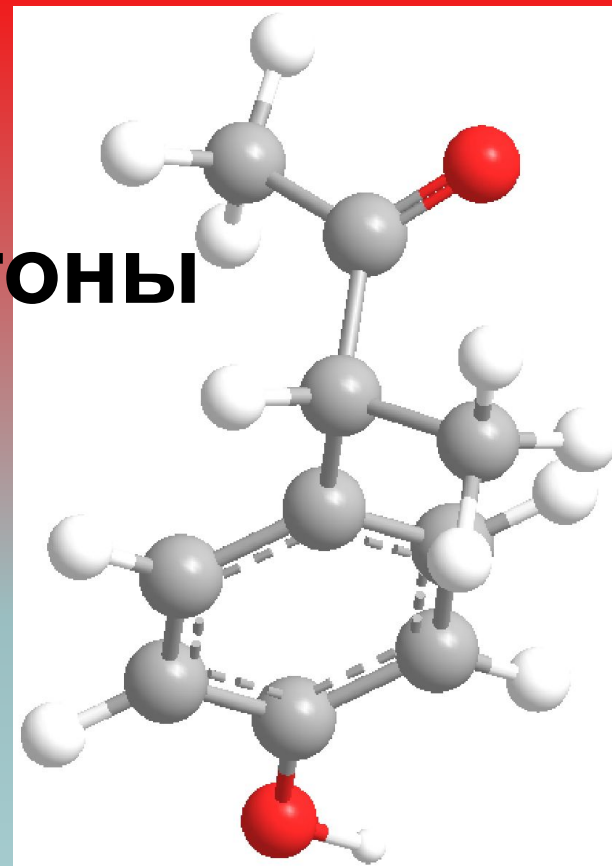
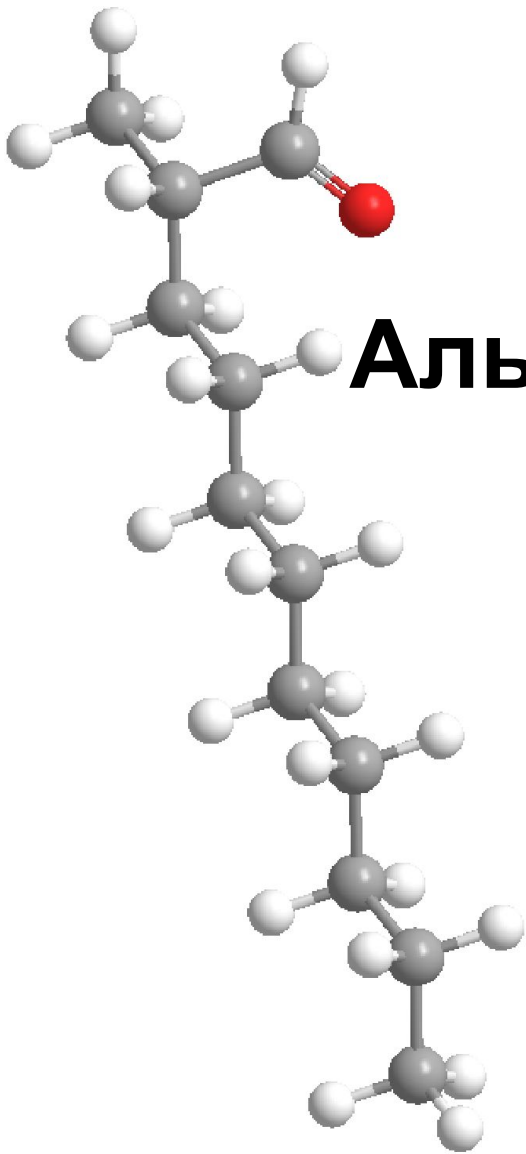
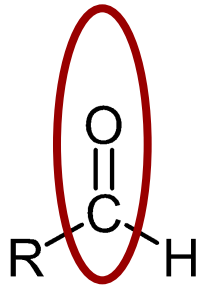


Альдегиды и кетоны

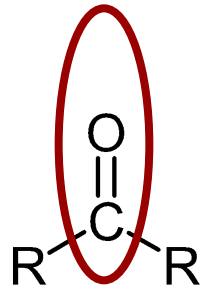


Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения)

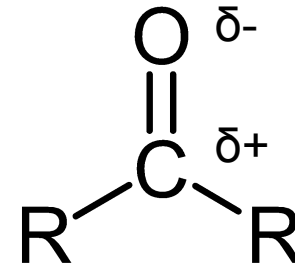
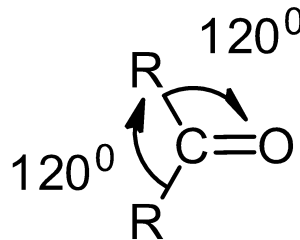
Карбонильная
группа



альдегид



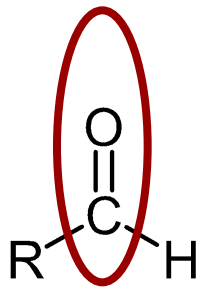
кетон



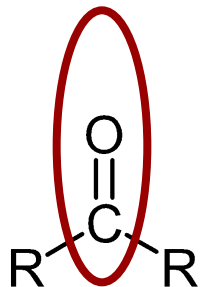
Альдегиды – это органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с органическим радикалом и водородом.

Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения)

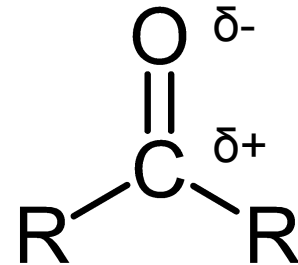
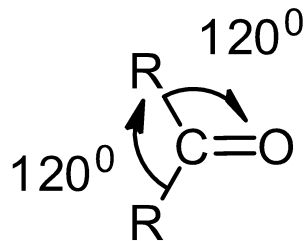
Карбонильная
группа



альдегид

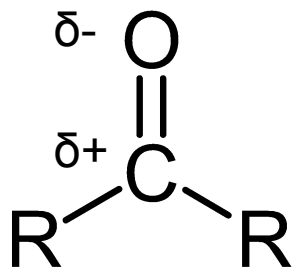
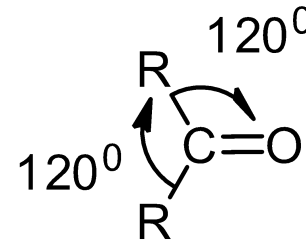
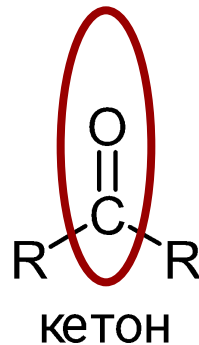
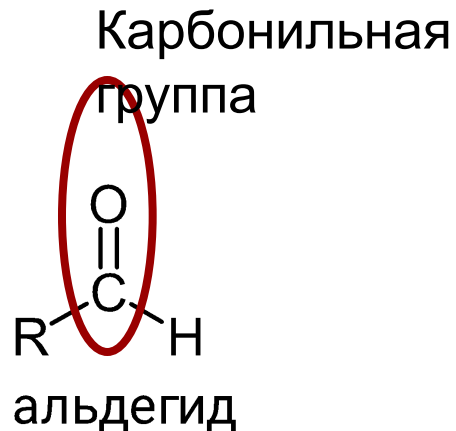


кетон



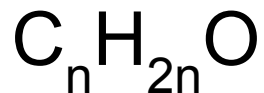
Кетоны – это органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя органическими радикалами.

Альдегиды и кетоны (карбонильные соединения)



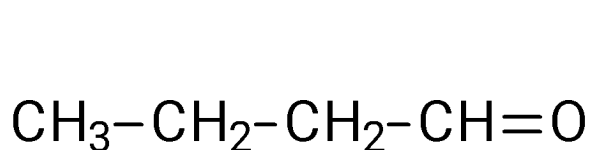
Карбонильный углерод находится в состоянии sp^2 -гибридизации
Связь C-O полярная $D = 2.3-2.8$ Д

Алифатические карбонильные соединения

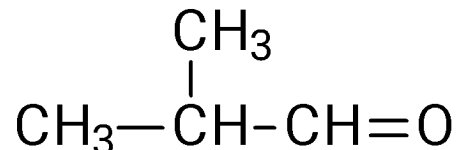


Виды изомерии.

- Изомерия альдегидов связана только со строением углеродного скелета.



Альдегид пропиловый



2-метилальдегид пропиловый
(Изомер альдегид пропиловый)

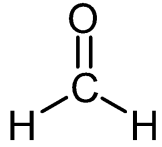
- Изомерия кетонов связана со строением углеродного скелета и с положением



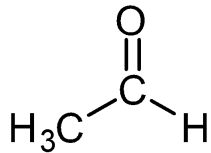
Кетон пентан-2-он

Кетон пентан-3-он

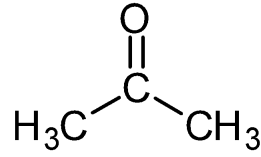
Номенклатура



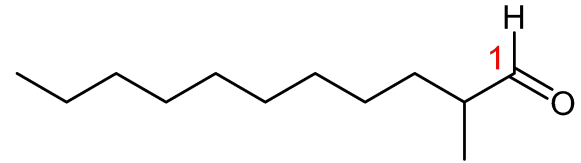
метаналь
(формальдегид)



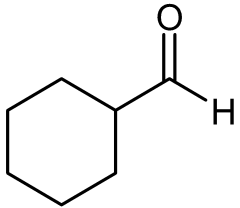
этаналь
(ацетальдегид)



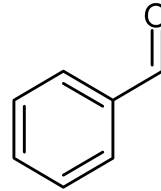
пропанон
(ацетон)



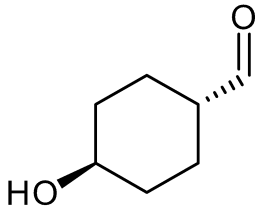
2-метилундеканаль



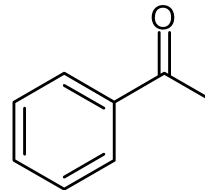
циклогексанкарбальдегид



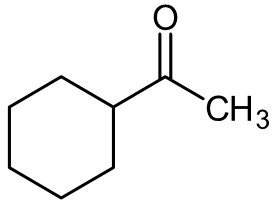
бензальдегид



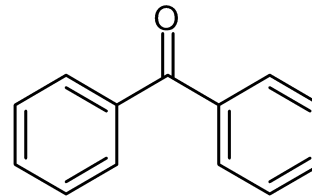
транс-4-гидроксицикло-
гексанкарбальдегид



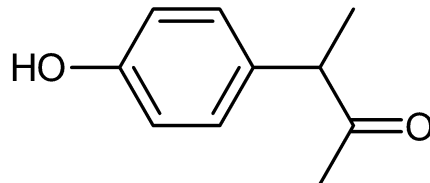
ацетофенон



1-циклогексилэтанон



бензофенон

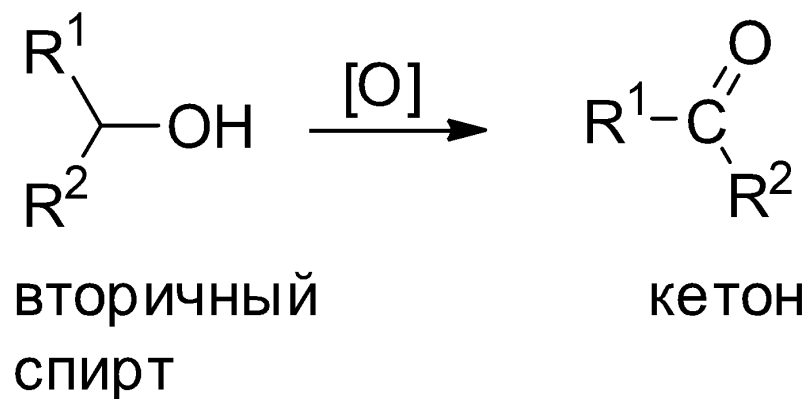
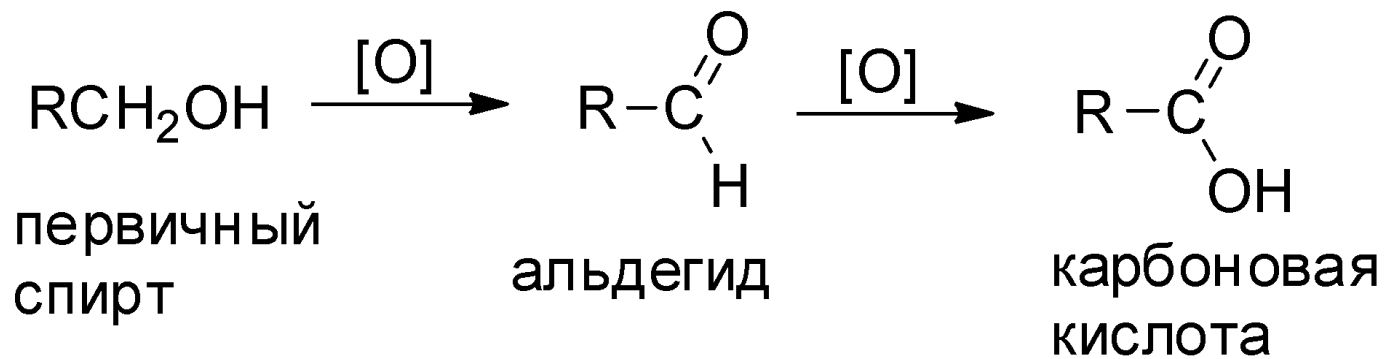


?

3-(4-гидроксифенил)бутан-2-он 6

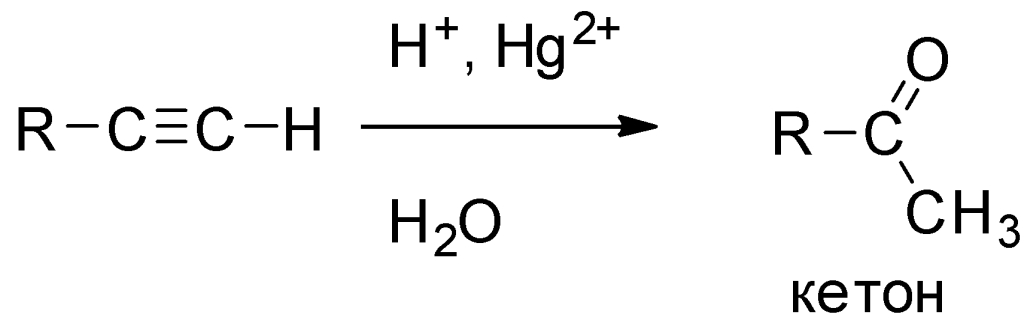
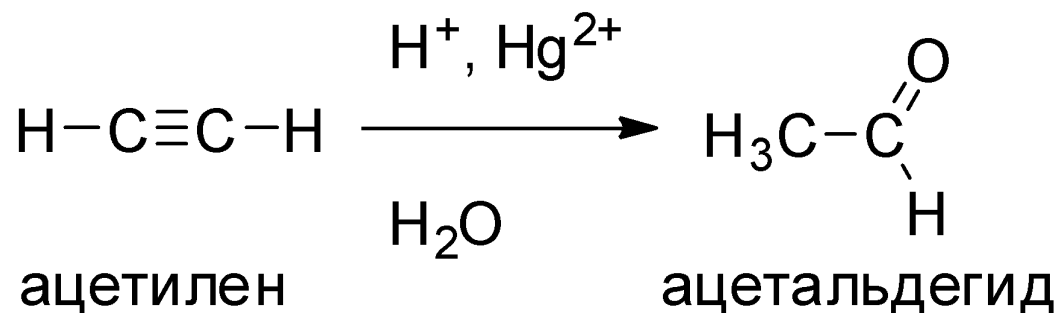
Синтез альдегидов и кетонов.

Окисление спиртов



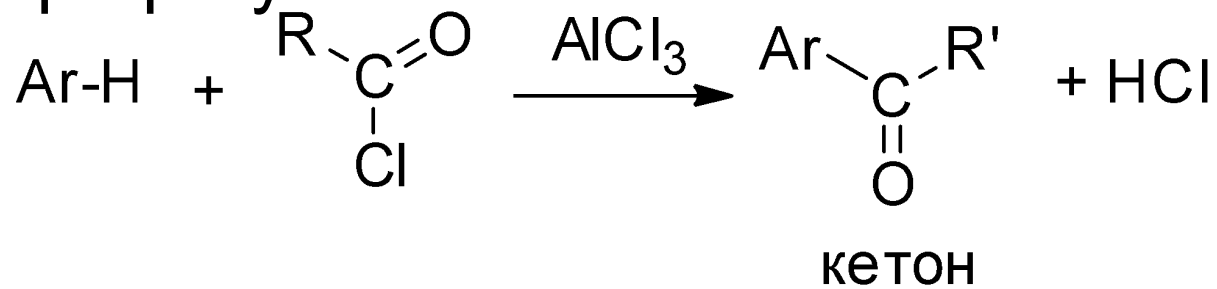
Синтез альдегидов и кетонов.

Гидратация
ацетиленов



Синтез альдегидов и кетонов.

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

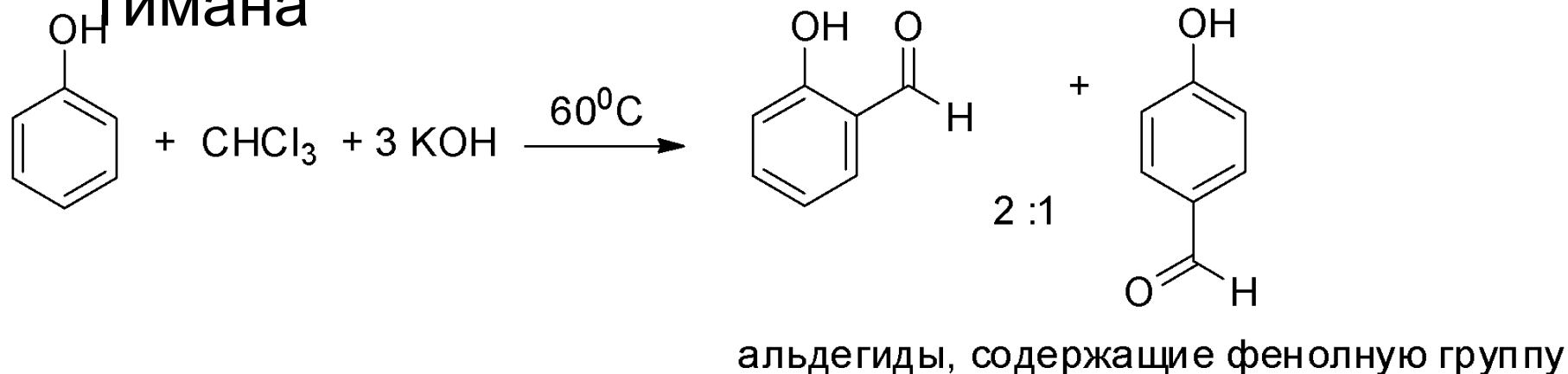


Синтез альдегидов и

кетонов.

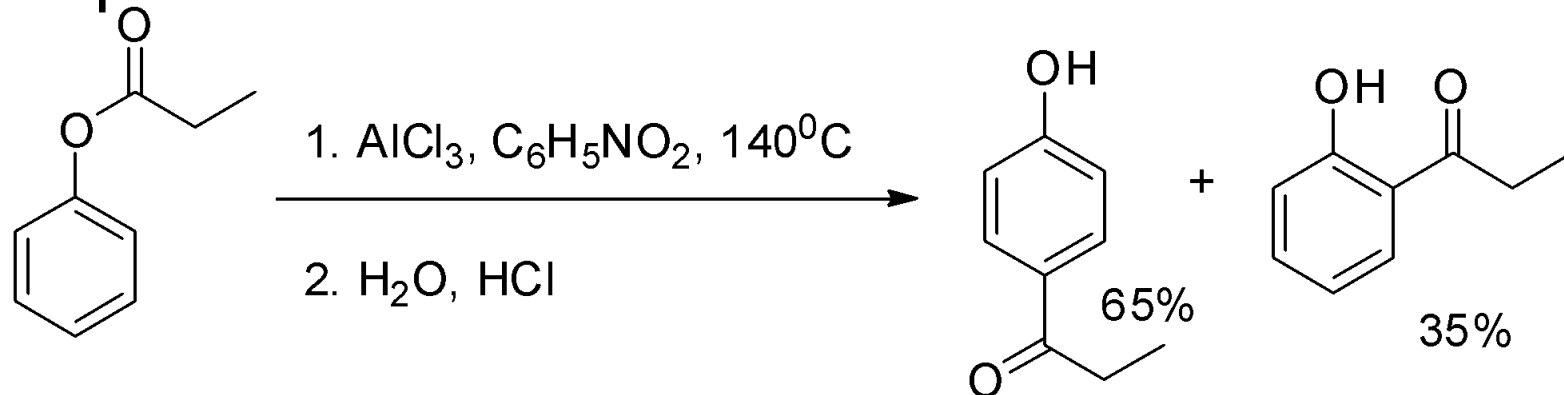
Реакция Реймера-Тимана

Тимана

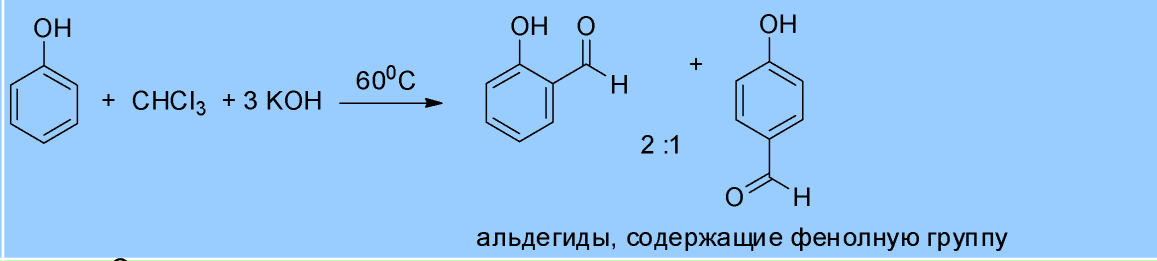
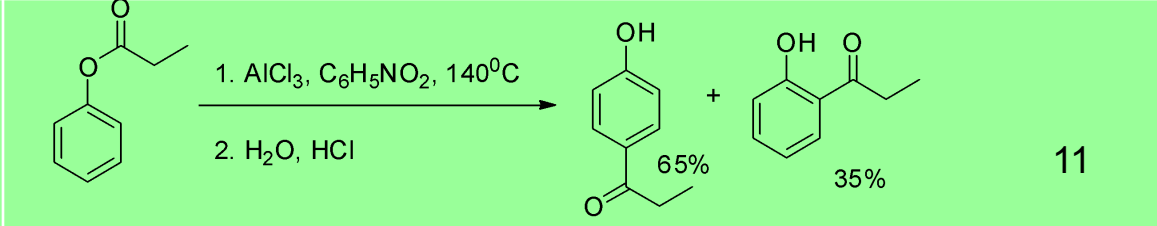


Перегруппировка

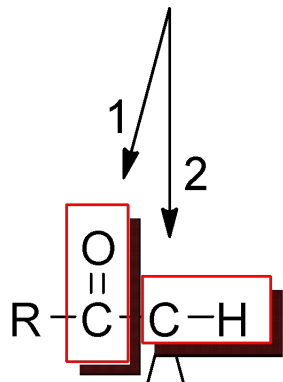
Фриса



Синтез альдегидов и

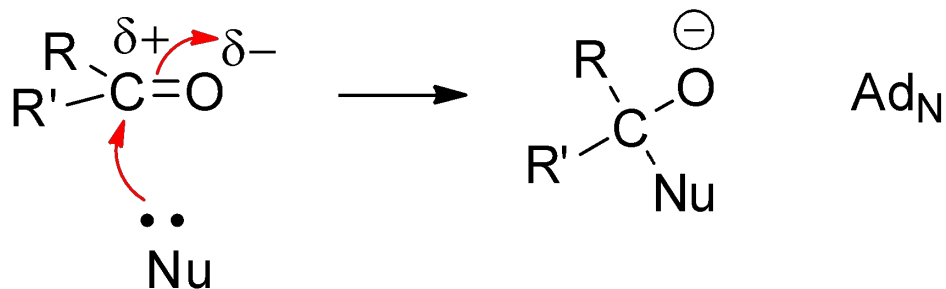
№	Название реакции	Пример
1	Окисление спиртов	$\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ <p>первичный спирт альдегид карбоновая кислота</p> $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}^2 \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}^1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}$ <p>вторичный спирт кетон</p>
2	Гидратация ацетиленов	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ <p>ацетилен ацетальдегид</p> $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ <p>кетон</p>
3	Ацилирование по Фриделю-Крафтсу	$\text{Ar}-\text{H} + \text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}} + \text{HCl}$ <p>кетон</p>
4	Реакция Реймера-Тимана	 <p>альдегиды, содержащие фенольную группу</p>
5	Перегруппировка Фриса	

Реакционные центры

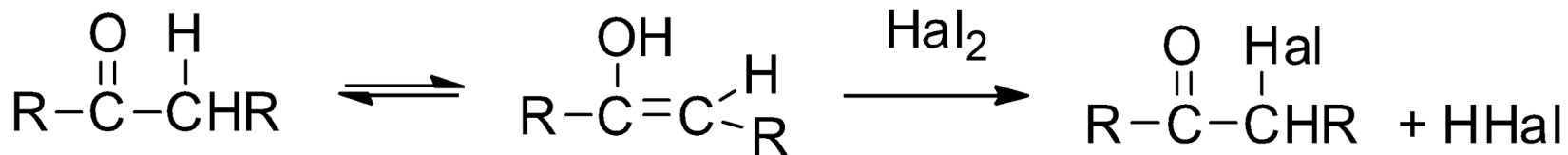


Реакции альдегидов и кетонов

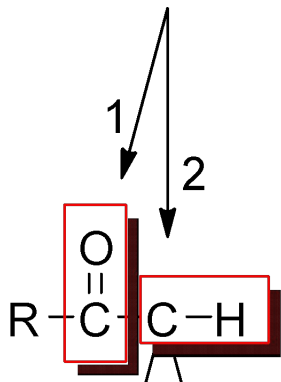
1. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе:



2а. Кето-енольная таутомерия

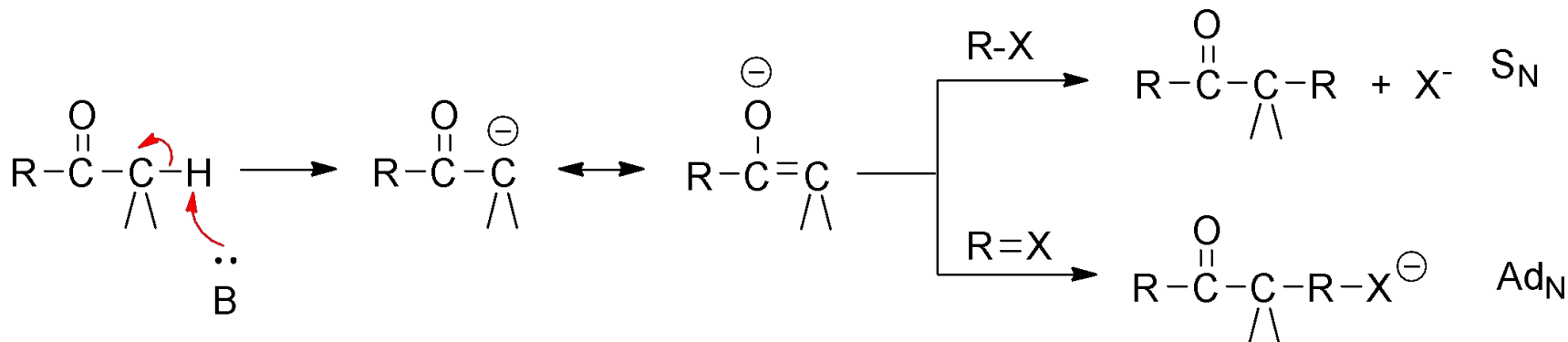


Реакционные центры



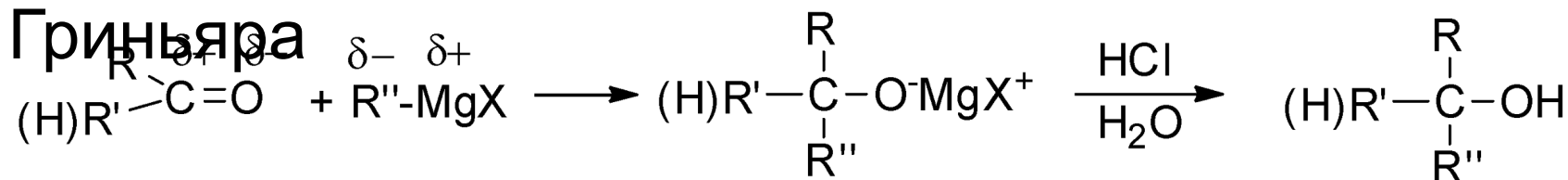
Реакции альдегидов и кетонов

2б. Реакции α -кислот

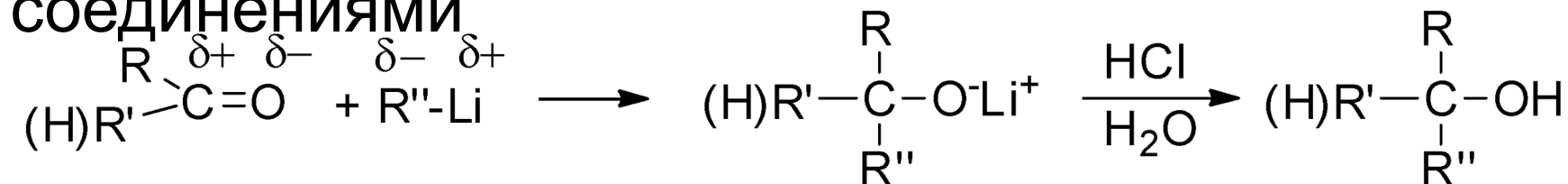


Взаимодействие с реактивами

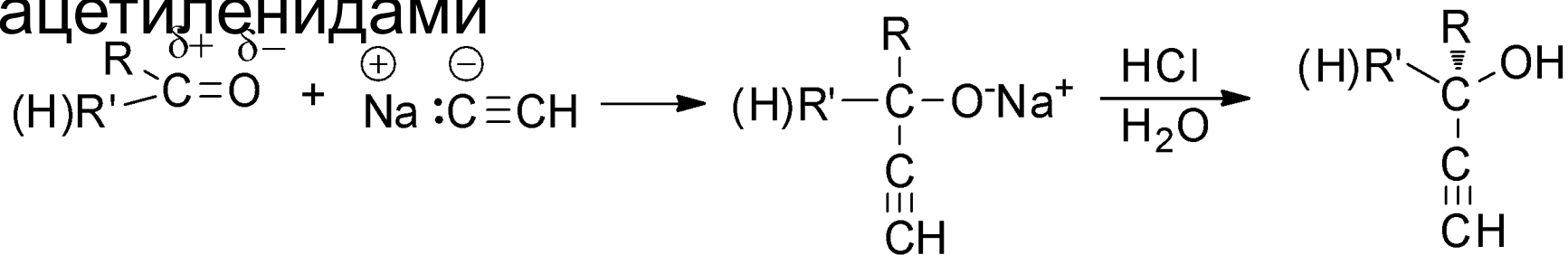
Гриньяра



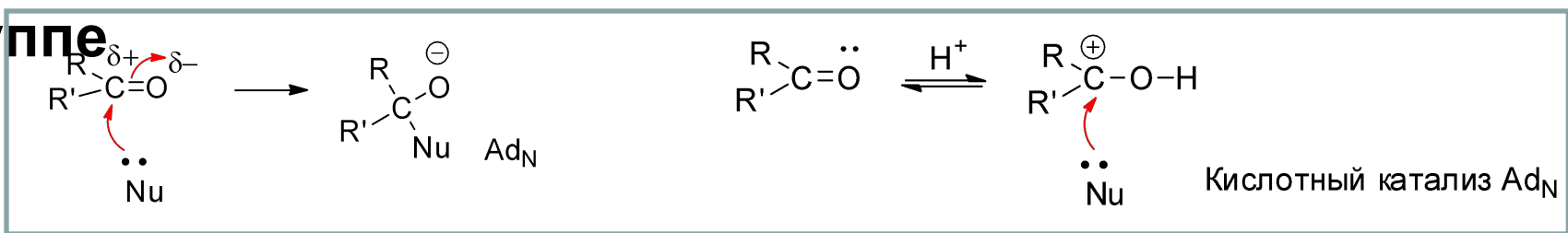
Взаимодействие с литийорганическими соединениями



Взаимодействие с ацетиленидами

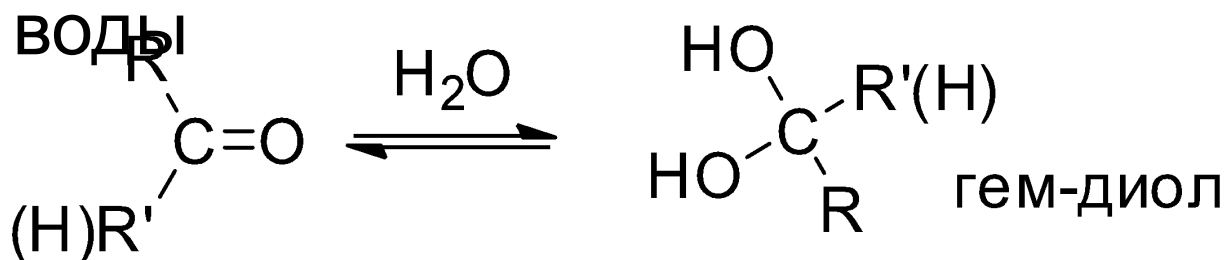


Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

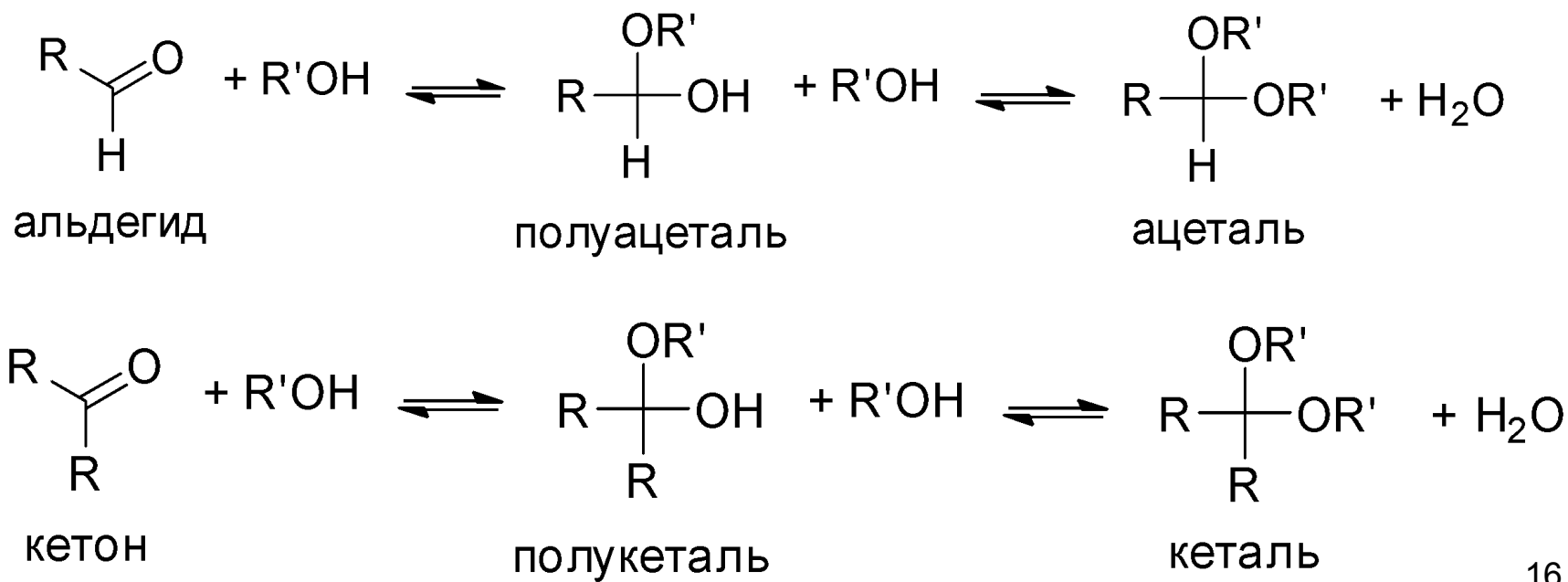


№	Наименование реакции	Общая схема реакции
1	Взаимодействие с реактивами Гриньяра	$(\text{H})\text{R}'-\overset{\delta+}{\text{C}}(\text{R})=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta-}{\text{R}''}-\overset{\delta+}{\text{Mg}}\text{X} \longrightarrow (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{O}^-\text{MgX}^+ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{OH}$
2	Взаимодействие с литийорганическими соединениями	$(\text{H})\text{R}'-\overset{\delta+}{\text{C}}(\text{R})=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta-}{\text{R}''}-\overset{\delta+}{\text{Li}} \longrightarrow (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{O}^-\text{Li}^+ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{OH}$
3	Взаимодействие с ацетиленидами	$(\text{H})\text{R}'-\overset{\delta+}{\text{C}}(\text{R})=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{Na}^+ \overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{CH} \longrightarrow (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}\equiv\text{CH}}{\text{C}}}-\text{O}^-\text{Na}^+ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}\equiv\text{CH}}{\text{C}}}-\text{OH}$
4	Реакция Виттига	$(\text{H})\text{R}'-\overset{\delta+}{\text{C}}(\text{R})=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2^- \xrightarrow{\text{Ad}_N} \left[(\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}_2\text{C}^+\text{PPh}_3}{\text{C}}}-\text{O}^- \right] \longrightarrow (\text{H})\text{R}'-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2 + \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$

Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе



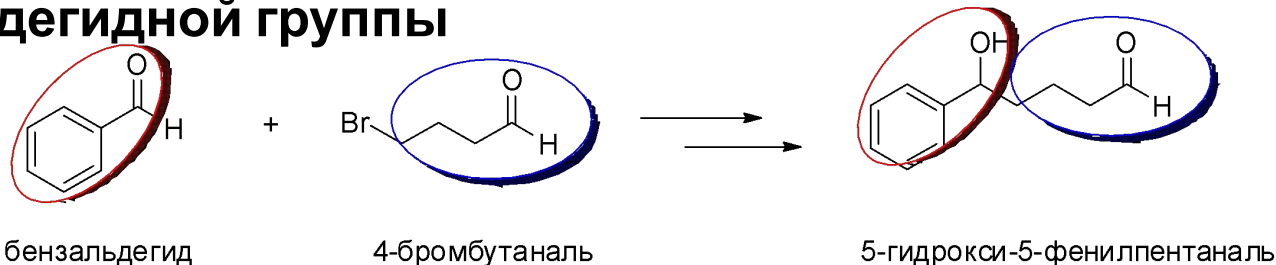
Присоединение спиртов



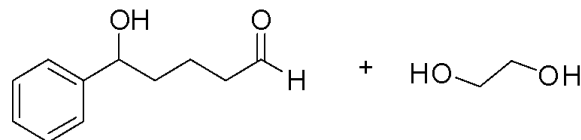
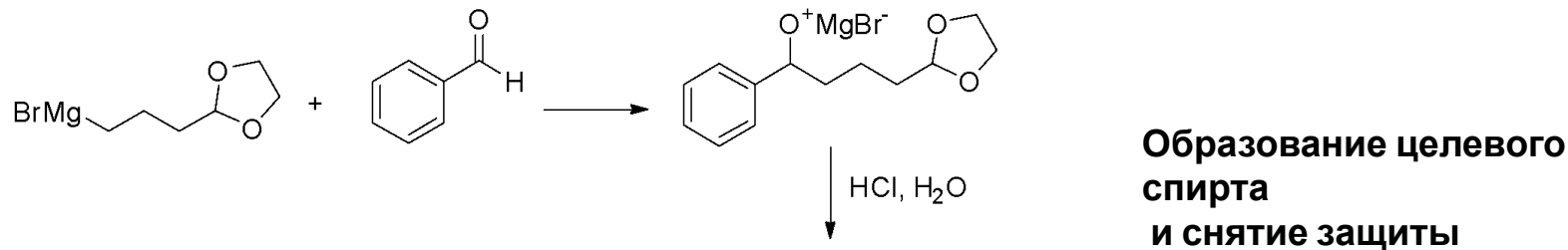
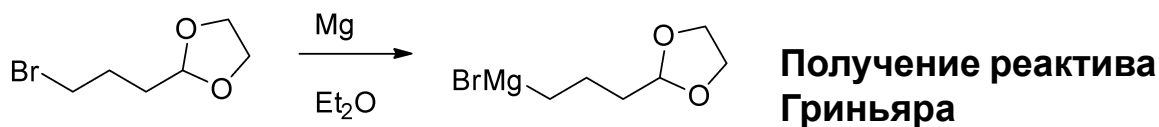
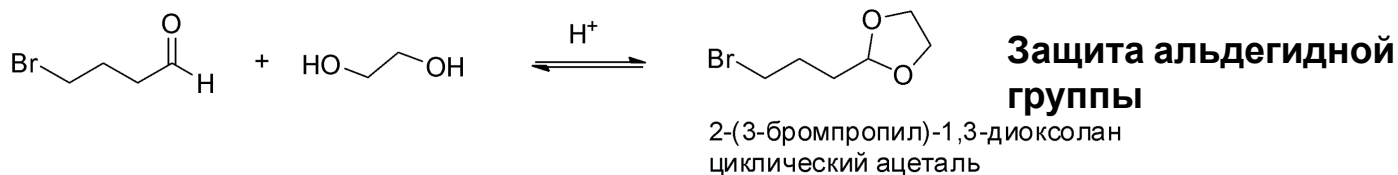
Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

№	Наименование реакции	Общая схема реакции
1	Присоединение воды	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{(H)R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{C}-\text{R}'(\text{H}) \\ \\ \text{HO} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{ гем-диол} $
2	Присоединение спиртов	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} $ <p style="text-align: center;">альдегид полуацеталь ацеталь</p> $ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{H}_2\text{O} $ <p style="text-align: center;">кетон полукеталь кеталь</p>
Кислотный катализ		$ \begin{array}{c} \text{:O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array} + \text{HX} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{:O}^{\oplus}\text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array} \xrightarrow{+\text{R}'\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-H}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{O}^{\oplus}\text{R}' \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OR}' \end{array} \xrightarrow[2. \text{R}'\text{OH}]{1. \text{H}^+} \begin{array}{c} \text{OR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} $
Основной катализ		$ \text{BH} + \text{H-OR}' \rightleftharpoons \text{B-H} + \text{:O}^{\ominus}\text{-R}' \xrightarrow{+\text{R}'\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-H}} \begin{array}{c} \text{:O}^{\ominus} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O}-\text{R}' \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OR}' \end{array} + \text{:O}^{\ominus}\text{-R}' $

Получение ацеталей используется в качестве защиты альдегидной группы

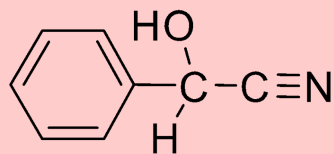
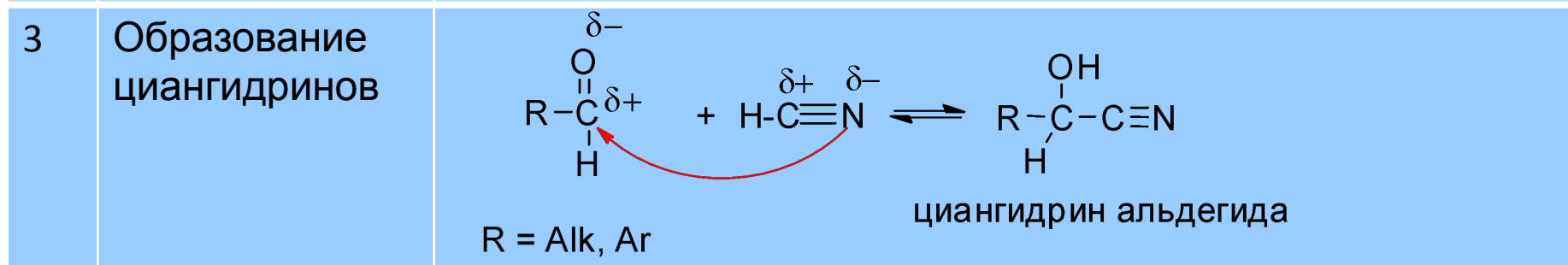


1. Какой синтетический прием необходимо применить для синтеза молекулы 5-гидрокси-5-фенилпентанала?
2. Какие дополнительные синтетические процедуры необходимо провести с исходными веществами, чтобы «подготовить» их для основной реакции?

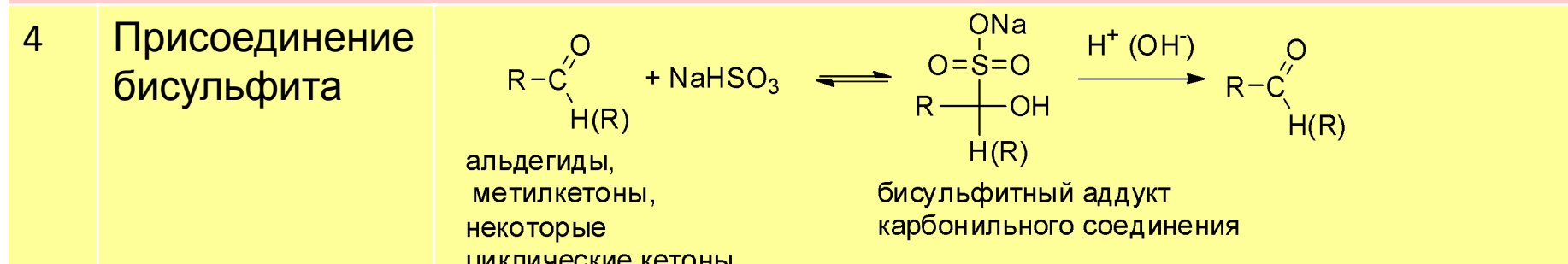


Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

№	Наименование реакции	Общая схема реакции
---	----------------------	---------------------



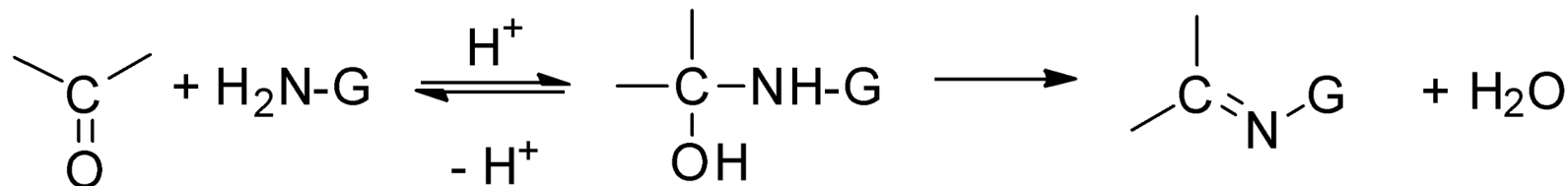
циангидрин бензальдегида
2-гидрокси-2-фенилацетонитрил



Реакция используется для отделения альдегидов и кетонов от некарбонильных соединений

Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

5. Присоединение производных аммиака



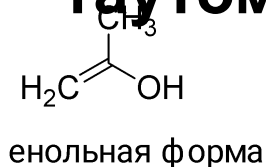
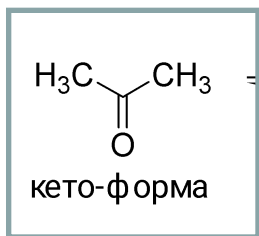
H ₂ N-G		Продукт	
H ₂ N-R (Ar, Alk)	амин	C=NH-R	Имин (основание Шиффа)
H ₂ N-OH	гидроксиламин	C=NOH	оксим
H ₂ N-NH ₂	гидразин	C=N-NH ₂	гидразон
H ₂ N-NHPh	фенилгидразин	C=N-NH-Ph	фенилгидразон
H ₂ N-NHCONH ₂	семикарбазид	C=N-NHCONH ₂	семикарбазон

Используется для идентификации карбонильных соединений

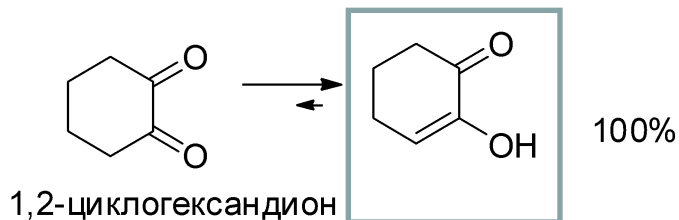


Кето-енольная

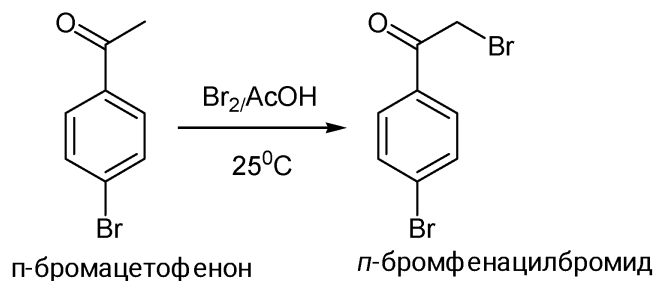
таутомерия



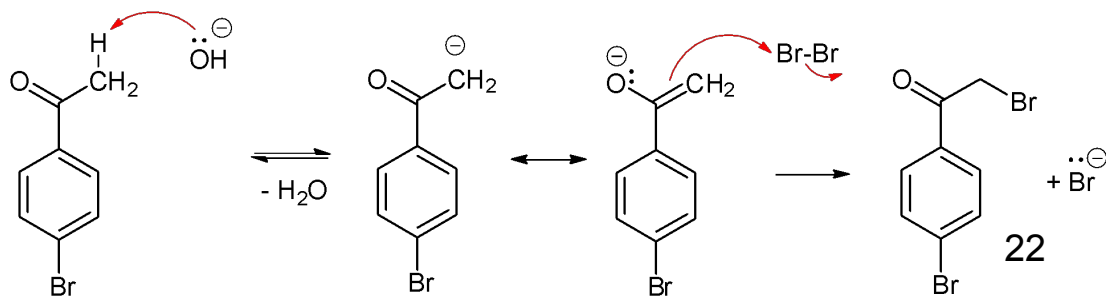
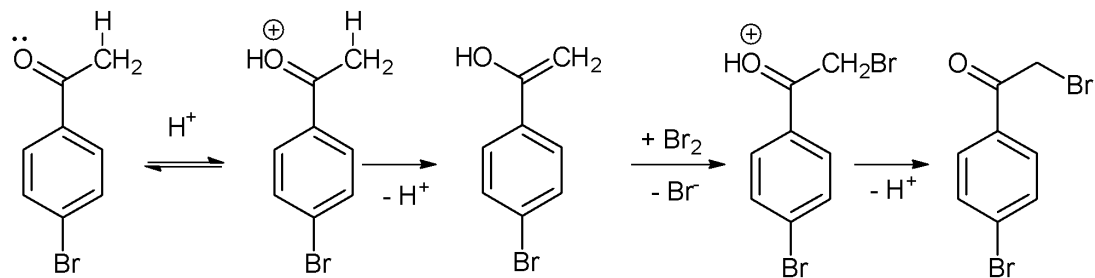
Енолизация – процесс перехода от кето-формы к енольной (частный случай таутомерии)



Галогенирование кетонов



Енолизация может катализироваться как кислотами, так и основаниями



Кето-енольная

таутомерия галогормная реакция

Качественная реакция
на ацильную группу

