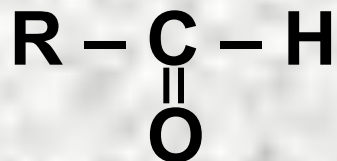
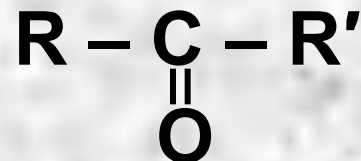


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

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

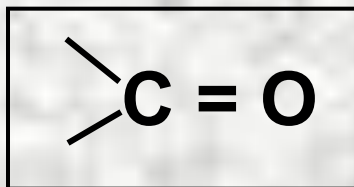


альдегид



кетон

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



**карбонильная группа
(оксо- или кетогруппа)**

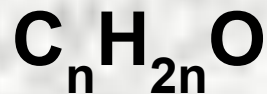
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Отсюда их название: карбонильные соединения.

У кетонов обе валентности карбонильного углерода затрачиваются на связь с углеводородными радикалами.

У альдегидов одна валентность затрачивается на связь с радикалом, вторая – на связь с водородом.

Альдегиды и кетоны изомерны:

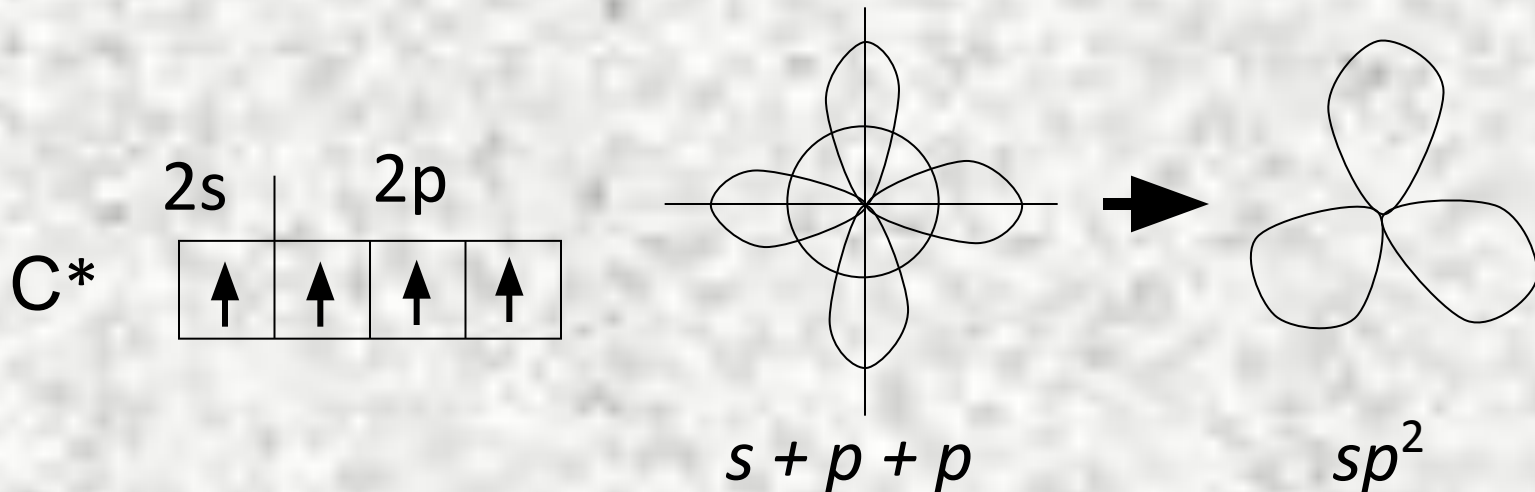


**общая формула
насыщенных
альдегидов и кетонов**

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

1. sp^2 -гибридизация карбонильного атома углерода:

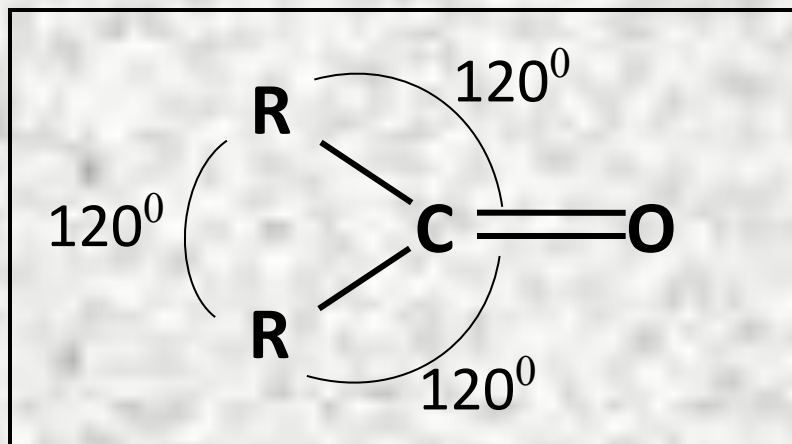


2. **Плоское строение: часть молекулы, непосредственно окружающая углерод карбонильной группы, плоская:**

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

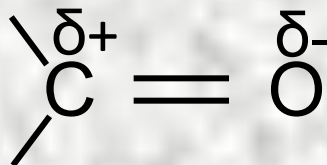
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ:

плоская
форма



3. Полярность карбонильной группы.

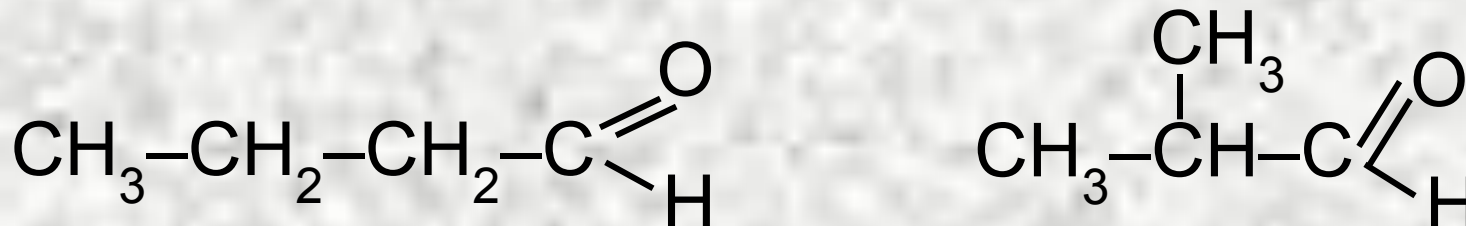
Электроны двойной связи C=O распределены несимметрично между углеродом и кислородом:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

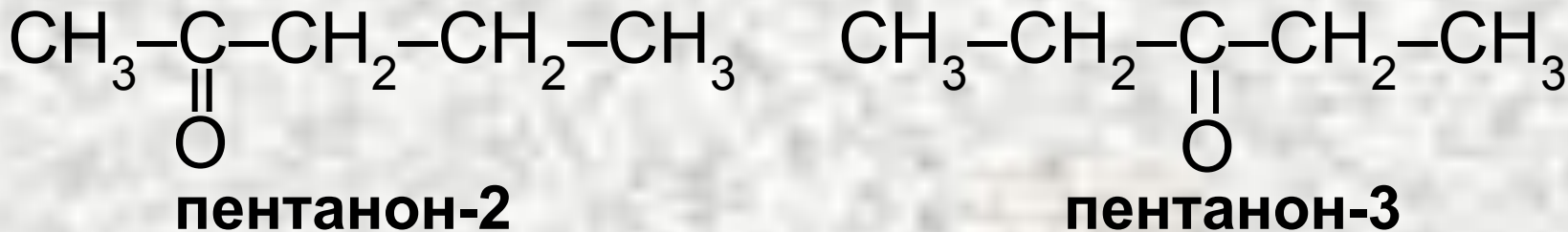
ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.



Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи

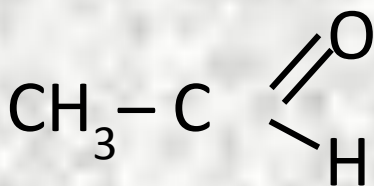


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

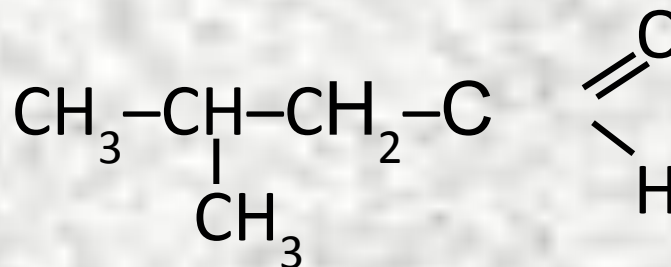
НОМЕНКЛАТУРА

1. Заместительная номенклатура альдегидов:

название альдегида	=	название углеводорода	+	аль
-------------------------------	----------	----------------------------------	----------	------------



этаналь

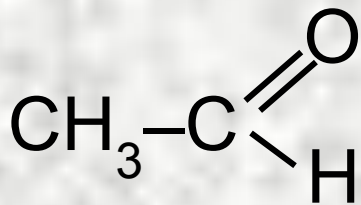


3-метилбутаналь

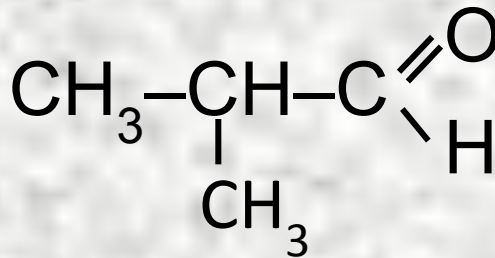
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

2. Рациональная номенклатура альдегидов:

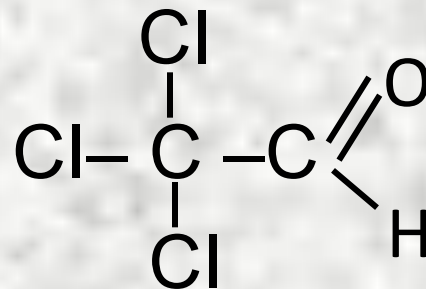
название альдегида	=	названия заместителей	+	уксусный альдегид
-------------------------------	----------	----------------------------------	----------	------------------------------



**уксусный
альдегид**



**диметилуксусный
альдегид**

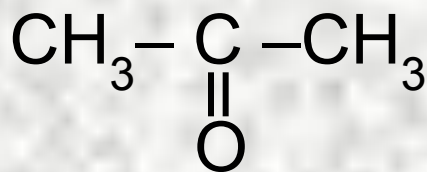


**трихлоруксусный
альдегид**

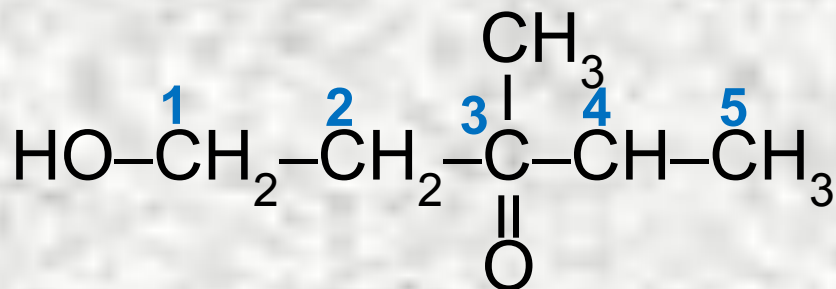
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Заместительная номенклатура кетонов:

название кетона = название углеводорода + ОН



пропанон
(ацетон)

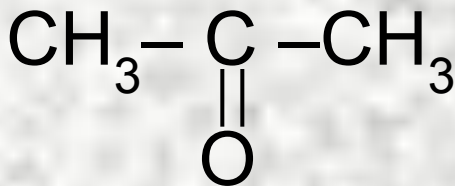


1-гидрокси-
-3-метилпентанон-3

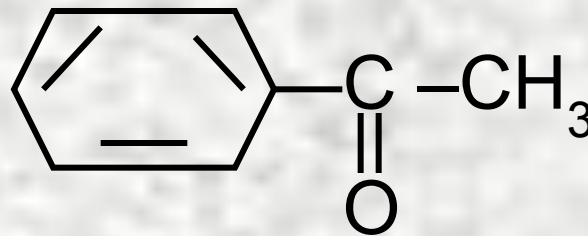
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

4. Рациональная номенклатура кетонов:

название кетона = названия радикалов + кетон



диметилкетон



**метилфенилкетон
(ацетофенон)**

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Так как альдегиды и кетоны – полярные соединения, они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения сравнимого молекулярного веса, но ниже, чем у спиртов, что указывает на отсутствие у оксосоединений существенной молекулярной ассоциации.

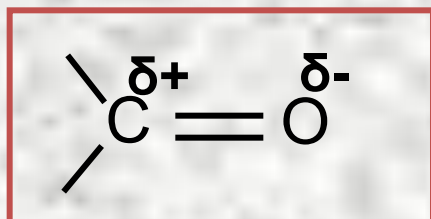
Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

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

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$T_{\text{кип}}$ альдегидов > $T_{\text{кип}}$ соединений со сравни-
и кетонов мой молекулярной массой



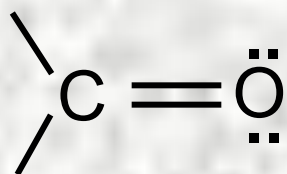
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость
альдегидов и
кетонов

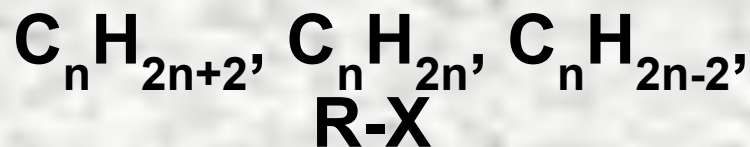
>

Растворимость
углеводородов и
галогенпроизводных
со сравнимой Mr



до C₅

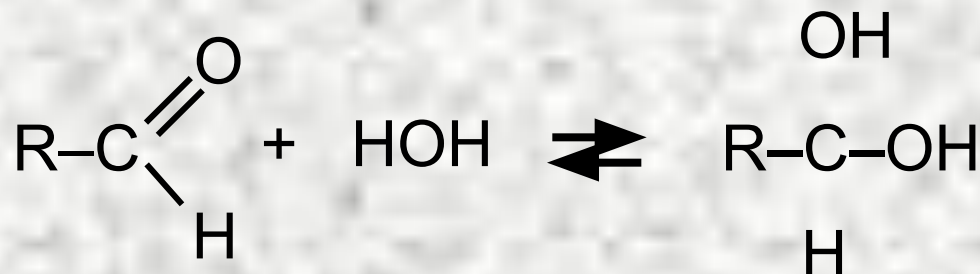
>



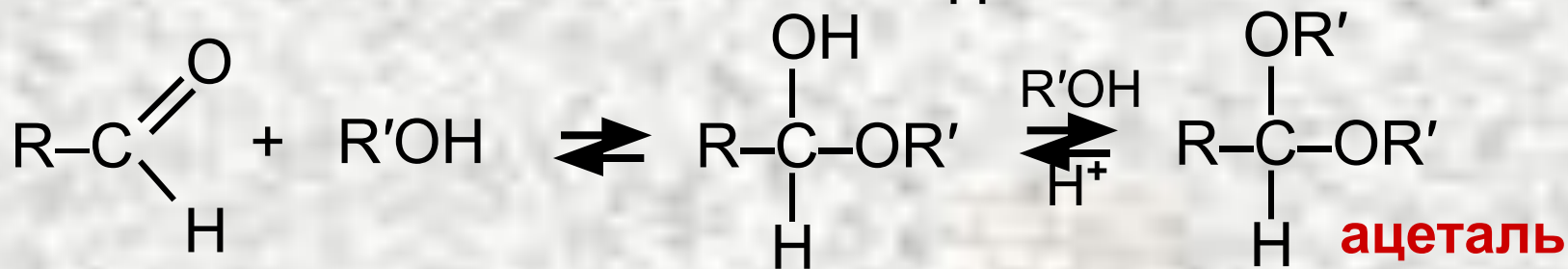
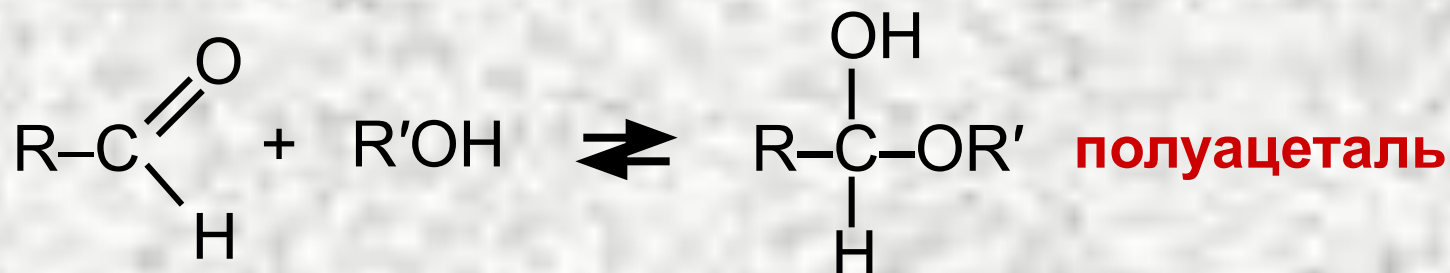
(X= Cl, Br, J)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

1. Реакции с водой.

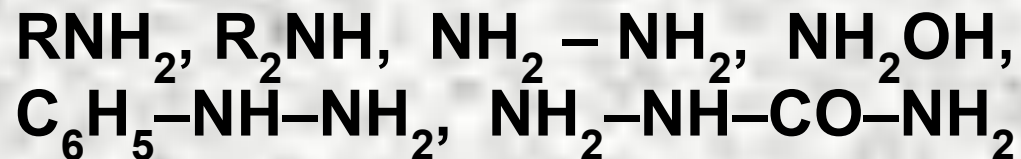


2. Реакция с ROH:



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

3. Реакции с NH_3 и его производными:



4. Реакции с металлоорганическими соединениями:



5. Реакции с NaHSO_3 .

6. Реакции с HCN/CN^- .

7. Окисление.

8. Восстановление.

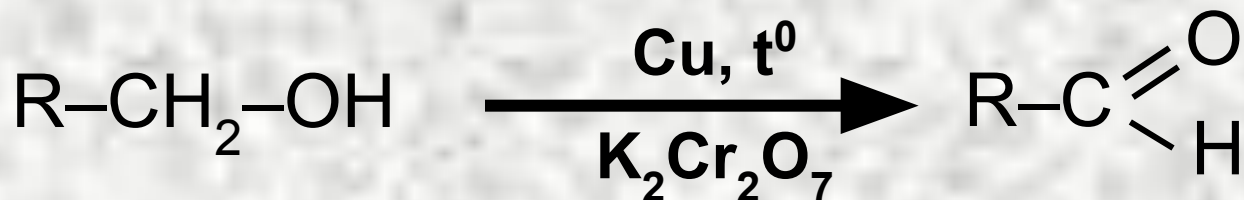
9. Конденсация и галогенирование –
реакции обусловленные подвижностью $\alpha - \text{H}$.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

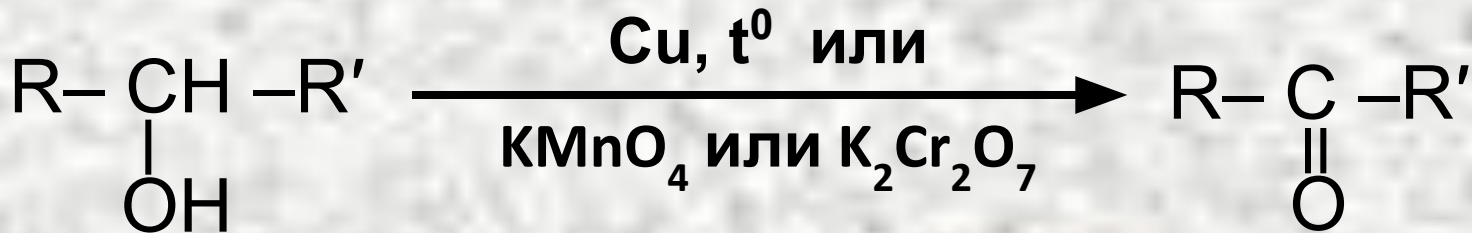
ПОЛУЧЕНИЕ:

1. Окисление спиртов:

Альдегиды получают из первичных спиртов:

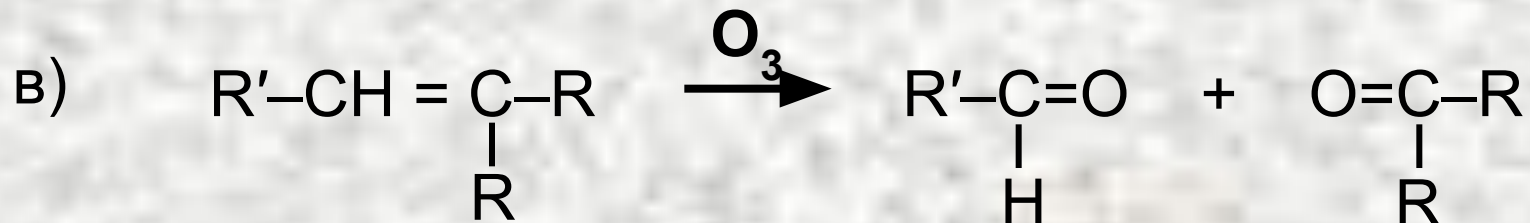
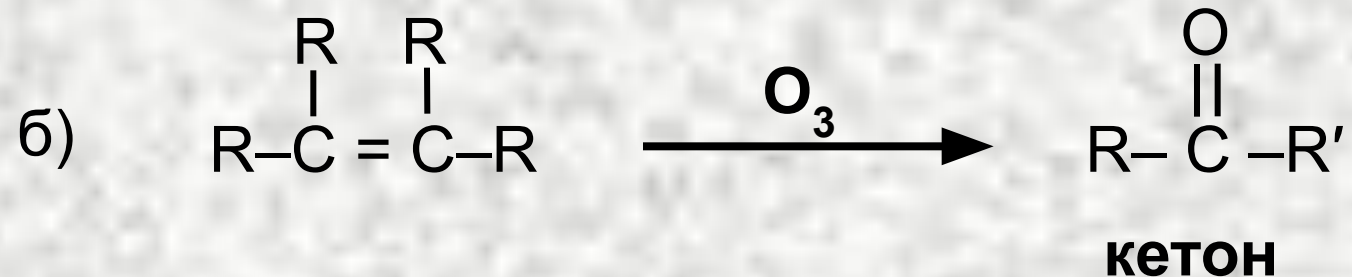
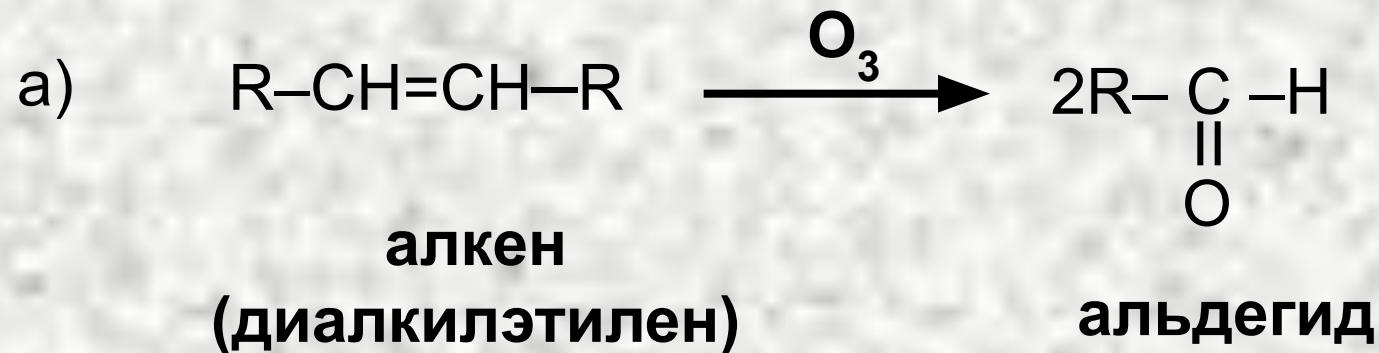


Кетоны получают из вторичных спиртов:



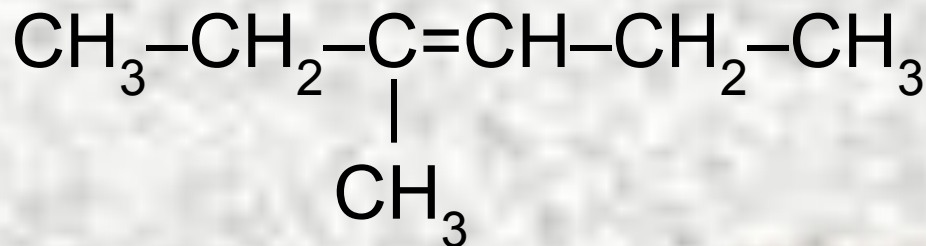
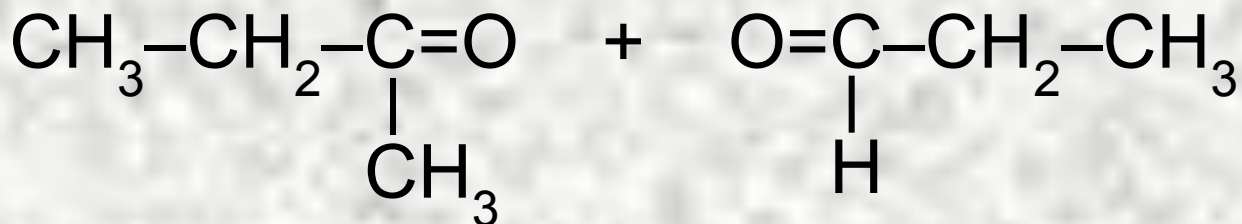
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

2. Окисление алкенов (озонолиз):



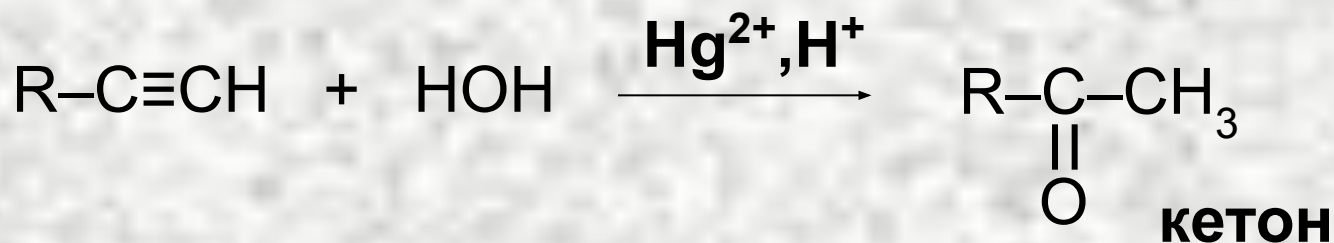
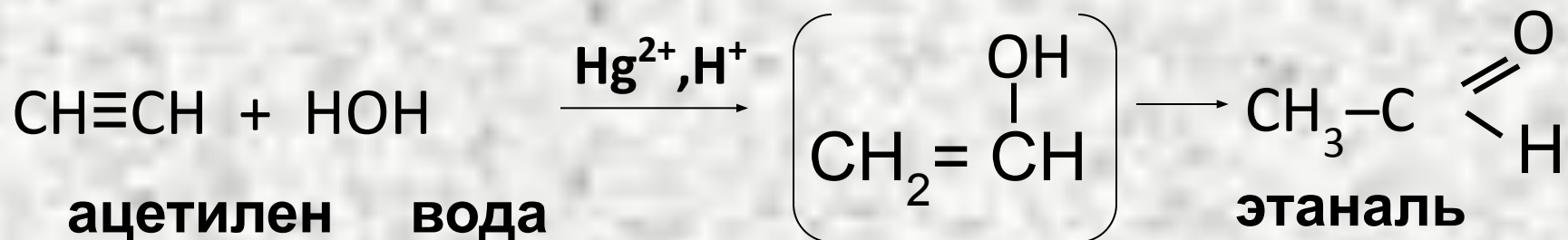
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

По строению продуктов озонлиза можно определить строение исходного алкена. Для этого мысленно удаляют из них кислород и соединяют осколки двойной связью:



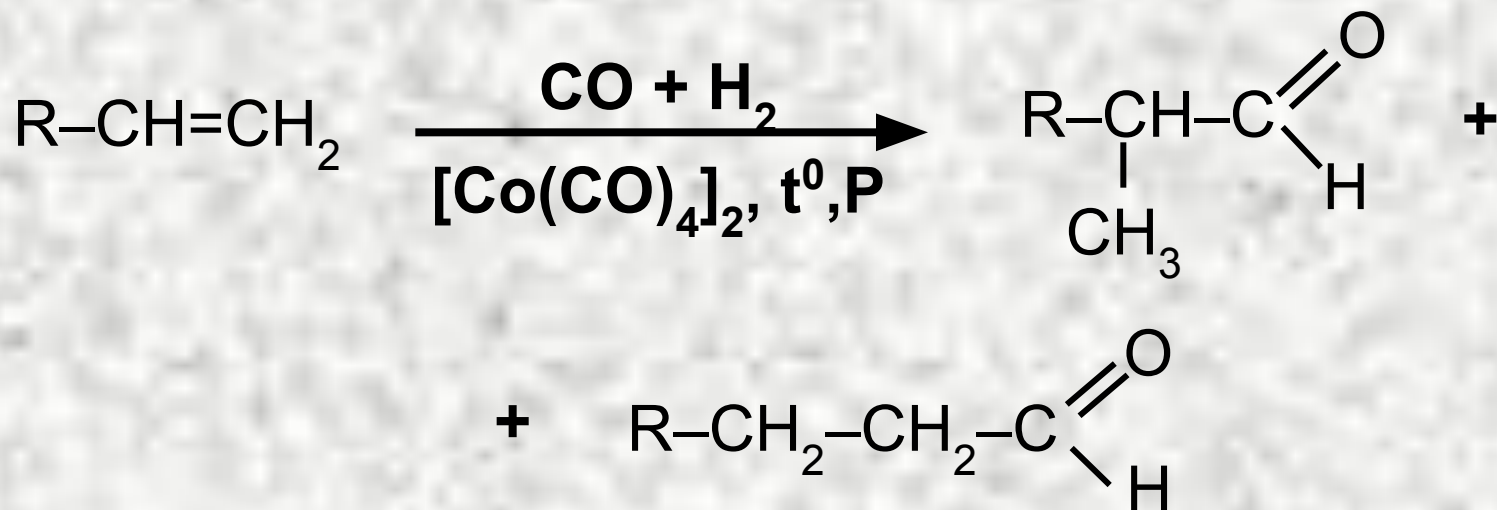
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

3. Гидратация алкенов (по Кучерову, 1881 г):

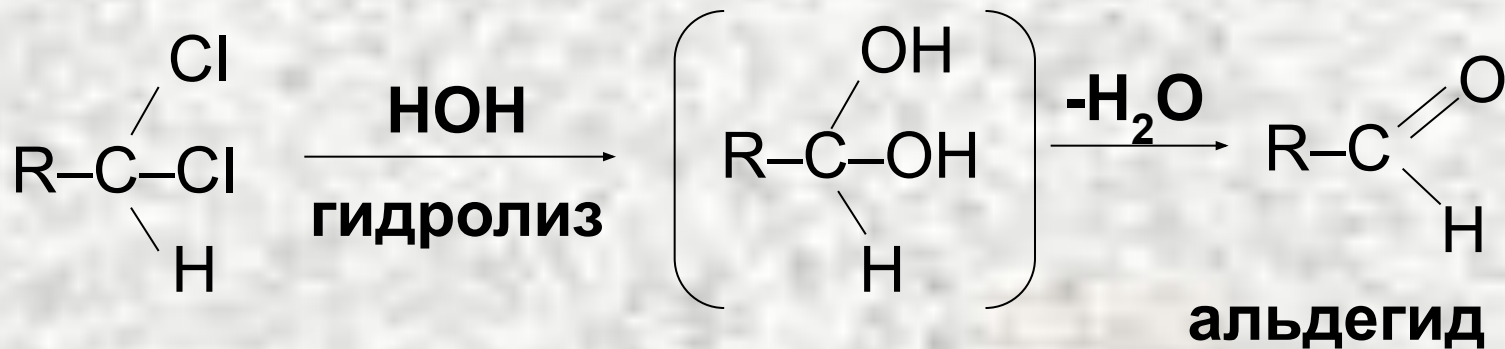


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

4. Присоединение (CO + H₂) к алкенам:

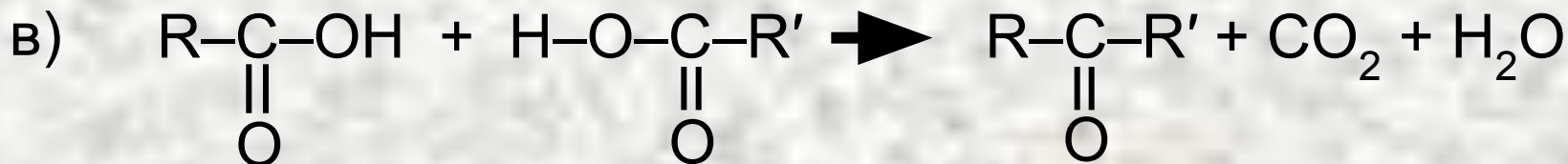
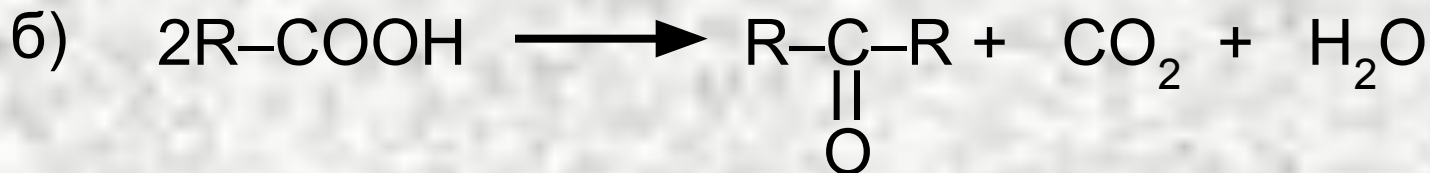
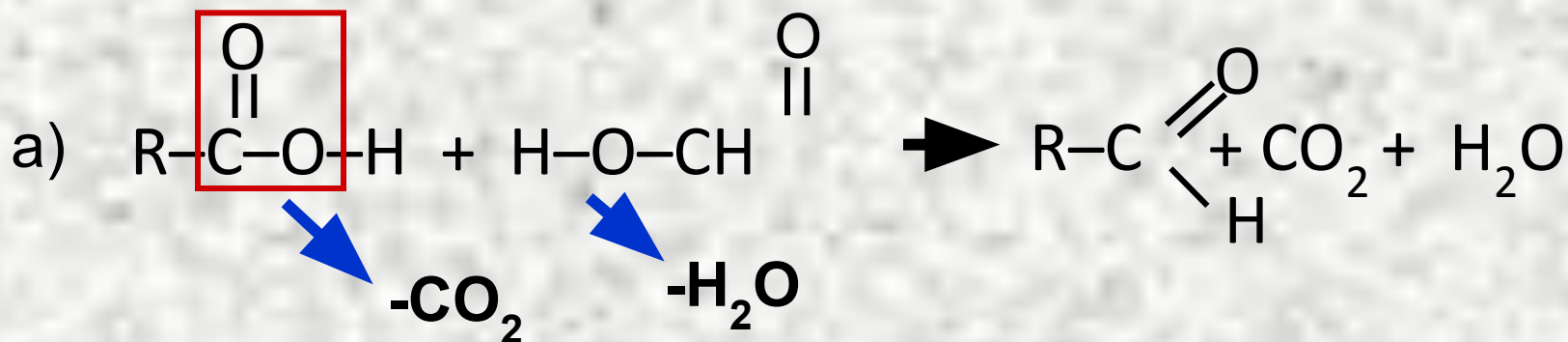


5. Гидролиз дигалогенопроизводных:



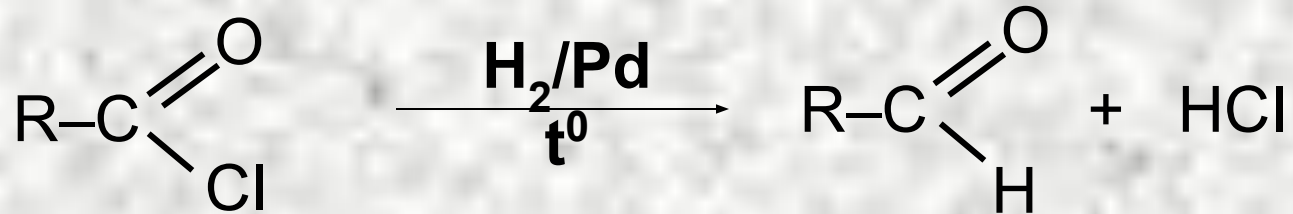
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

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



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ

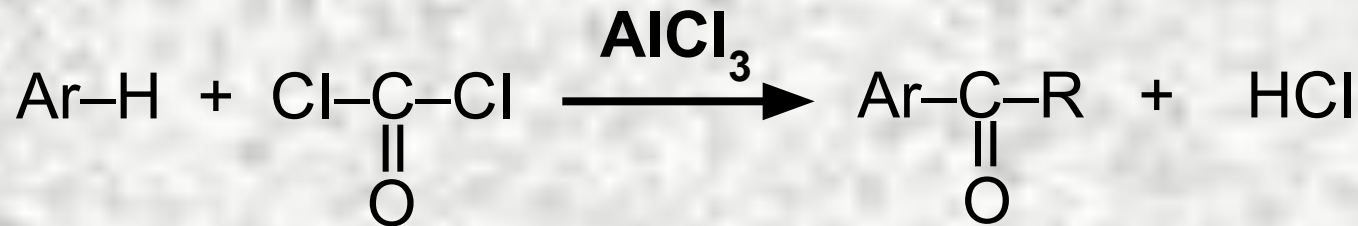
7. Восстановление хлорангидридов кислот.



хлорангидрид (ацилхлорид)

альдегид

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



**Ar – ароматический радикал; например,
– C₆H₅ – фенил.**

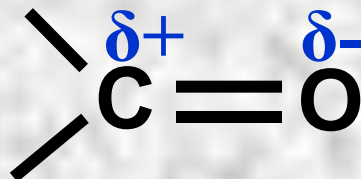
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

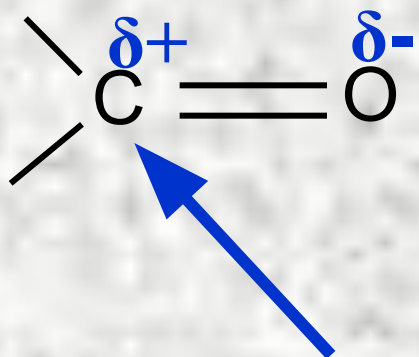
Химия оксосоединений определяется наличием карбонильной группы.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

1. Плоское строение оксогруппы, отсюда доступность группы для атаки сверху и снизу.
2. Карбонильная группа содержит двойную углерод кислородную связь, которая сильно поляризована:



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

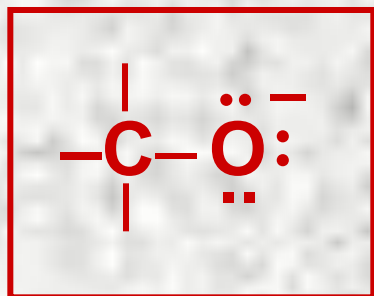


чем больше заряд δ^+
на углероде, тем выше
реакционная способность
оксосоединений

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

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

3. Способность кислорода приобретать и нести отрицательный заряд:

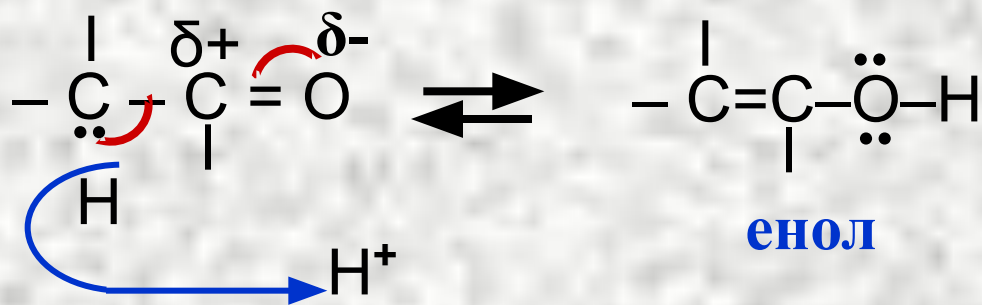


в этом состоянии кислород не проявляет большой реакционной способности

Вывод: типичными реакциями альдегидов и кетон-ов будут реакции нуклеофильного присоединения.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ:

Кроме того карбонильная группа увеличивает кислотность атомов водорода, связанных с α -углеродным атомом за счёт оттягивания электронной плотности:

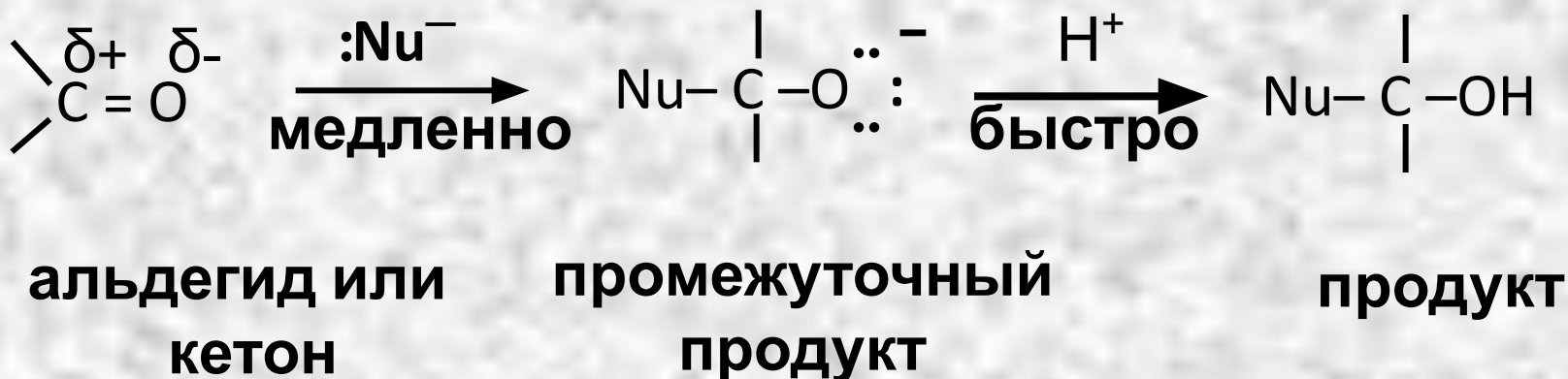


альдегид \rightleftharpoons енол

ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Процесс протекает ступенчато и начинается с медленной атаки нуклеофила (:Nu^-) по карбонильному углероду; образовавшийся анион быстро присоединяет электрофил E^+ (например H^+):

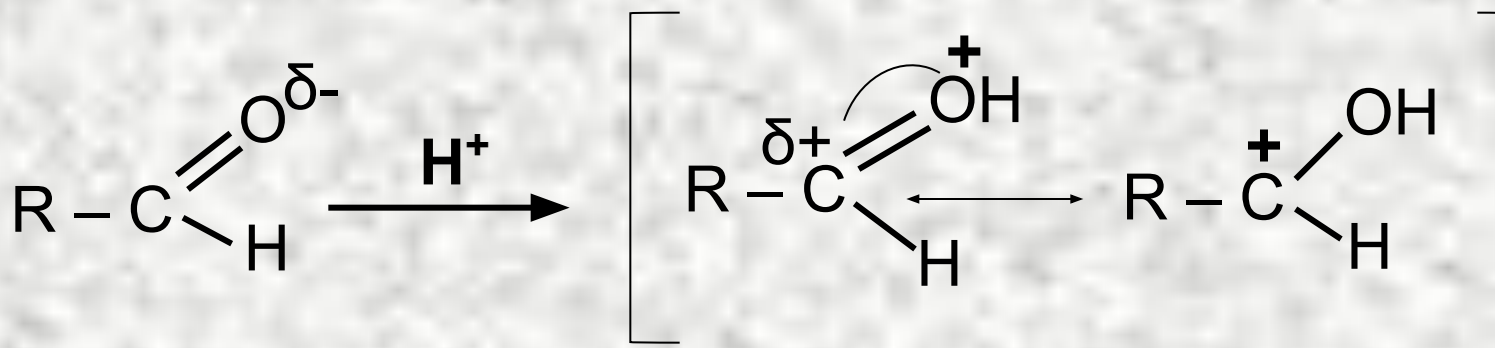


ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

В роли **:Nu** выступают: :CN^- , $\text{H}_2\text{O:}$, R-OH , :NH_3
($\text{:NH}_2\text{R}$, :NHR_2 , :NR_3) и др.

КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ

Нуклеофильное присоединение облегчается в кислой среде:

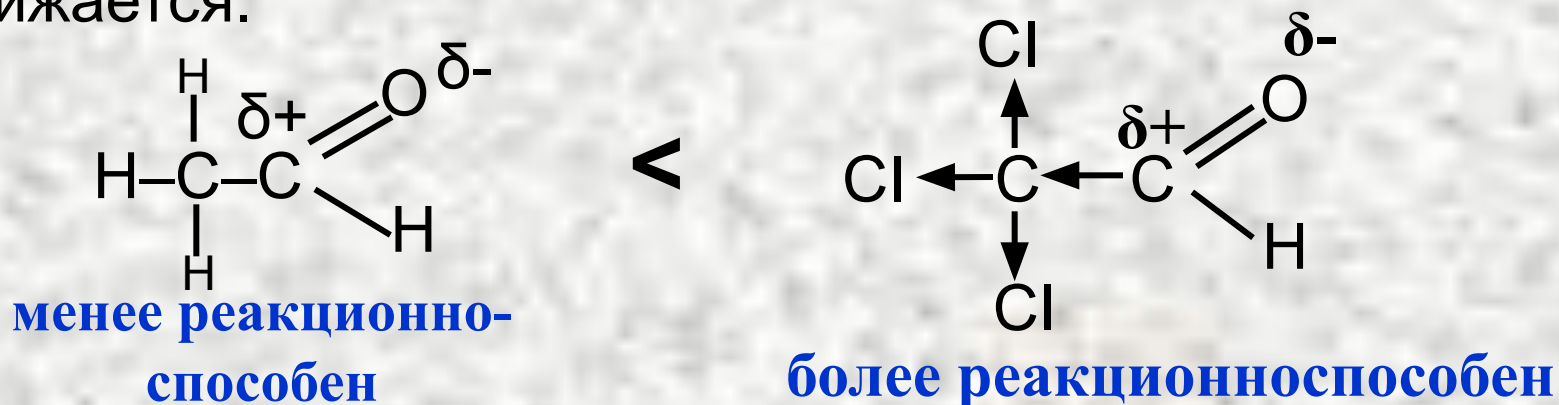


ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Влияние заместителей на реакционную способность карбонильной группы:

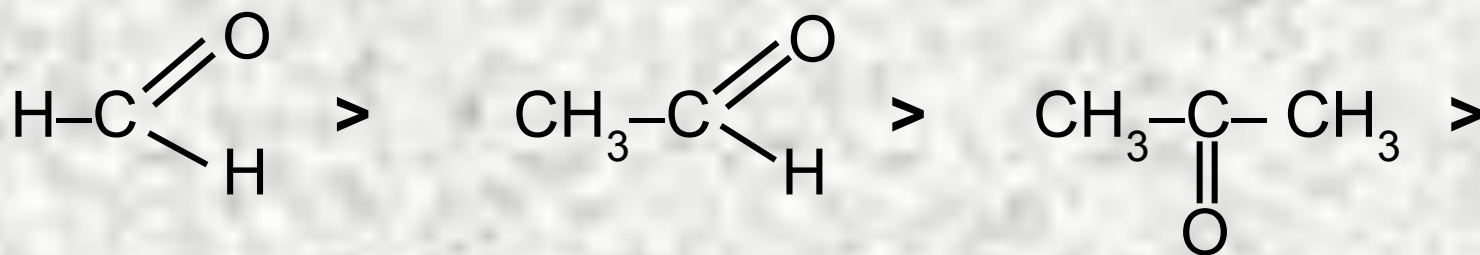
1. Электроноакцепторные заместители увеличивают положительный заряд (δ^+) карбонильного углерода, вследствие чего присоединение :Nu облегчается, скорость реакции увеличивается:

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



ХИМИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

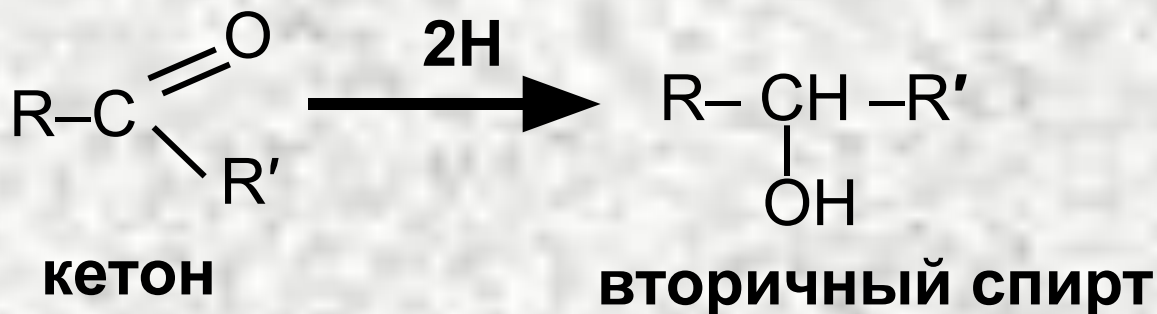
Оксосоединения по убывающей активности их в реакции нуклеофильного присоединения можно расположить в следующий ряд:



Примечание: кроме электронных факторов надо учитывать и пространственные.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

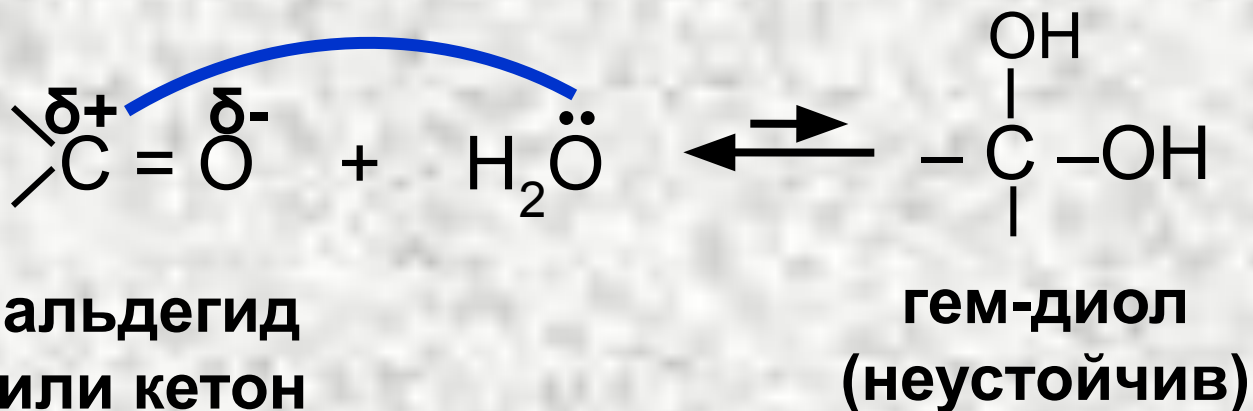
1. Присоединение водорода с образованием спиртов:



Эффективными восстановителями являются гидриды металлов: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, где роль Nu: играет $:\text{H}^-$

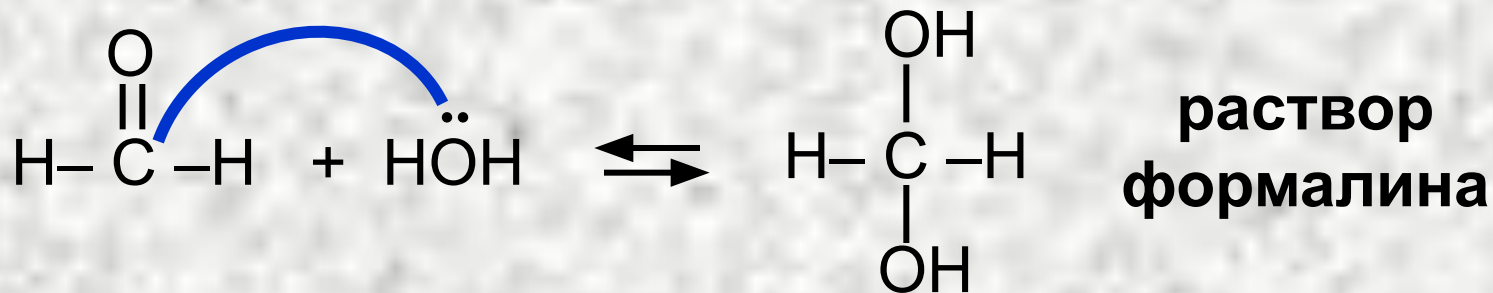
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

2. Присоединение воды (гидратация) с образованием гем-диолов:

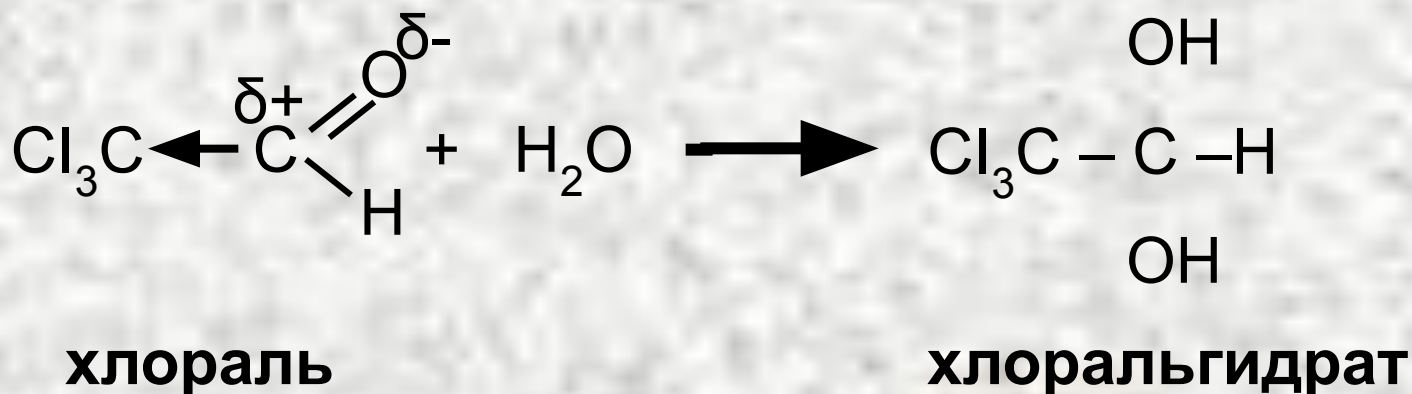


Формальдегид присоединяет воду легко, другие альдегиды и кетоны – трудно:

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ

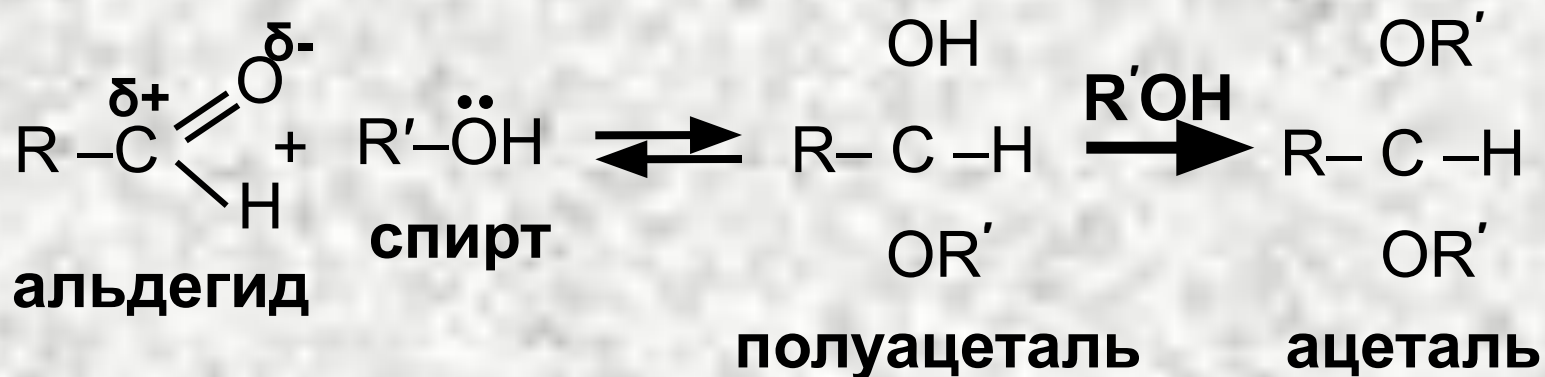


Смещению равновесия вправо благоприятствуют электроноакцепторные заместители, связанные с карбонильным углеродом:



РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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

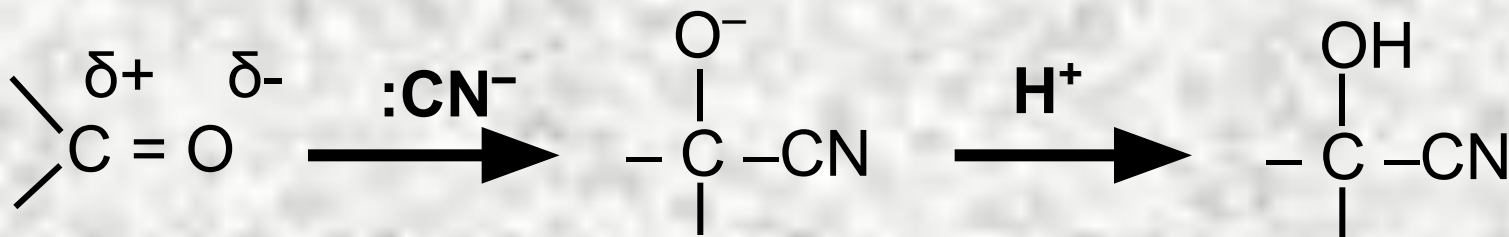


Полуацетали – неполные простые эфиры гем-диолов. Неустойчивы.

Ацетали – полные простые эфиры гем-диолов. Устойчивы.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

4. Присоединение цианид-иона :CN⁻

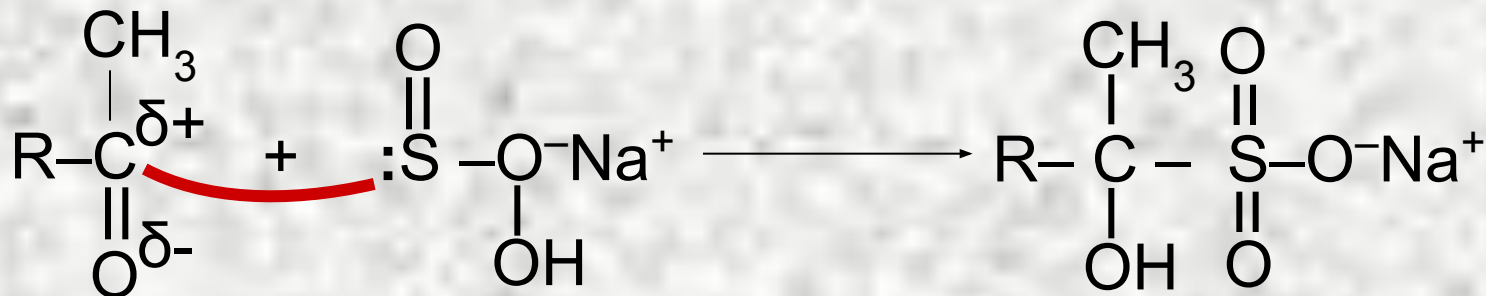


альдегид
или кетон

гидроксинитрил

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

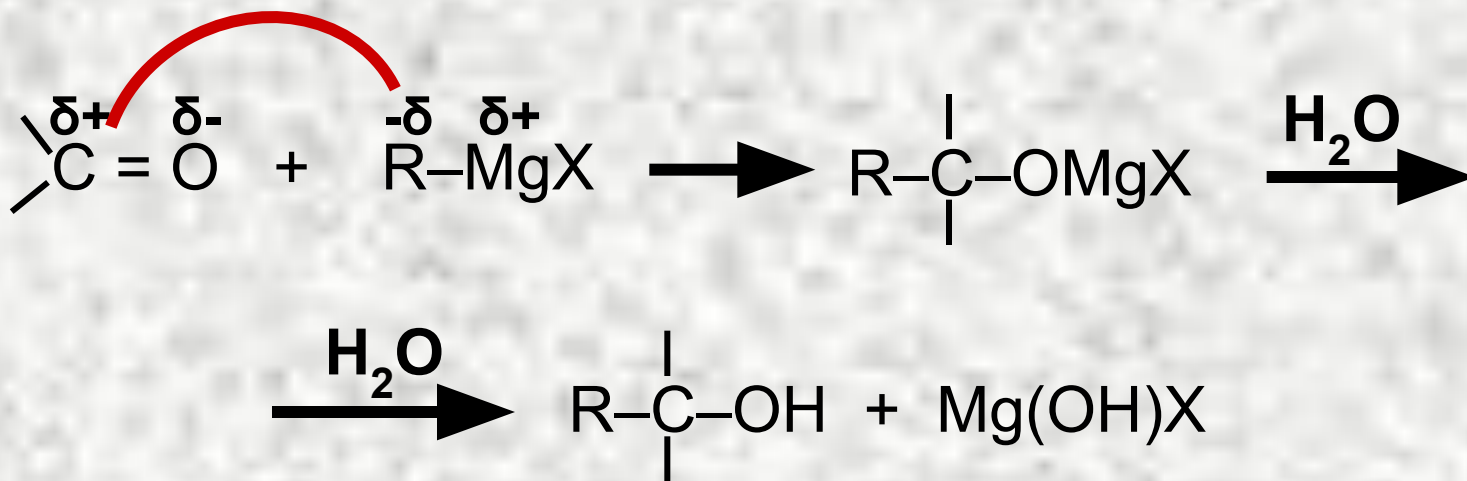
5. Присоединение бисульфита натрия с образованием бисульфитных соединений:



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

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

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



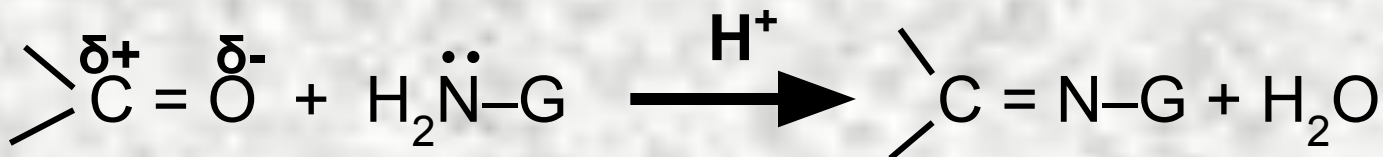
- а) формальдегид даёт первичные спирты;
- б) остальные альдегиды – вторичные;
- в) кетоны дают третичные спирты.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРИМЕРЫ

7. Присоединение производных аммиака

процесс идёт по механизму присоединения –
отщепления

Общая схема:

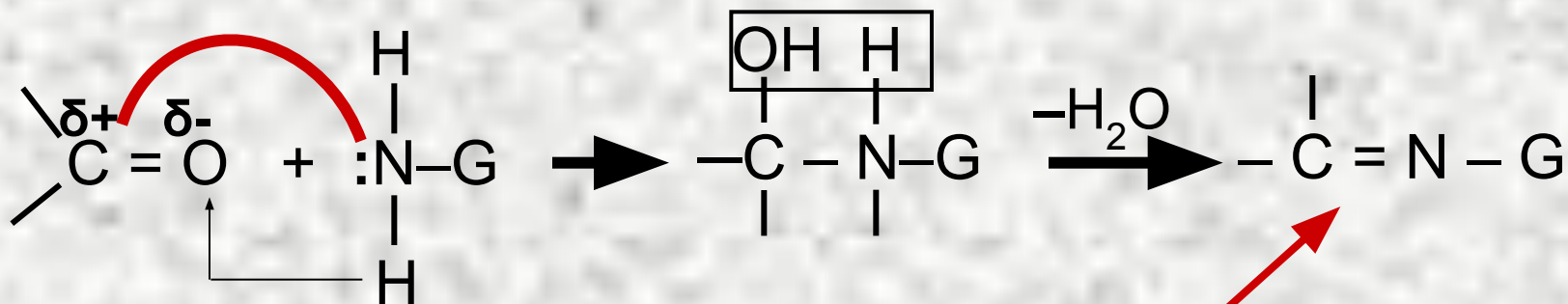


Механизм: реакция идёт в две стадии

первая стадия – присоединение аммиака (или его производного) по карбонильной группе с образованием нестойкого аддукта.

вторая стадия – отщепление аддуктом воды.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА. МЕХАНИЗМ:

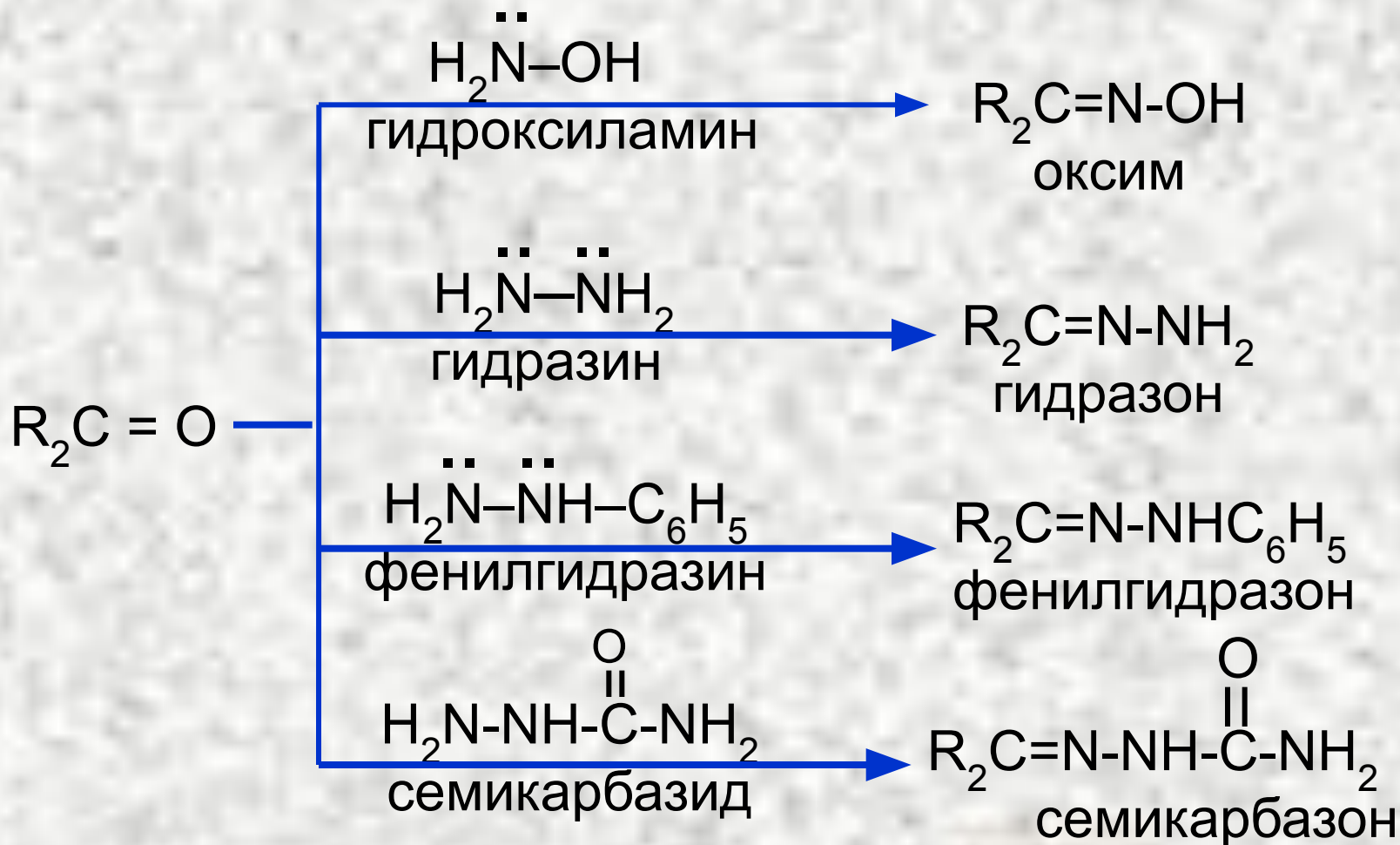


Основание Шиффа
(если $G = R, H$)

$G = H, R, OH, NH_2$ и др.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ



ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ:

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

Это свойство используется для идентификации альдегидов и кетонов.

.

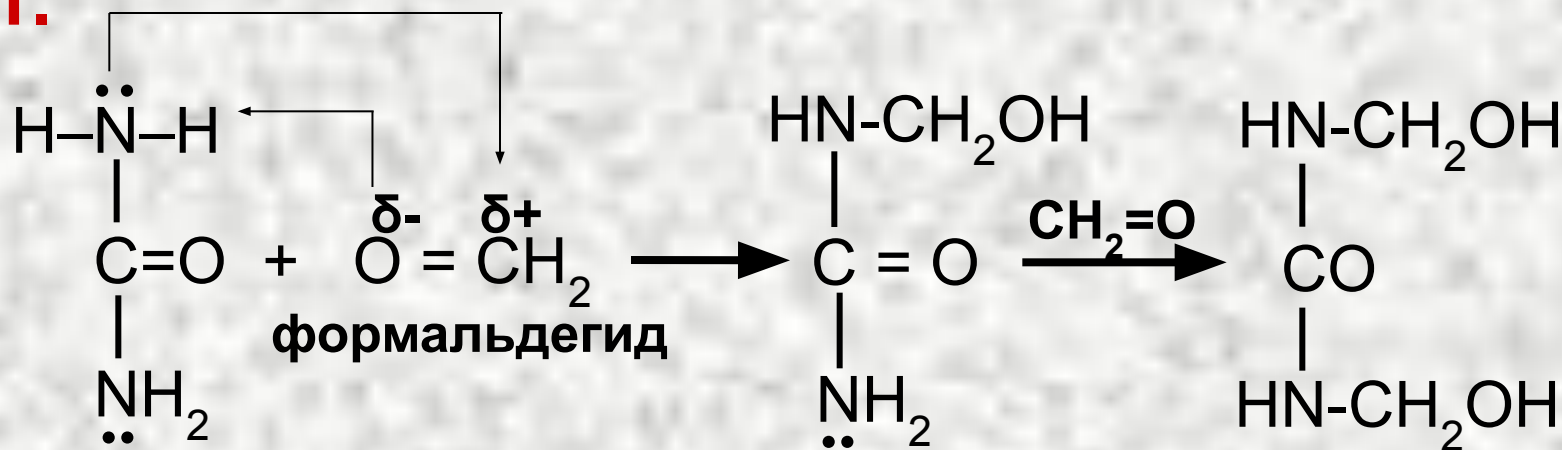
Синтез мочевино-формальдегидных и анилино-формальдегидных смол.

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

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Конденсация мочевины с формальдегидом (кислая среда)

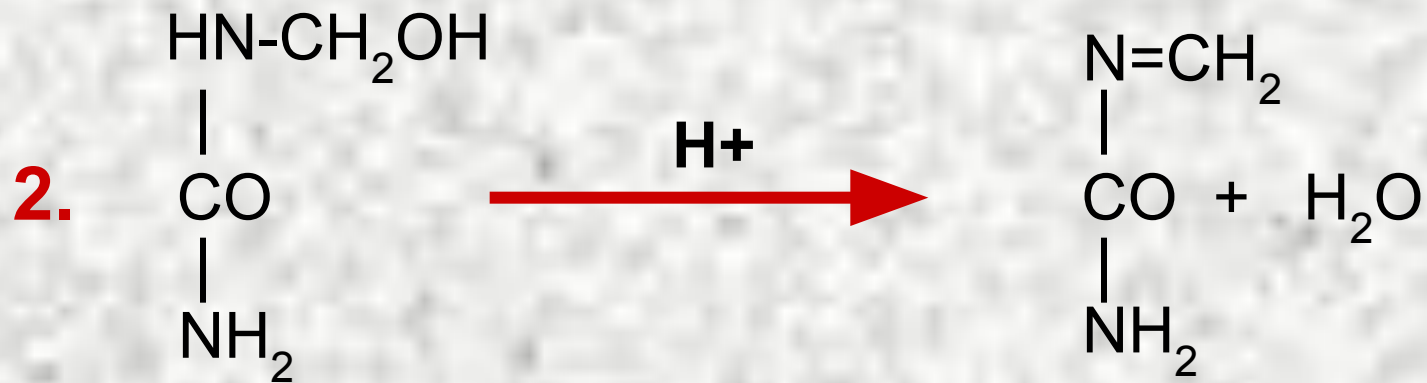
1.



мочевина

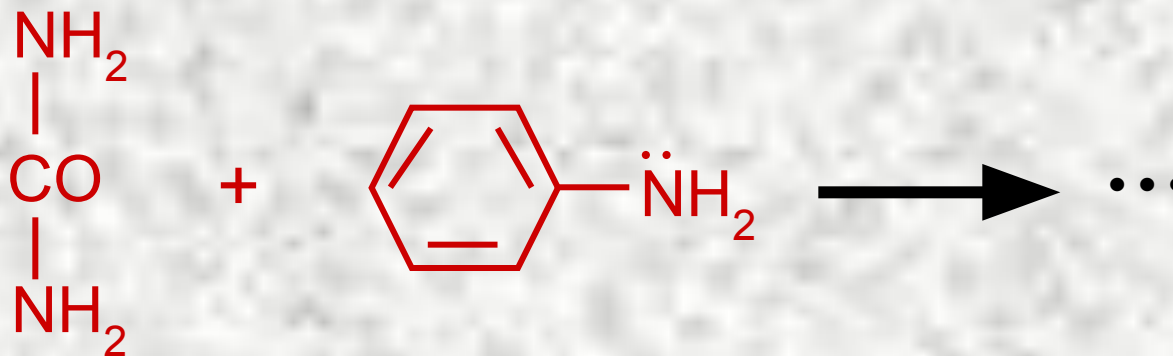
монометиллол-
мочевина

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

КОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С АНИЛИНОМ



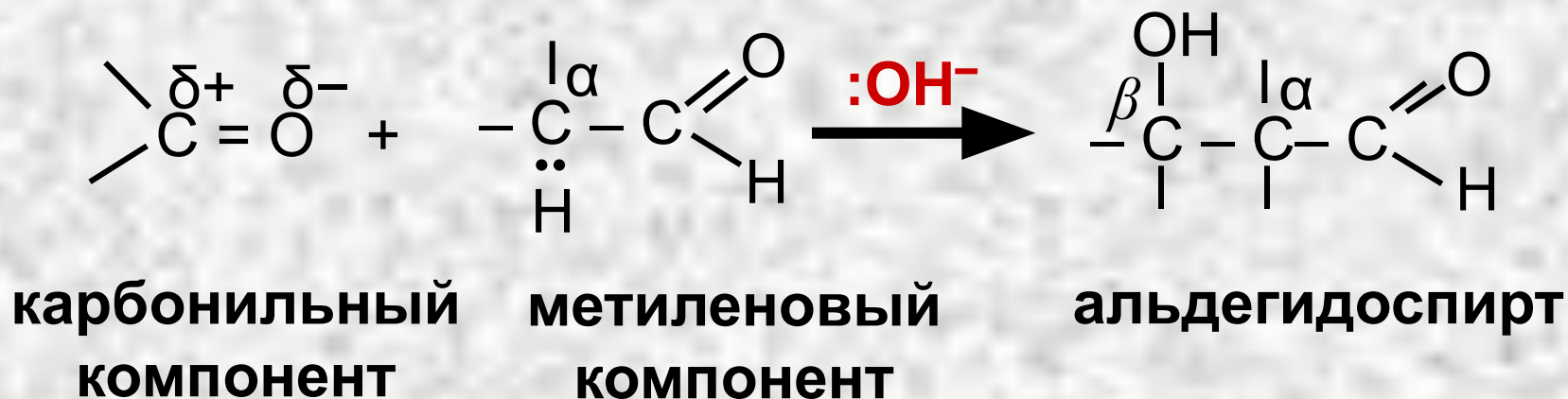
**Попробуйте написать
самостоятельно!**

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Альдегиды способны вступать в реакции конденсации между собой в присутствии оснований.

Кетоны реагируют труднее:



АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

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

МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ

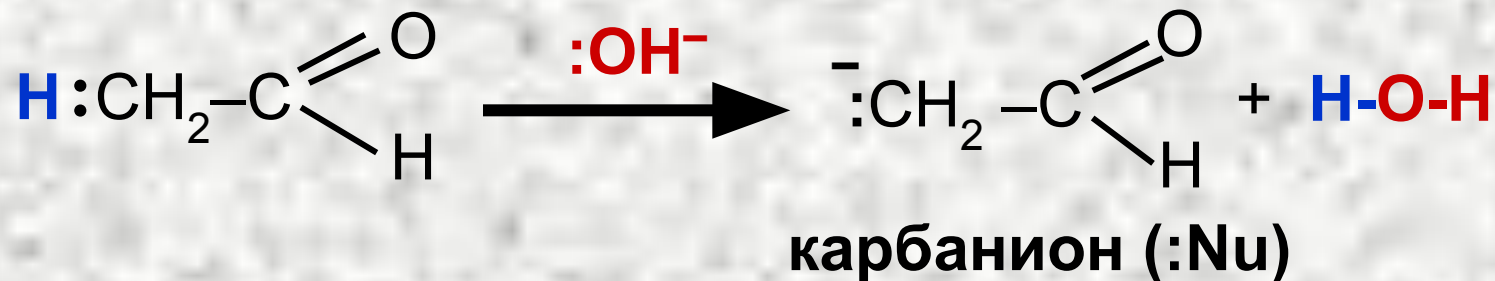
(на примере уксусного альдегида)

Реакция относится к типичным реакциям нуклеофильного присоединения:

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

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

1-ая стадия: образование карбаниона (нуклеофила):



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

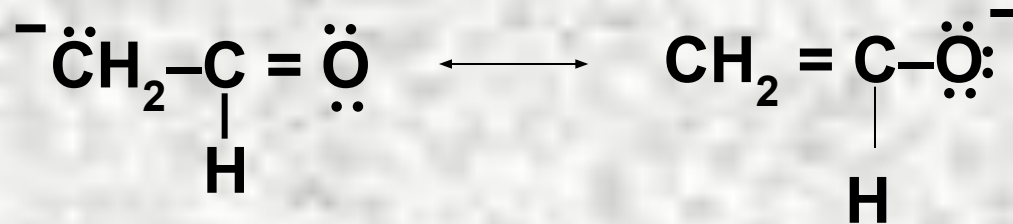
Известно, что кислотность вещества А – Н зависит от способности аниона А:⁻ к делокализации заряда



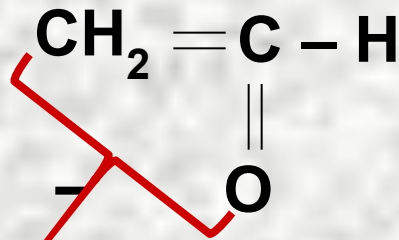
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

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



или

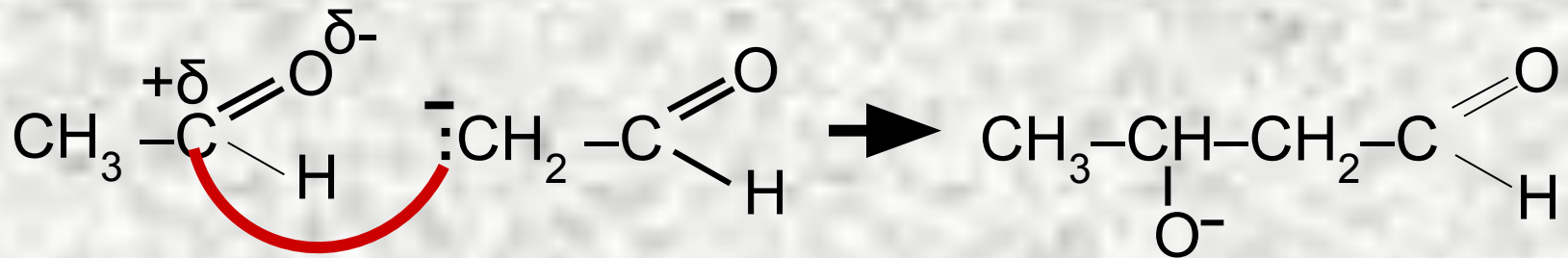


резонансный гибрид

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

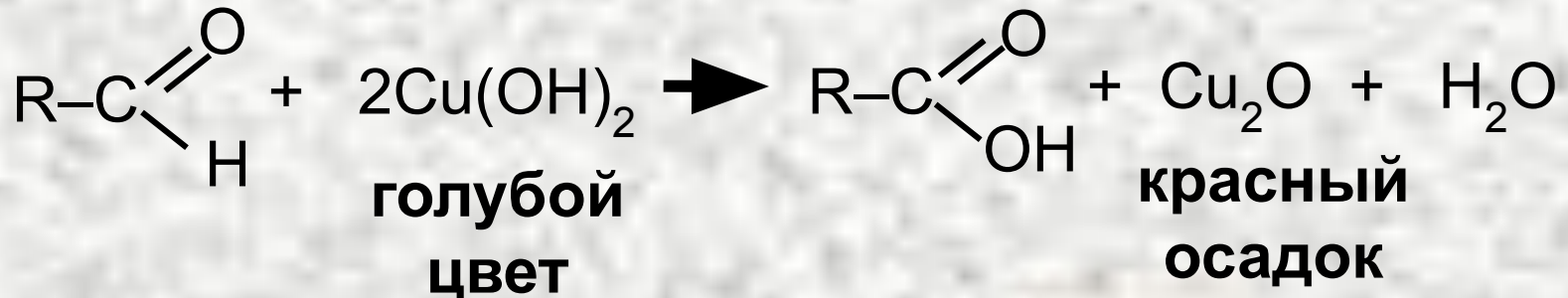
2-ая стадия: нуклеофильное присоединение:



карбонильный
компонент

метиленовый
компонент

анион



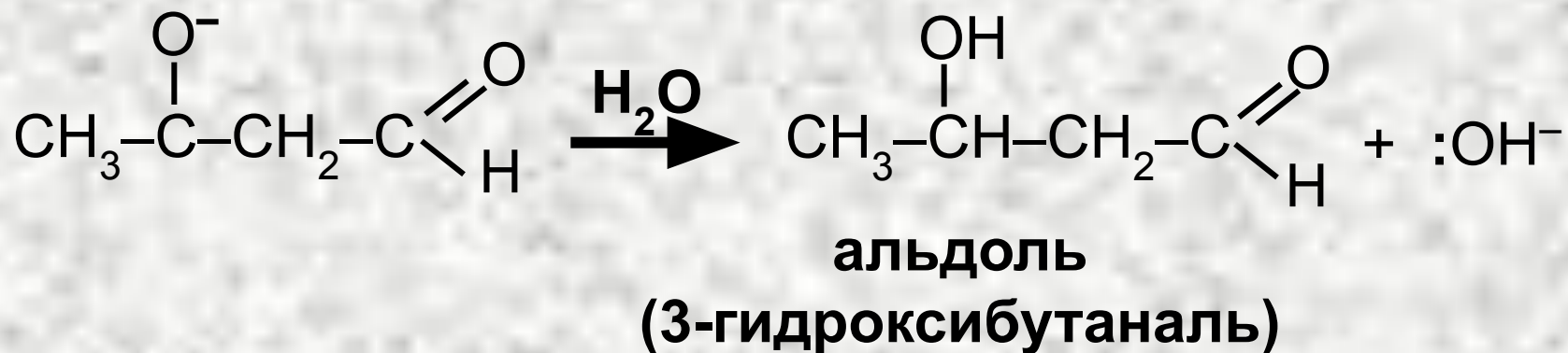
голубой
цвет

красный
осадок

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

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



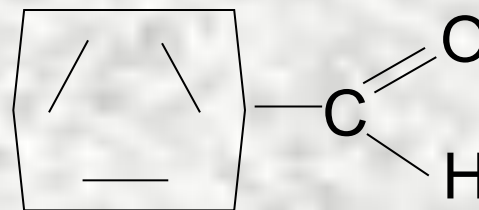
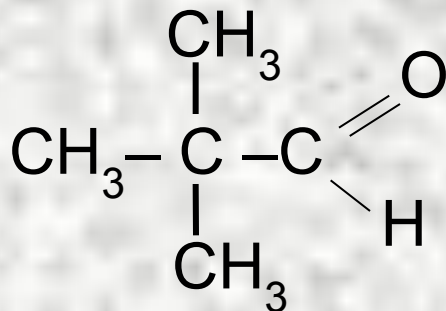
Продукт конденсации двух молекул уксусного альдегида называется альдолом (альдегидоспиртом).

Поэтому реакция конденсации получила название альдольной конденсации.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

РЕАКЦИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

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

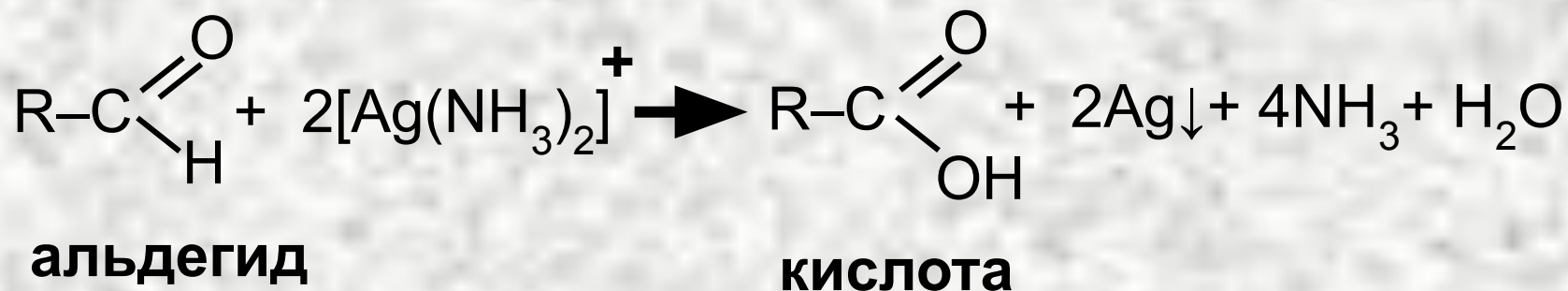


ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды окисляются легко слабыми окислителями:



РЕАКЦИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА

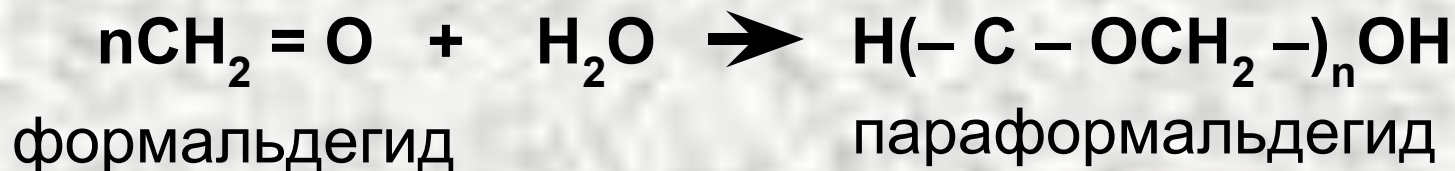


ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Кетоны этих реакций не дают. Они устойчивы к слабым окислителям и к кислороду воздуха. Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в жёстких условиях окисляют кетоны с разрывом углеродных связей с образованием смеси (кислот и кетонов).

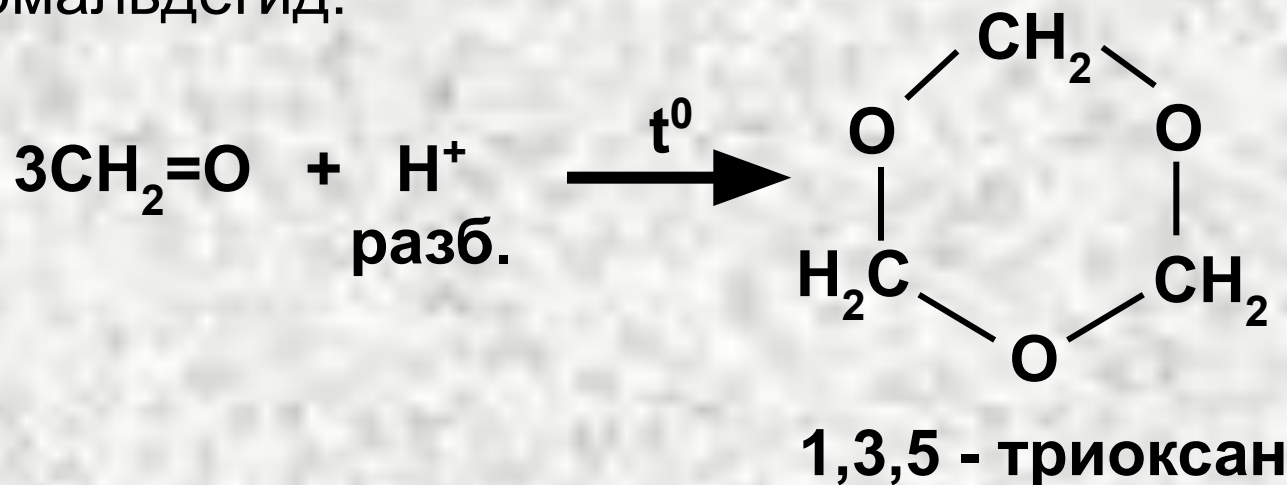
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Простые альдегиды (но не кетоны) полимеризуются, образуя как циклические, так и линейные полимеры:



ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ

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



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