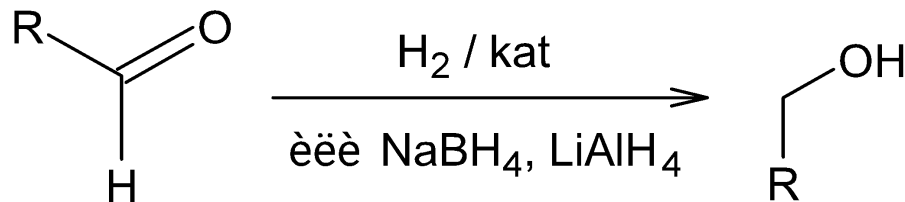


По Байеру-Виллигеру:

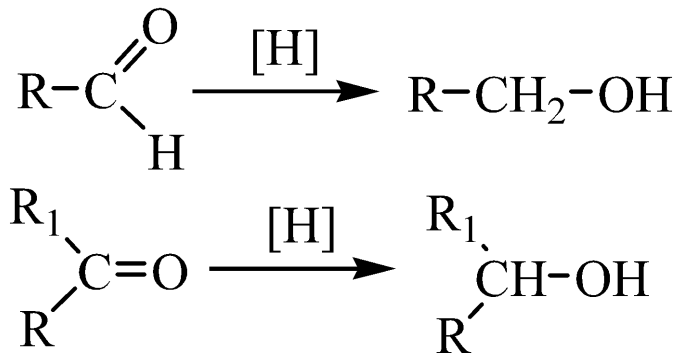


2. Присоединение

2.1 Восстановление: пригодны все металлические катализаторы.

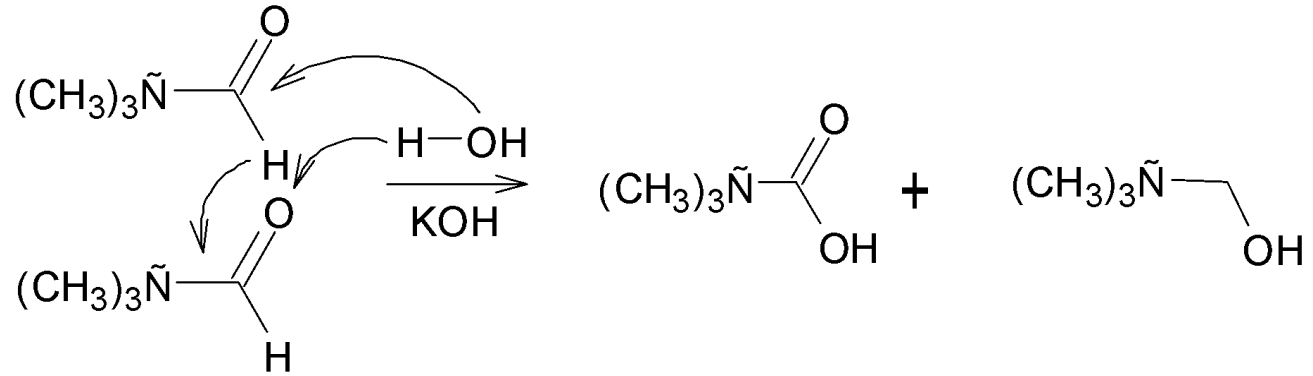


Восстановление альдегидов и кетонов водородом в момент выделения приводит к образованию первичных и вторичных спиртов:

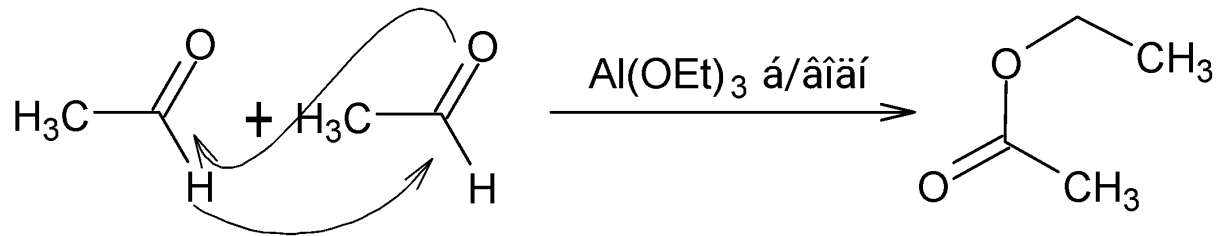


2.2 Диспропорционирование

А) Реакция Канниццаро (кетоны не реагируют):

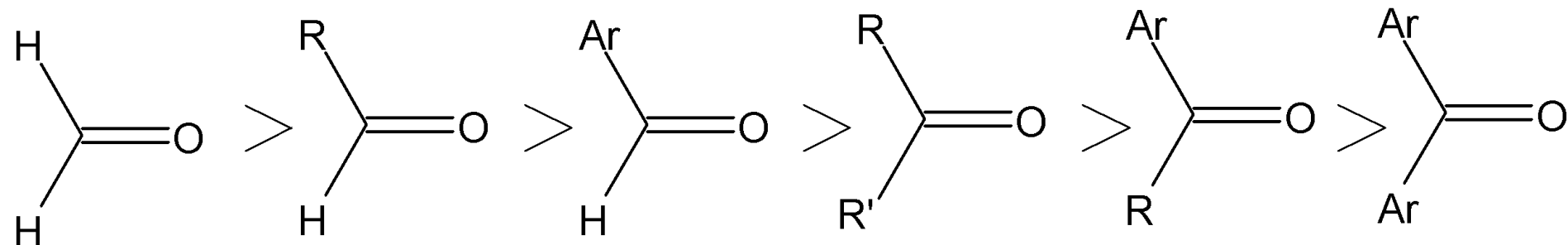


Б) Реакция Тищенко:



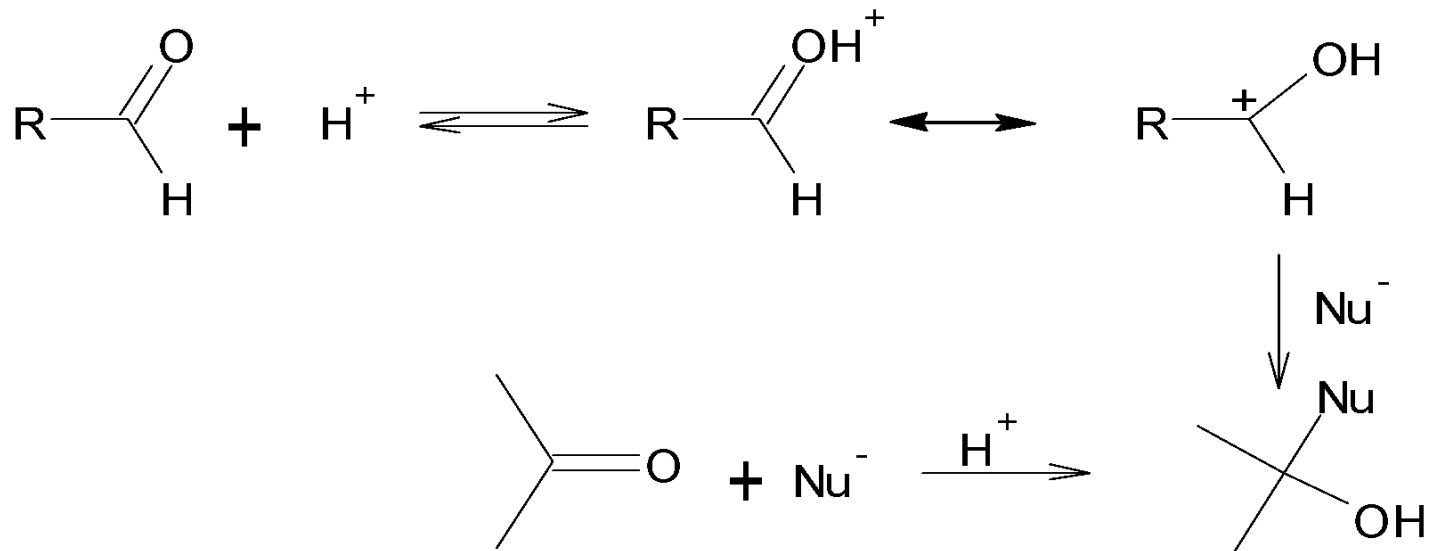
2.3 Реакции нуклеофильного присоединения

Реакционная способность С=О-группы определяется величиной положительного заряда на атоме С. В связи с появлением частичного положительного заряда на атоме углерода альдегиды и кетоны вступают в реакции с нуклеофильными реагентами.

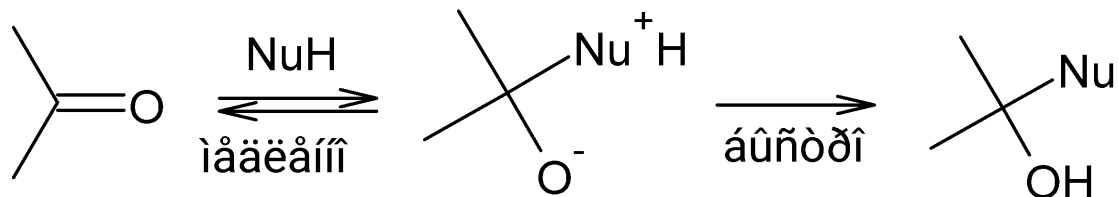


Алкильные радикалы проявляют +I-эффект, атомы Hal и полярные функциональные группы проявляют -I-эффект и увеличивают реакционную способность С=О-группы.

В кислой среде:

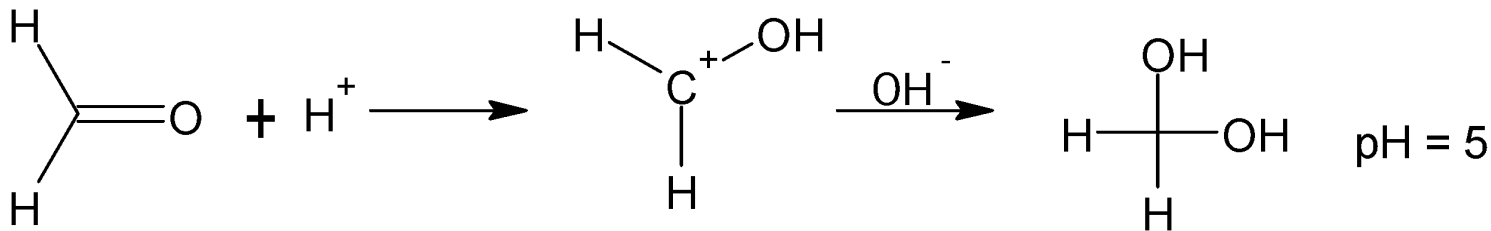


В нейтральной и щелочной среде:



А) Кислородсодержащие нуклеофилы:

1. Гидратация: вода присоединяется к альдегидам и кетонам, образуя неустойчивые *гем*-диолы:

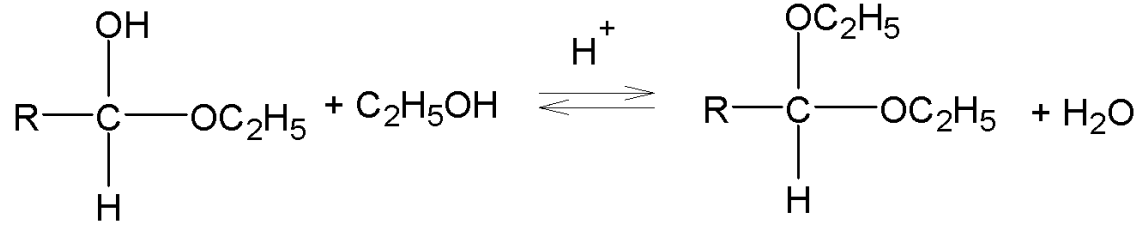
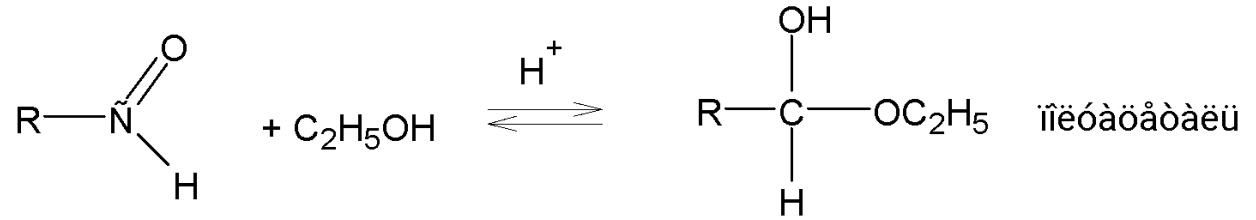


Содержание карбонильной формы и гем-диола в водных растворах альдегидов и кетонов

Соединение	Карбонильная форма, %	Гем-диол, %
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	0.05	99.95
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	43	57
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	99.8	0.2
$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{O}$	3	97

2. Присоединение спиртов: спирты, как и вода, обратимо присоединяются:

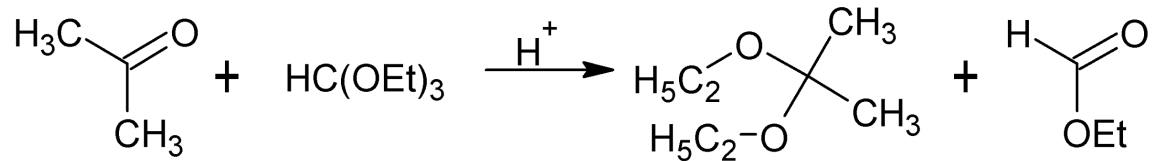
Ацетали:
(сухой HCl)



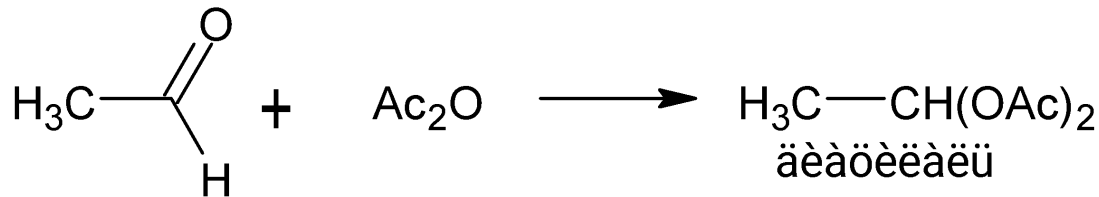
àöåðàëü

Образуются соединения, содержащие один алкоксильный остаток -OR' (полуацетали, полукетали) или два – ацетали, кетали. Катализируется и кислотами, и основаниями:

кетали

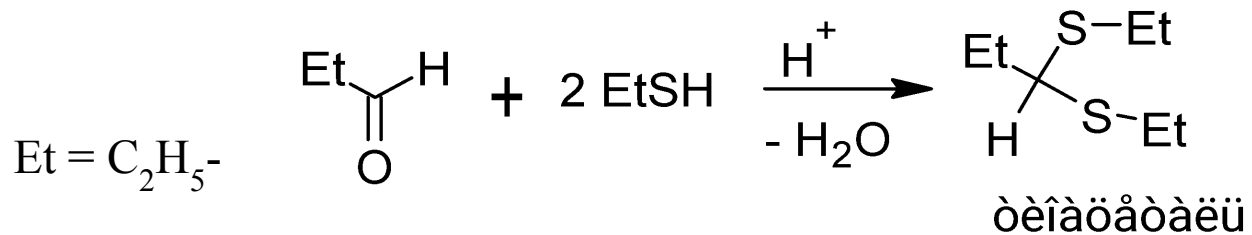


Ацилалли:

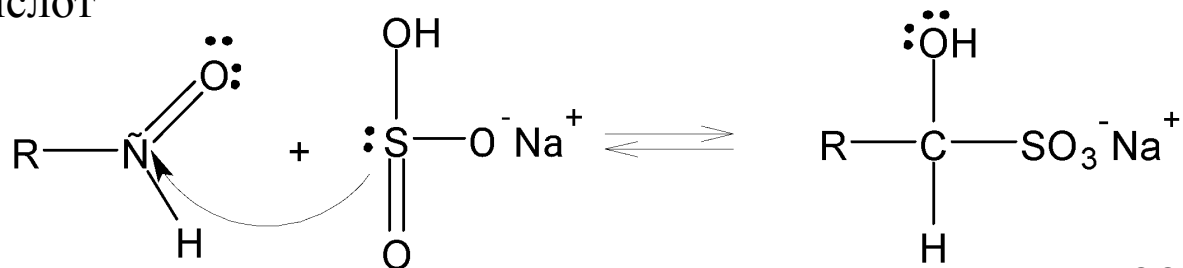


Б) Реакции с S-нуклеофилами:

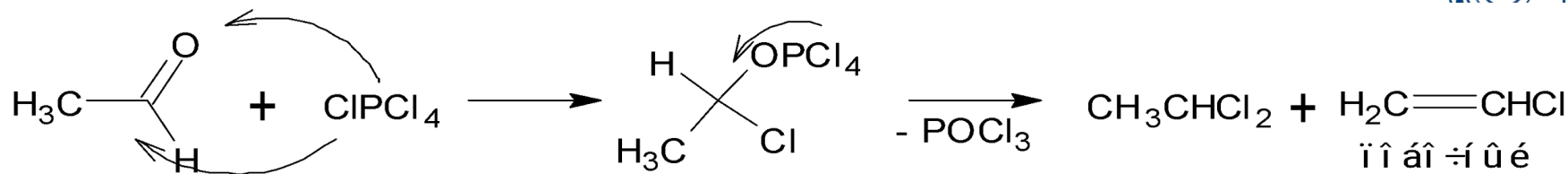
1. Образование тиоацеталей:



2. Присоединение NaHSO_3 : хорошо растворимые в воде соли α -гидроксиалкансульфоновых кислот



В) Реакции с галогеннуклеофилами (PCl_5 , PBr_5):

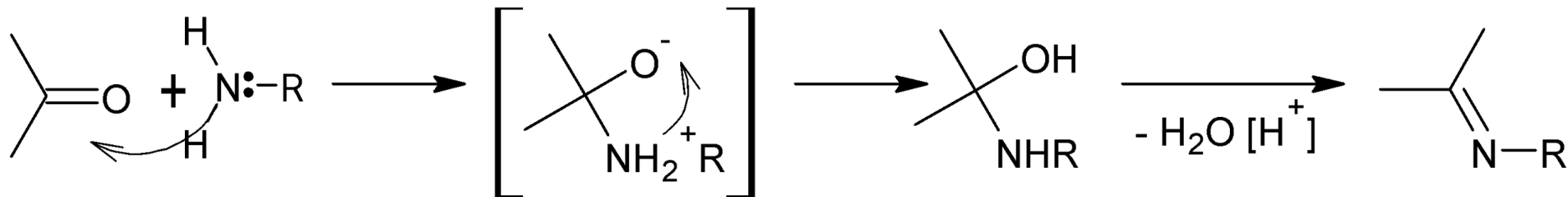


Г) Реакции с азотсодержащими нуклеофилами (присоединения – отщепления):

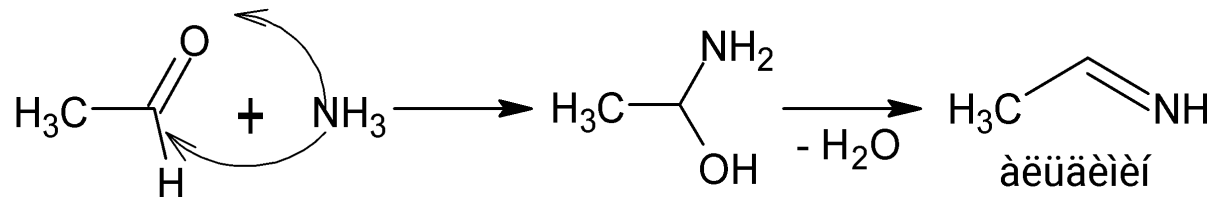
большинство реакций присоединения - отщепления - взаимодействию карбонильной группы с N-нуклеофилами. К N-нуклеофилам относят аммиак и его производные:

$\text{R}-\text{NH}_2$ где $\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{OH}$ (гидроксиламин), NH_2 (гидразин), NHC_6H_5 , NHCONH_2 , NHCSNH_2

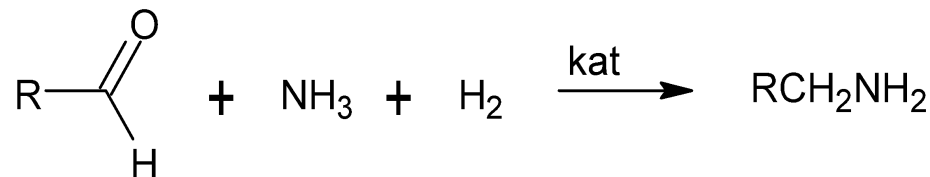
Механизм:



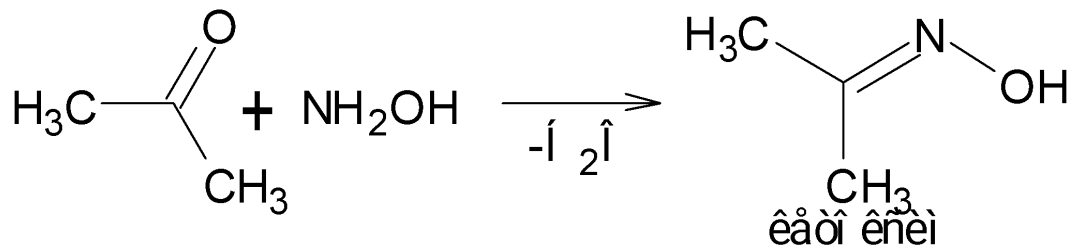
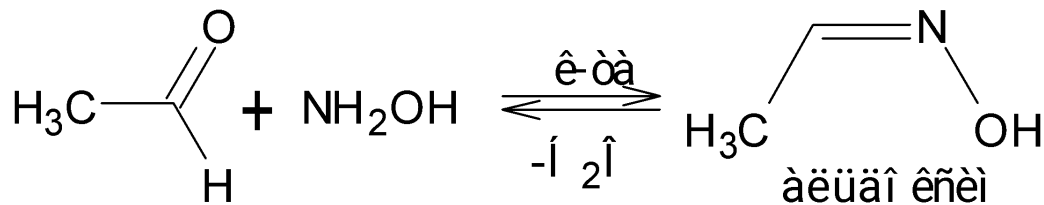
Взаимодействие с NH_3 :



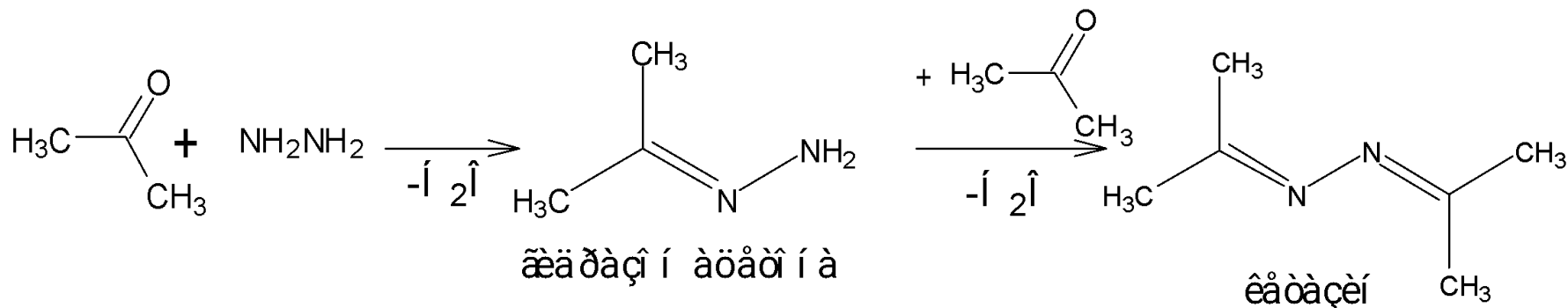
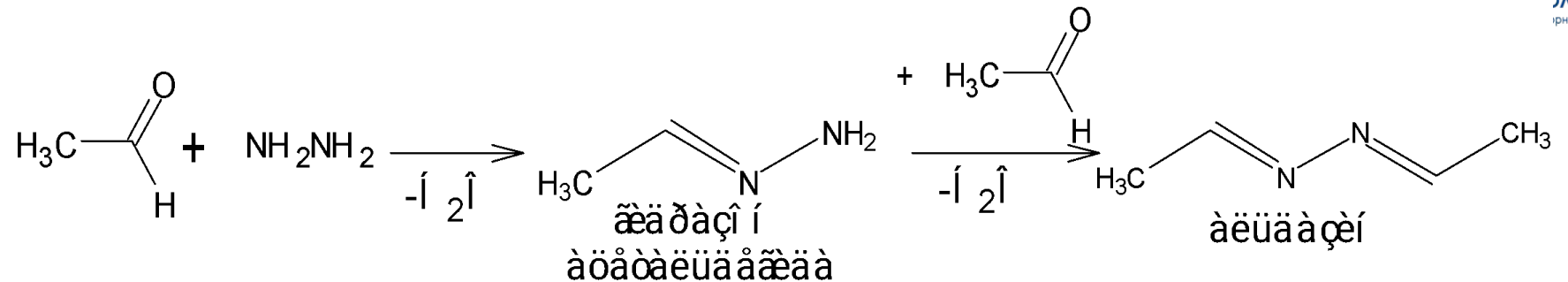
Восстановительное аминирование:



Реакция с NH_2OH :



Взаимодействие с N_2H_4 (гидразин) и $PhNHNH_2$:

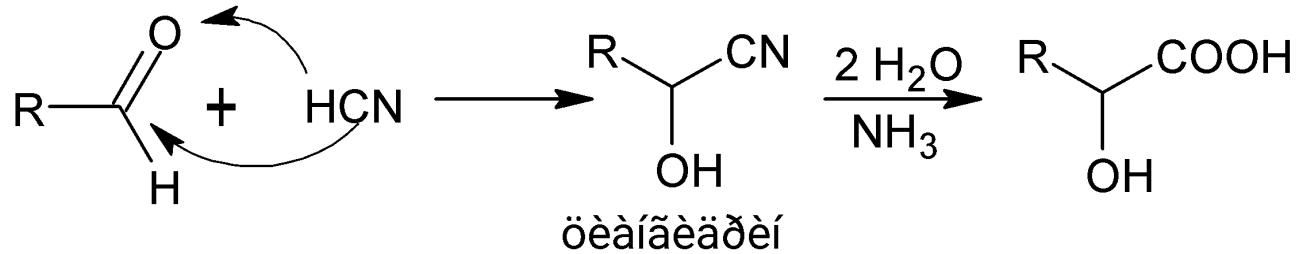


Большинство из них представляют собой кристаллические вещества, обладающие четкими температурой плавления. Эти производные используются для идентификации альдегидов и кетонов.

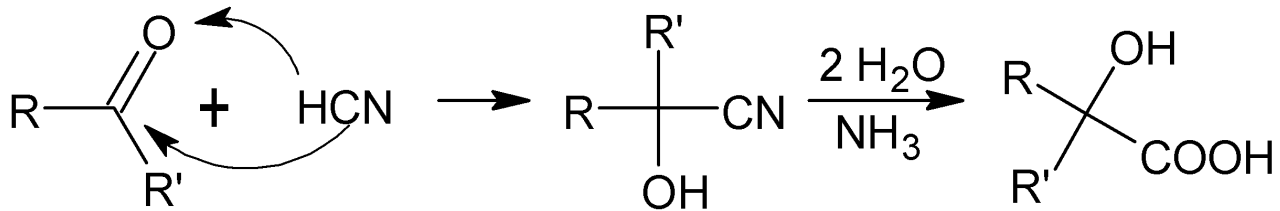
Д) Присоединение *C-нуклеофилов*: синильная кислота присоединяется к карбонильным соединениям с образованием *гем-цианоксидов (циангидринов)*.



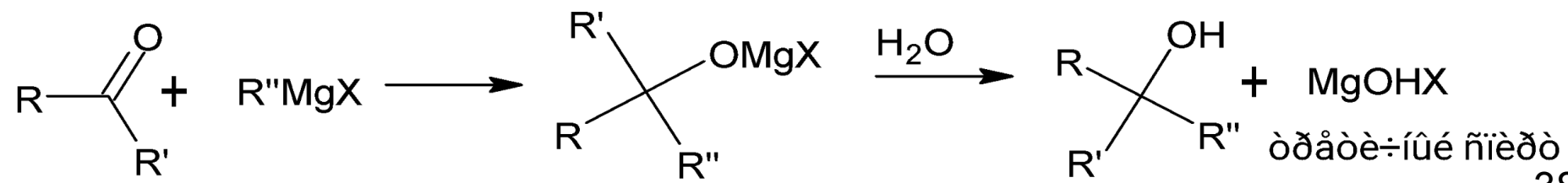
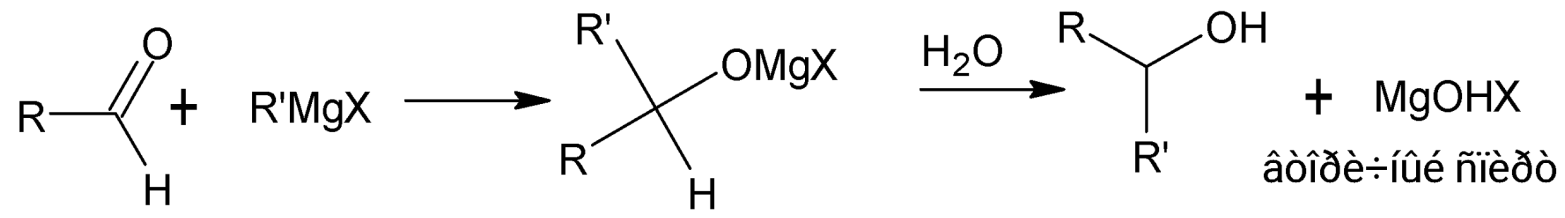
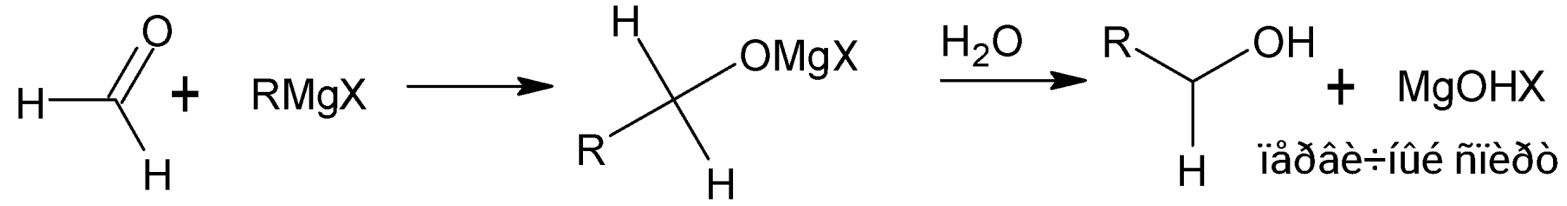
Альдегиды:



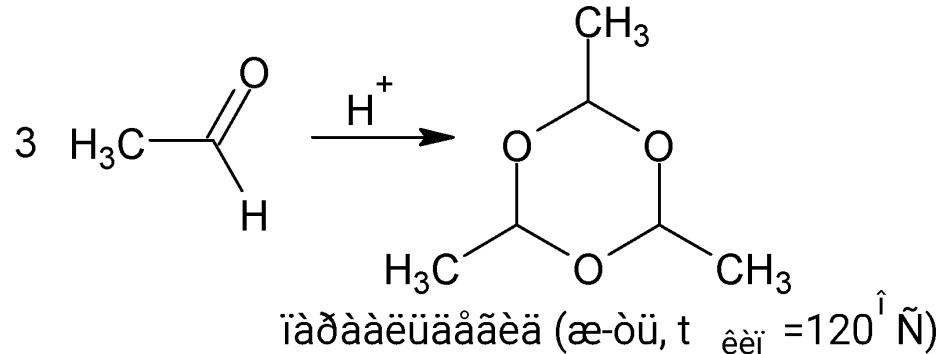
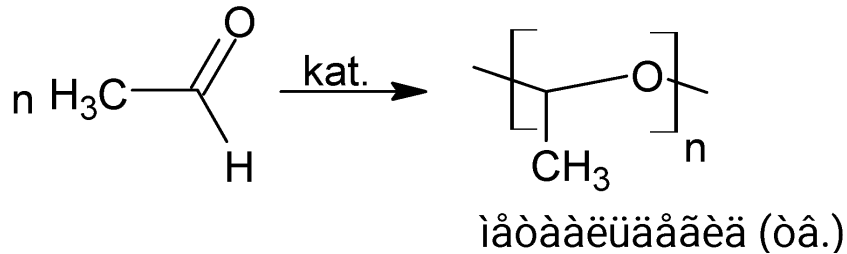
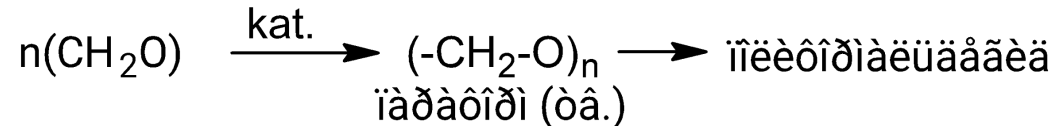
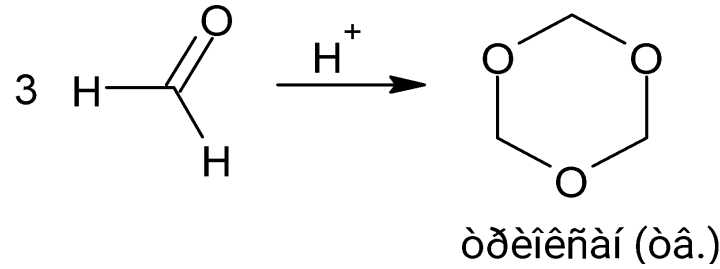
Кетоны:



Присоединение Mg-органических соединений к альдегидам и кетонам



3. Полимеризация



Кетоны не полимеризуются.

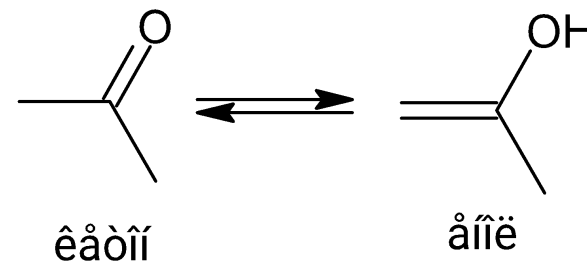
4. Конденсация

Конденсация — реакция с увеличением молекулярной массы, сопровождаемая выделением низкомолекулярных веществ (NH_3 , H_2O , HCl).

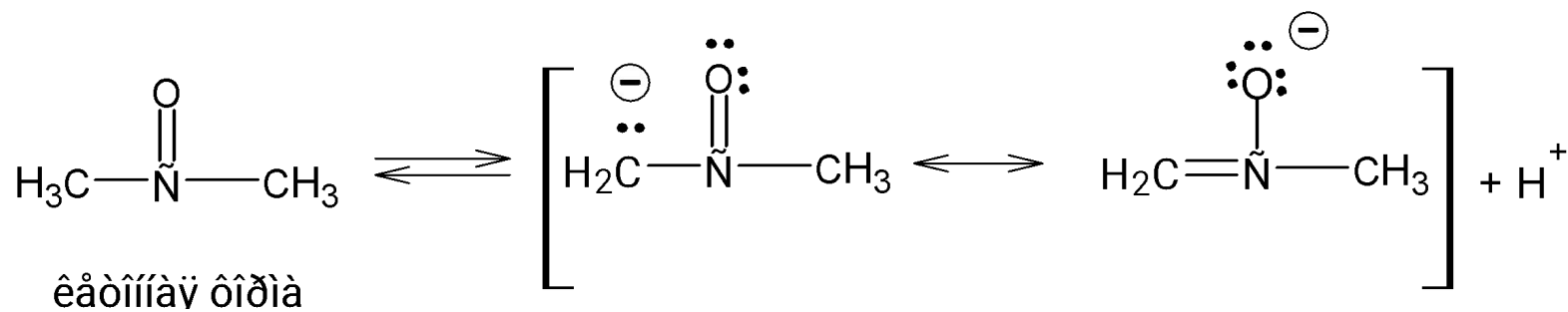
4.1 Альдольная конденсация (Бородин)

а) Кето-енольная таутомерия: электроноацепторный эффект карбонильной группы объясняет высокую С-Н-кислотность альдегидов и кетонов

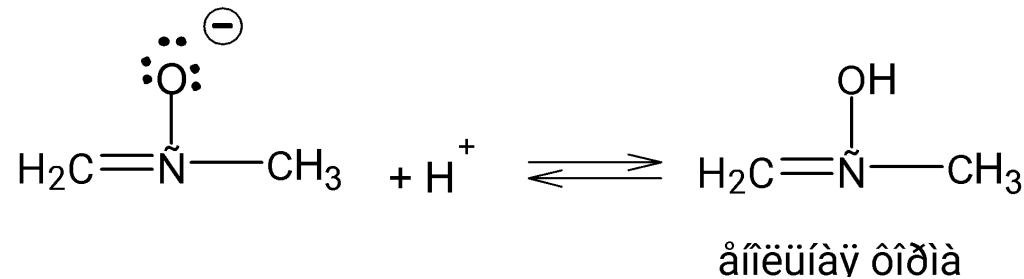
субстрат	pK_a
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	50,0
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	20,0
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	9,0



СН-кислотность связана с высокой резонансной стабилизацией карбаниона, образующегося при отщеплении протона, находящегося из α -углеродного атома

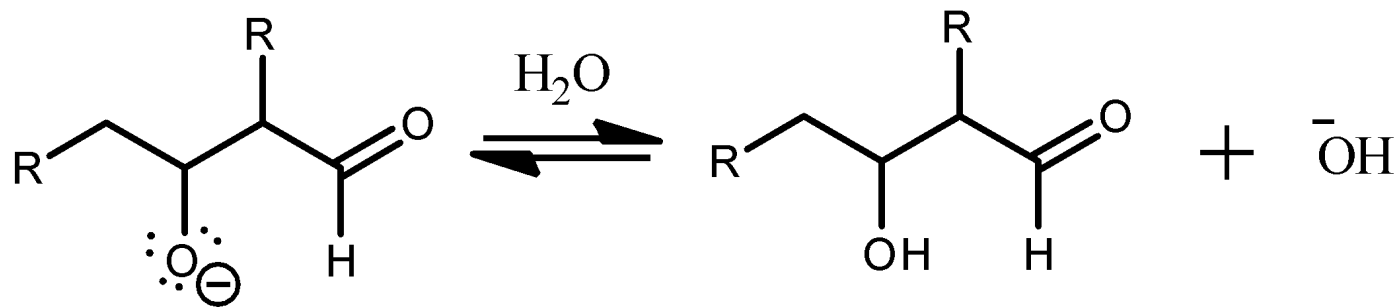
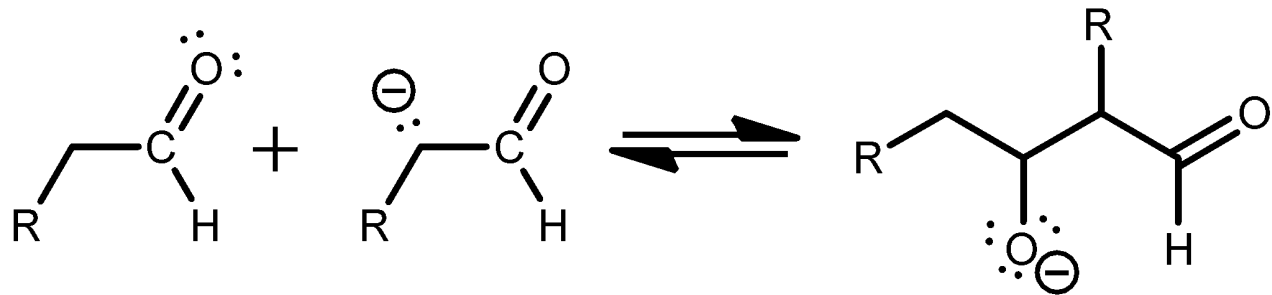
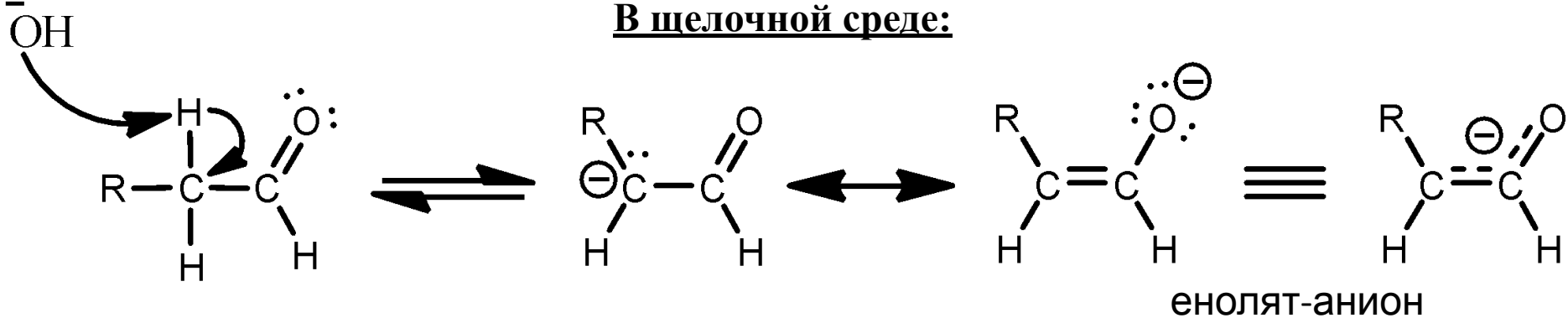


Становится возможна электрофильная атака (протонирование) по атому кислорода с образованием енольной формы

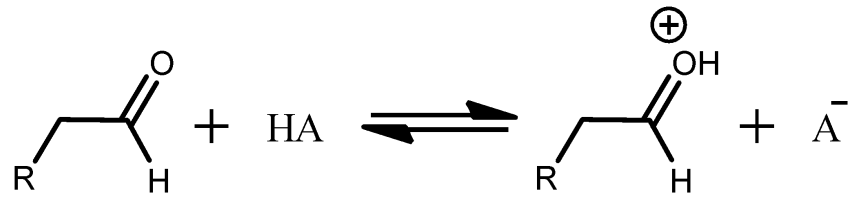


Кетонная форма и енольная являются изомерами. Они различаются положением атома водорода, сигма- и пи-связей. Такой вид изомерии называется **таутомерией**. Для альдегидов и кетонов это **кето-енольная таутомерия**. Процесс перехода кето-формы в енольную называется **енолизация**.

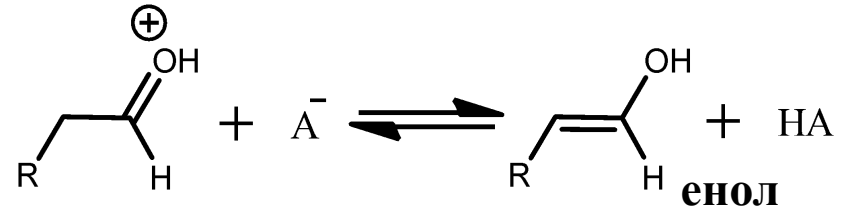
В щелочной среде:



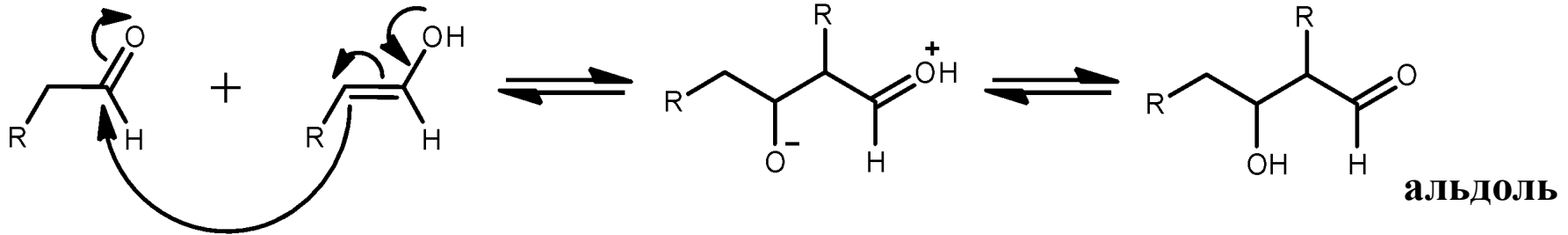
В кислотной среде:



кето-форма

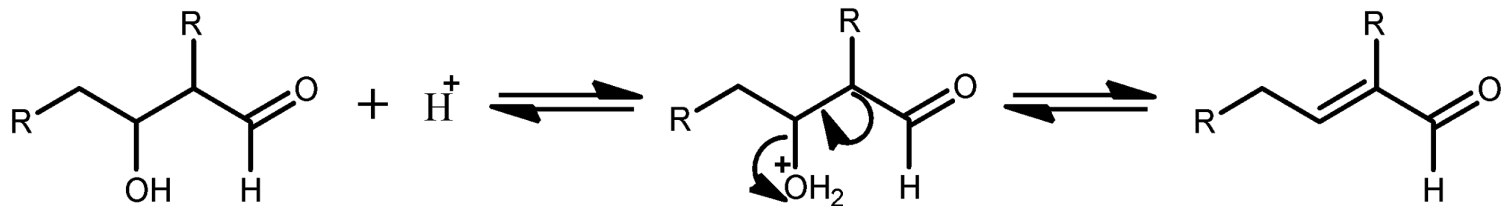


енол

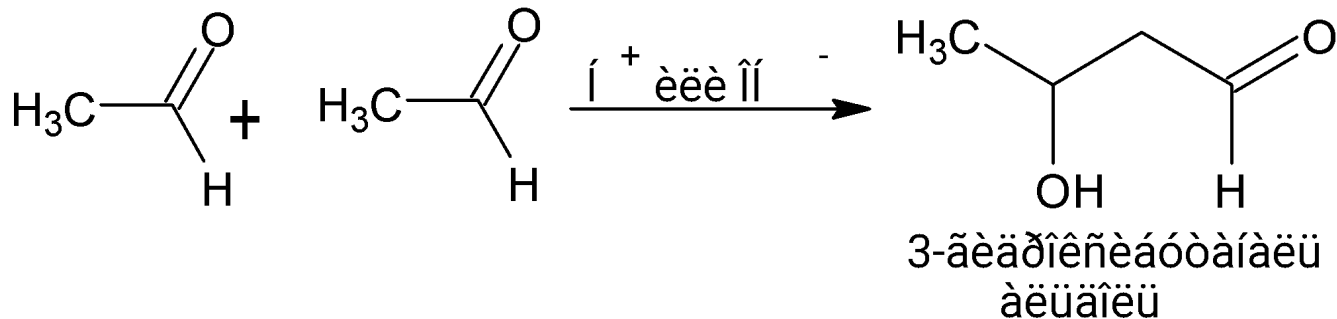


альдоль

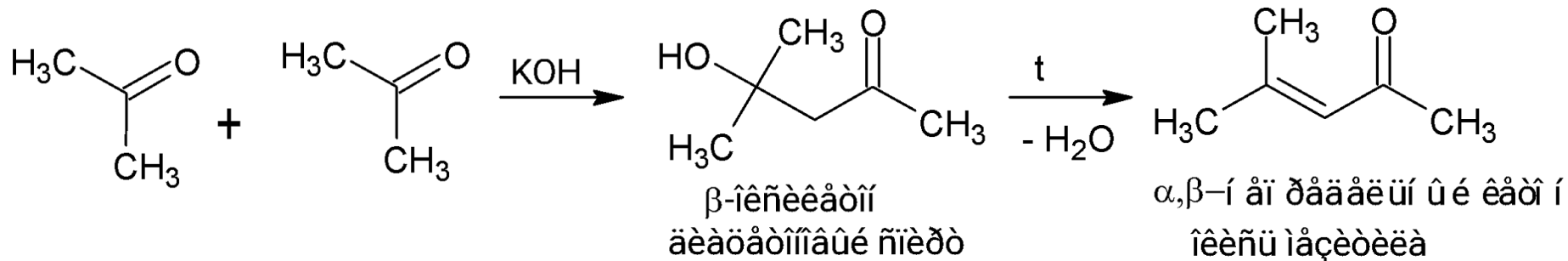
Кротоновая конденсация



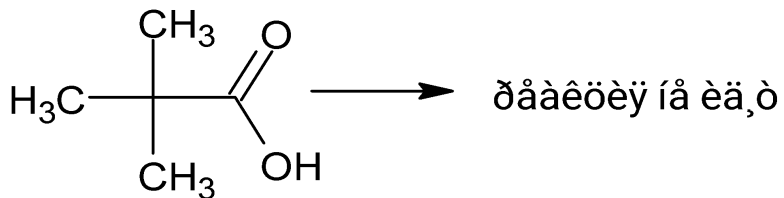
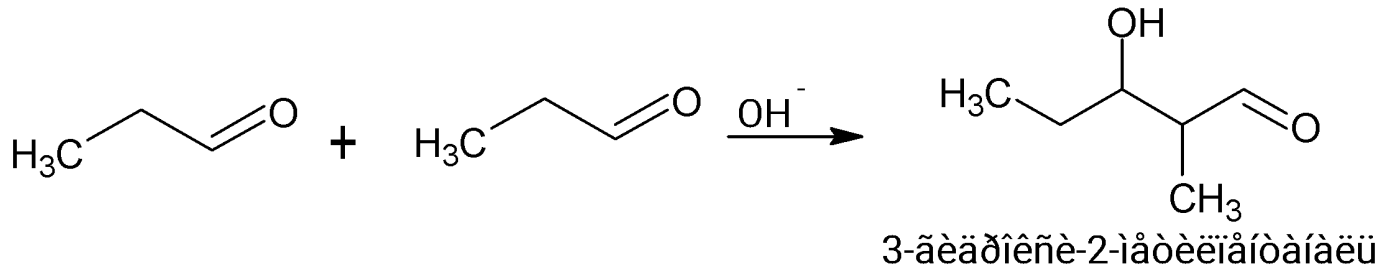
Альдегиды:



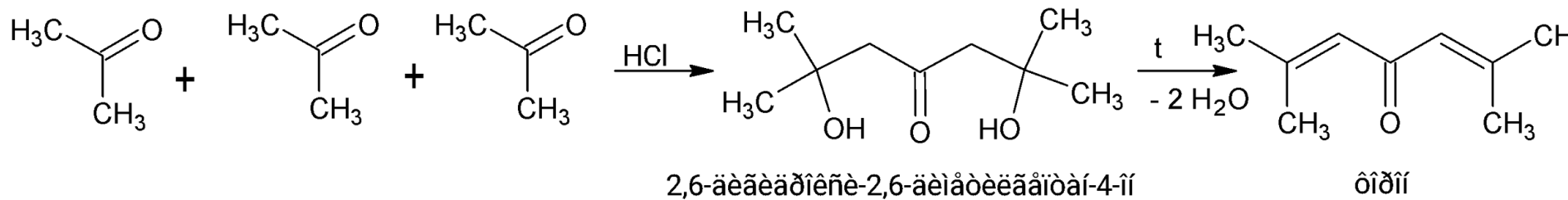
Кетоны:



Альдегиды:

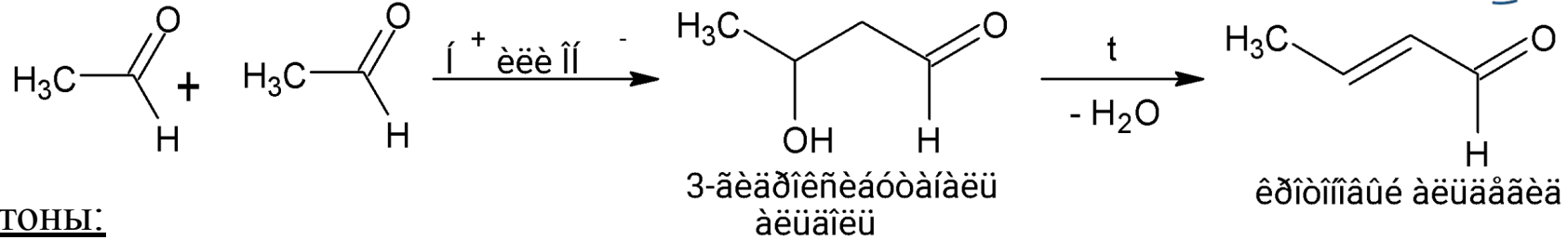


Конденсация в присутствии HCl:



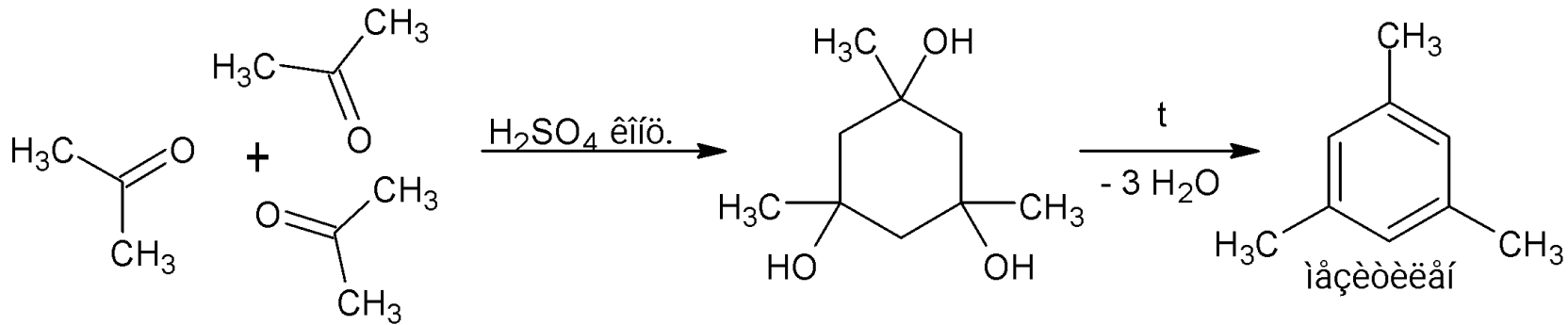
4.2 Кротоновая конденсация

Альдегиды:

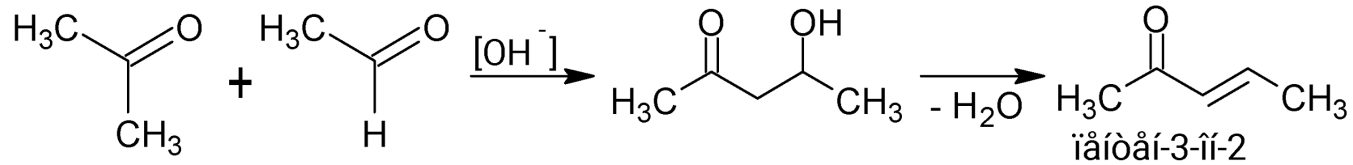


Кетоны:

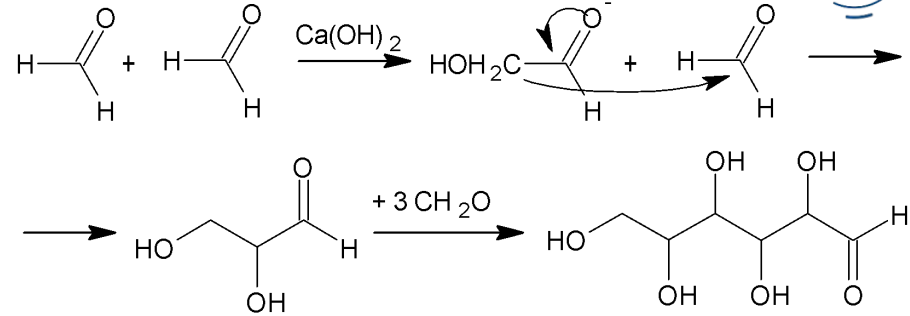
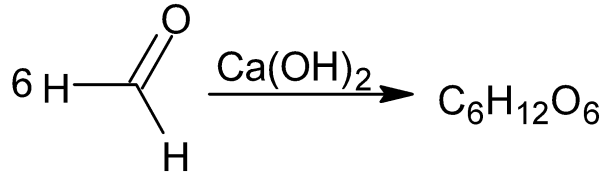
в присутствии H_2SO_4



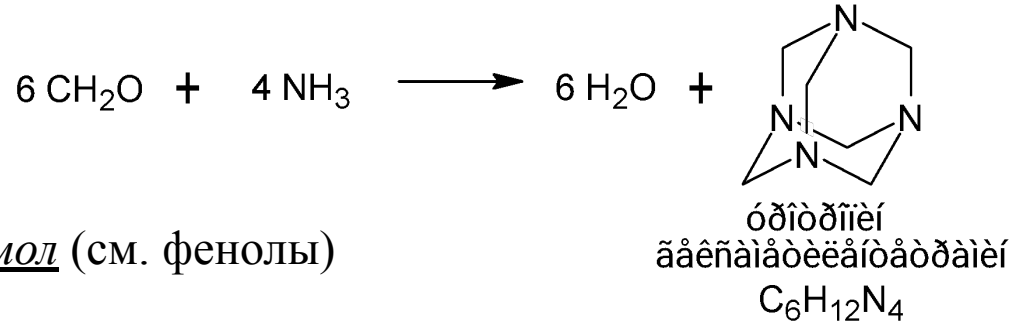
Смешанная конденсация:



Получение глюкозы по Бутлерову:

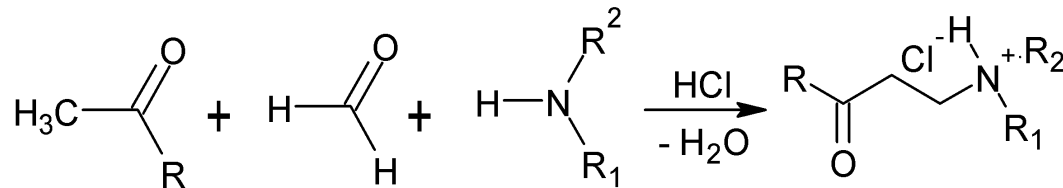


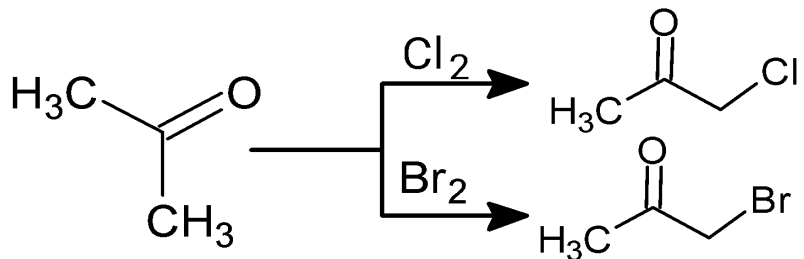
Реакция Бутлерова:



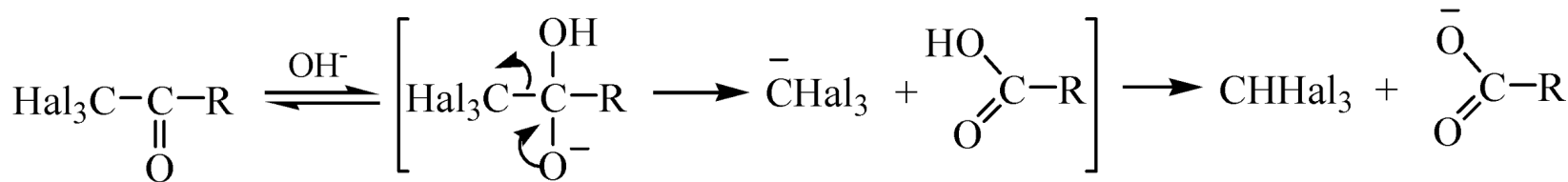
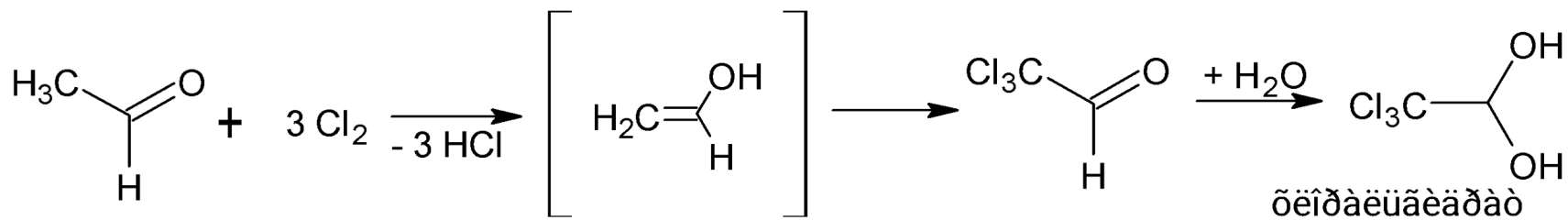
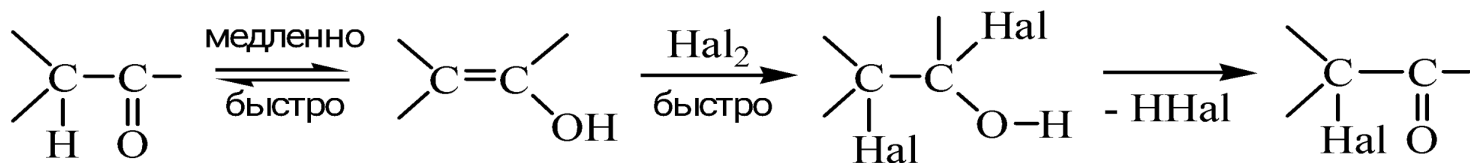
Образование фенолформальдегидных смол (см. фенолы)

Реакция Манниха:





α-галогенкетон

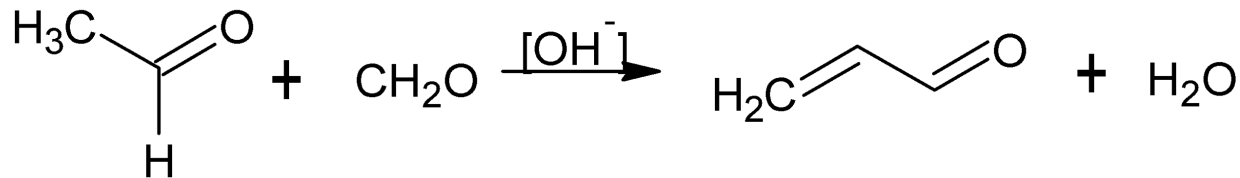
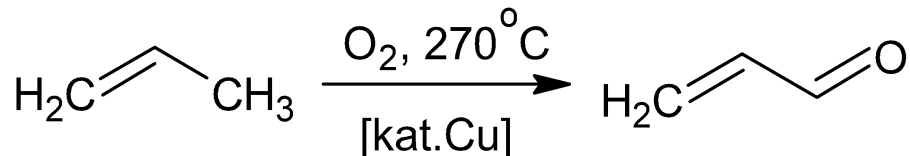
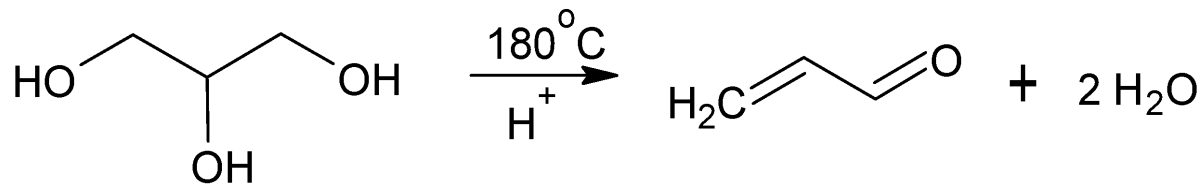
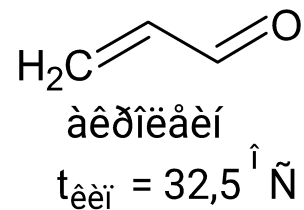


галоформная реакция

Непредельные альдегиды и кетоны

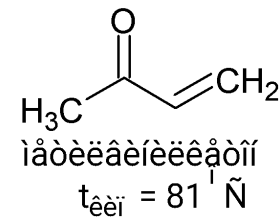
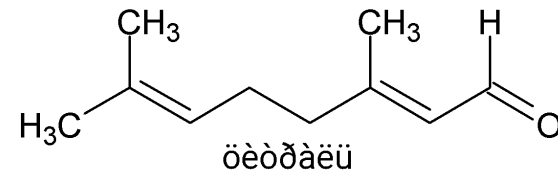
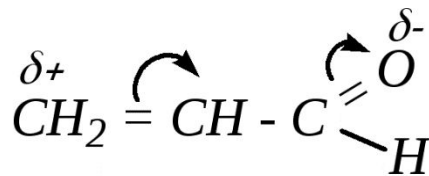
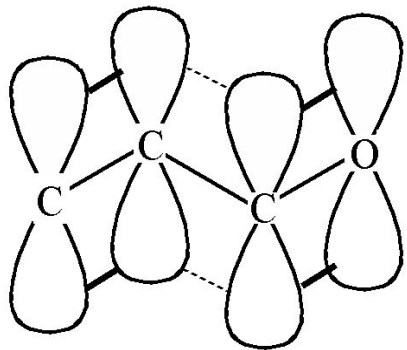
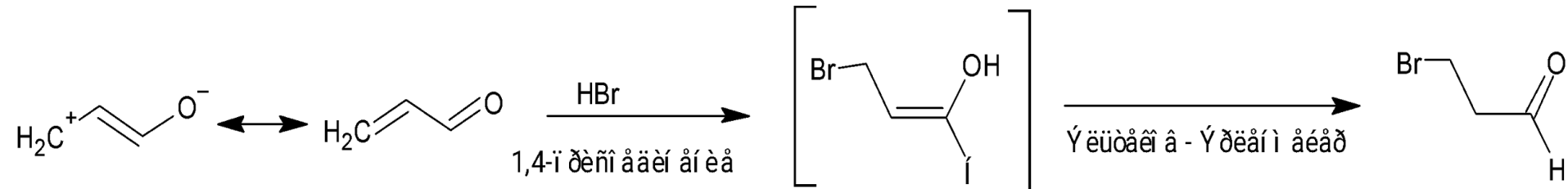
Альдегиды

Способы получения:



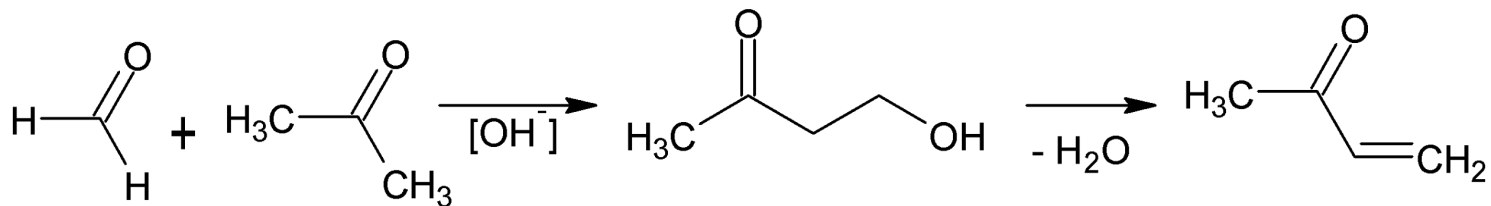
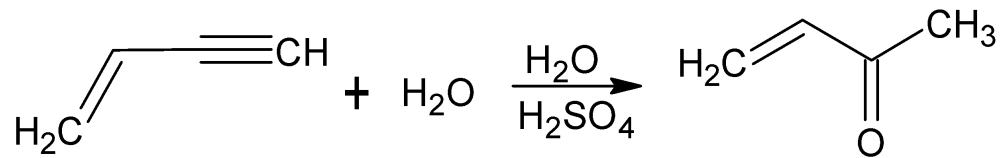
Реакции:

против правила Марковникова:

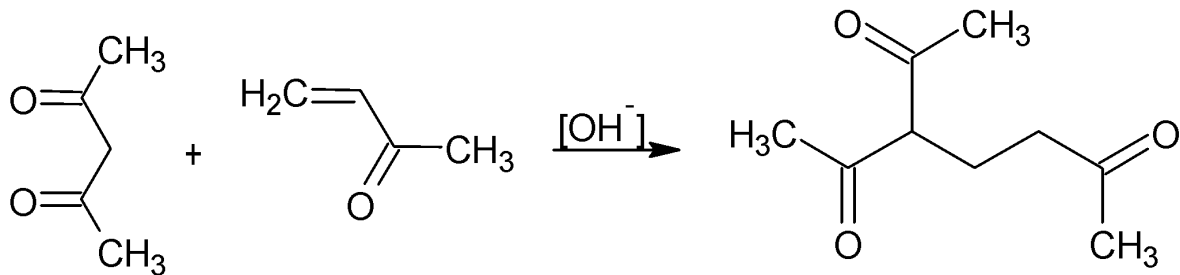


Кетоны

Получение:



Реакция Михаэля:



Отдельные представители

Формальдегид – бесцветный газ с резки запахом. Ядовит, действует раздражающе на слизистые оболочки. Растворим в воде, 40%-ный раствор, формалин используют в качестве дезинфицирующего средства. Формальдегид применяется в производстве синтетических смол (фенолформальдегидные, карбамидные), глицерина и т.д. Гексаметиленetetрамин (*уротропин*) применяют в производстве фенолформальдегидных смол, взрывчатых веществ, в качестве горючего (сухой спирт).

Уксусный альдегид (ацетальдегид) – жидкость с резким запахом, вызывает раздражение слизистых оболочек, удушье, головную боль. Из ацетальдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этиловый спирт, бутиловый спирт, ацетали, этилацетат. Он конденсируется с фенолом, аминами и другими веществами, образуя синтетические смолы, используемые в производстве полимерных материалов.

Ацетон – бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворим в воде и органических растворителях. В качестве растворителя применяется в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, бездымного пороха (пироксилина), для растворения ацетилена (в баллонах). Он служит исходным сырьем при производстве органического стекла, кетена и т.д.