

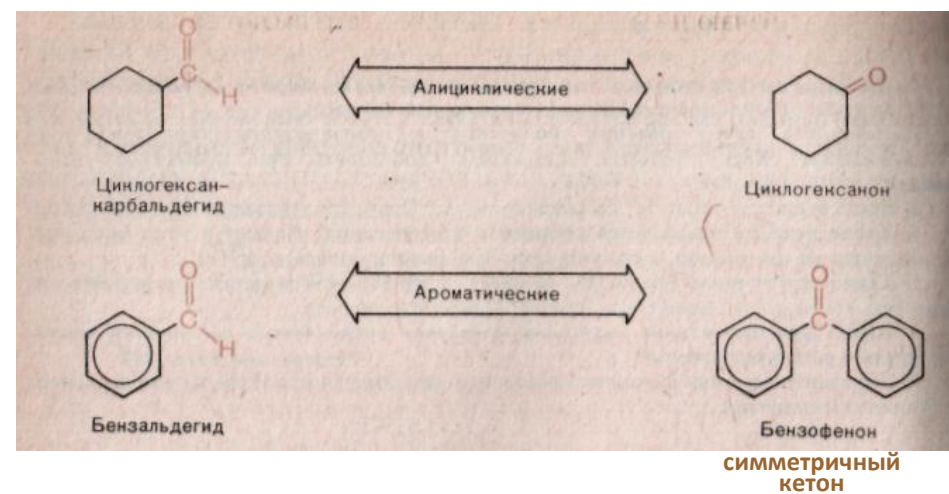
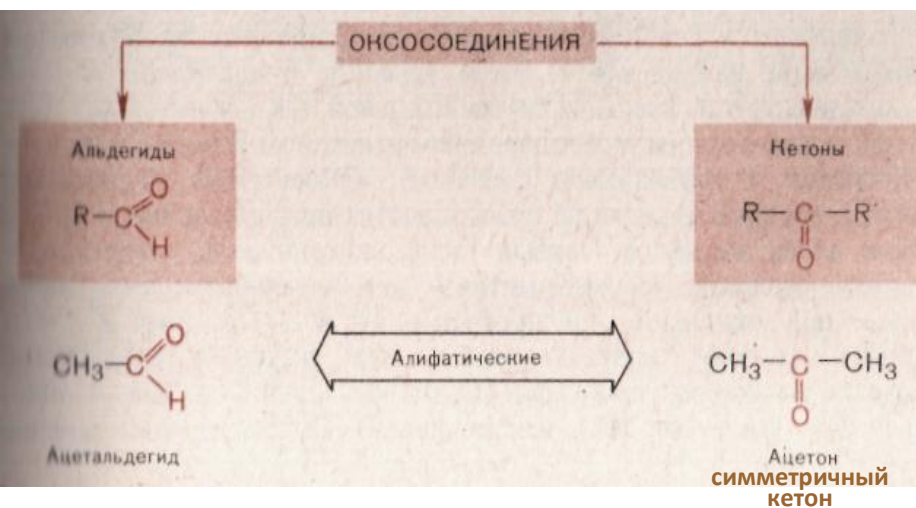
Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

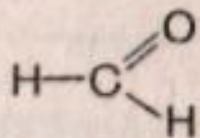
Классификация



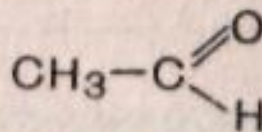
Лекция 26

Альдегиды и кетоны

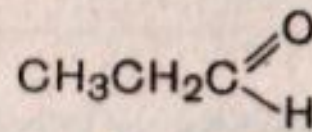
Номенклатура альдегидов



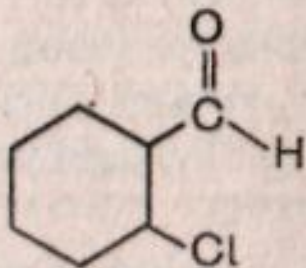
Метаналь
(формальдегид)



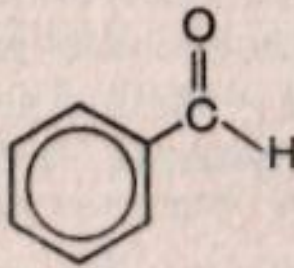
Этаналь
(ацетальдегид)



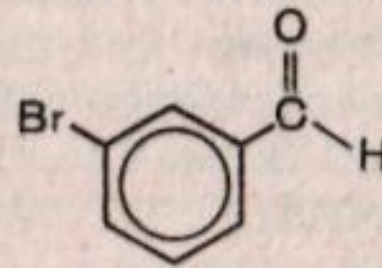
Пропаналь
(пропионовый альдегид)



2-Хлорциклогексан-
нальдегид



Бензальдегид

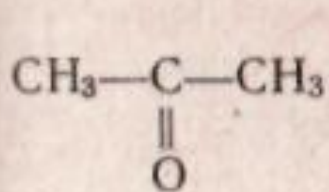


3-Бромбензальдегид

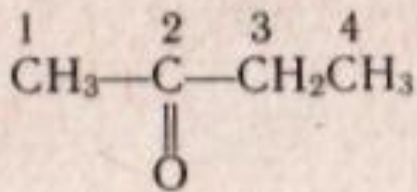
Лекция 26

Альдегиды и кетоны

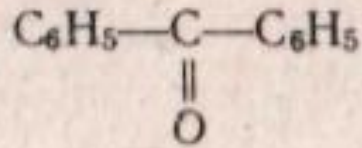
Номенклатура кетонов



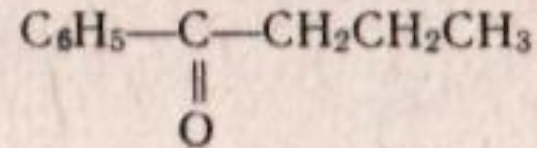
Пропанон,
диметилкетон
(ацетон)



Бутанон,
метилэтилкетон



Дифенилкетон
(бензофенон)



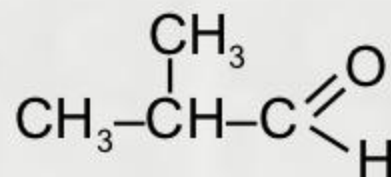
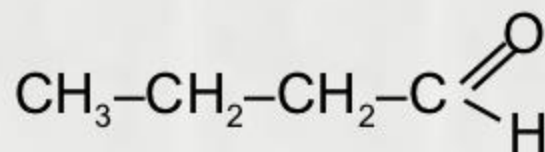
Пропилфенилкетон

Отдельные представители		Физические свойства	
название	формула	т. пл., °С	т. кип., °С
Альдегиды			
Метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)	HCH=O	-118	-19
Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)	$\text{CH}_3\text{CH=O}$	-123	20
Пропаналь (пропионовый альдегид)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=O}$	-81	49
Бутаналь (масляный альдегид)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=O}$	-99	76
Пропеналь (акролеин)	$\text{CH}_2=\text{CHCH=O}$	-87	53
Бутен-2-аль (кротоновый альдегид)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH=O}$	-77	104
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O}$	-26	179
Кетоны			
Пропанон (ацетон)	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$	-95	56
Бутанон (метилэтилкетон)	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{CH}_3$	-86	80
Ацетофенон (метилфенилкетон)	$\text{CH}_3\text{C(O)C}_6\text{H}_5$	20	202

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

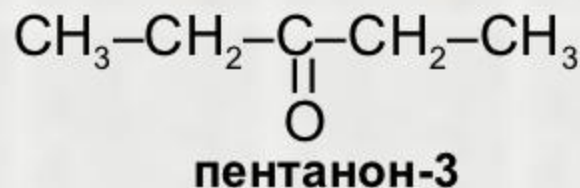
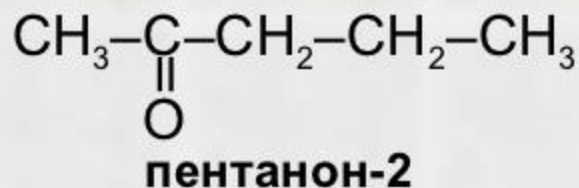
ИЗОМЕРИЯ

Изомерия альдегидов обусловлена строением углеводородного радикала.



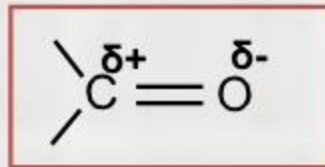
Изомерия кетонов обусловлена двумя причинами:

1. строением радикалов
2. положением кетогруппы внутри углеродной цепи



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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



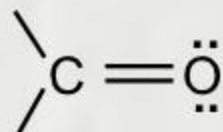
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость
альдегидов и
кетонов

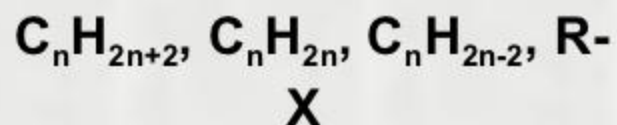
>

Растворимость
углеводородов и
галогенпроизводных
со сравнимой Mr



до C₅

>



X

(X = Cl, Br, J)

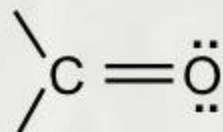
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость
альдегидов и
кетонов

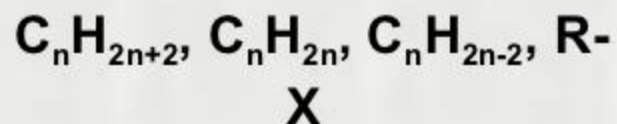
>

Растворимость
углеводородов и
галогенпроизводных
со сравнимой Mr



до C₅

>



X

(X = Cl, Br, J)

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Получение: гидратация алкинов (реакция Кучерова)

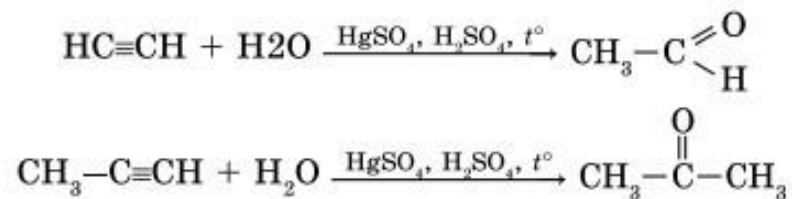


Схема реакции гидратации алкинов

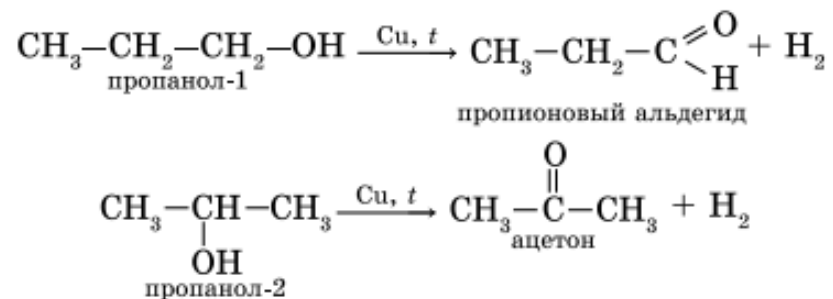


Схема реакций получения альдегидов и кетонов окислением спиртов

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Получение: каталитическое окисление алкенов

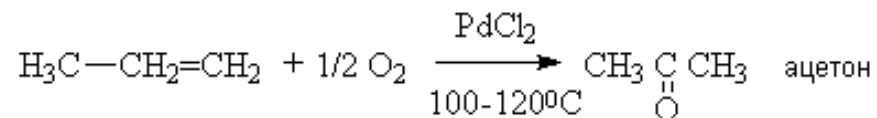
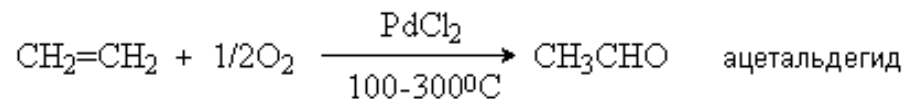


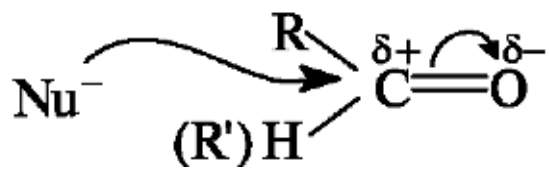
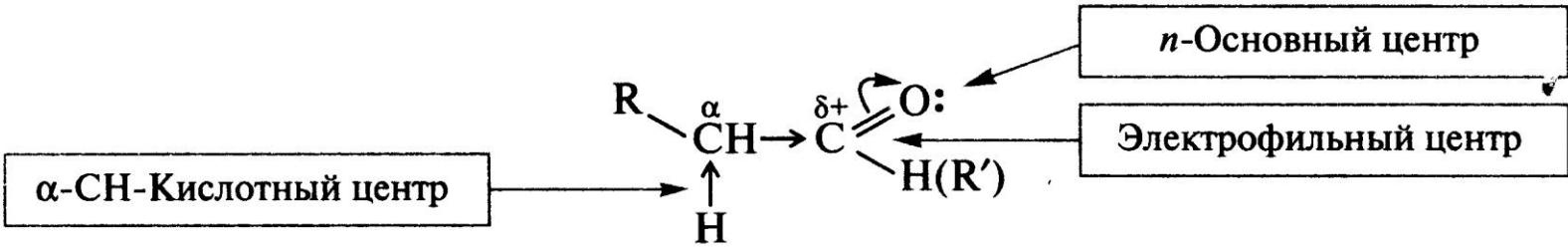
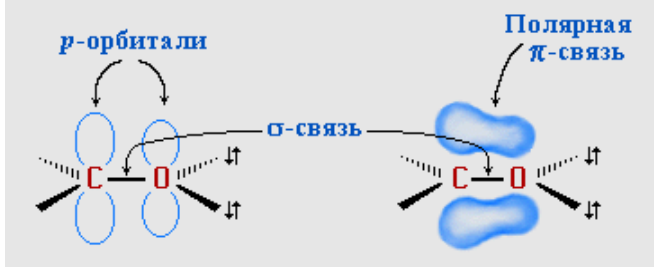
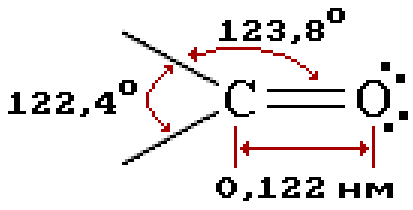
Схема реакций получения альдегидов и кетонов каталитическим окислением алкенов (Вакер-процесс)



Схема реакций получения альдегидов и кетонов гидролизом **геминальных** дигалогенпроизводных алканов

Лекция 26

Альдегиды и кетоны: электронно-структурная формула

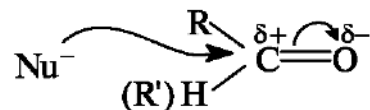


Лекция 26

Альдегиды и кетоны

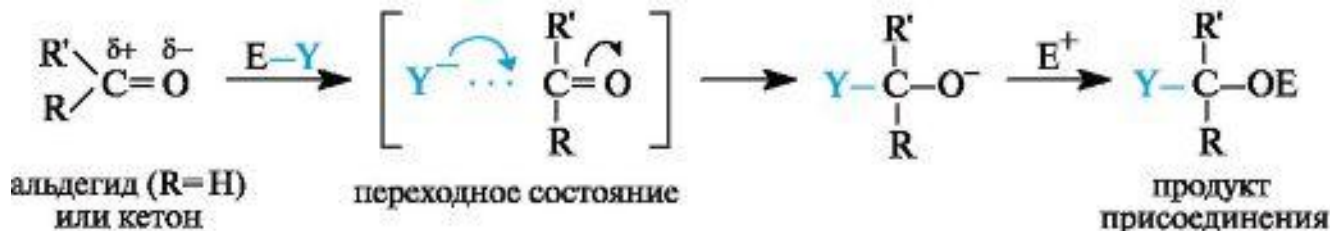
Химические свойства: реакции нуклеофильного присоединения

- Легкость нуклеофильной атаки по атому углерода карбонильной группы альдегида или кетона зависит от величины **частичного положительного заряда** на атоме углерода, его **пространственной доступности** и **кисотно-основных свойств** среды.



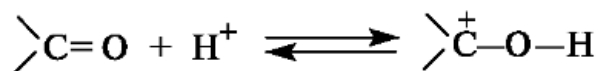
Механизм реакции нуклеофильного присоединения в альдегидах и кетонах: атака нуклеофилом карбонильного атома углерода

- Общая схема реакций нуклеофильного присоединения A_N к карбонильной группе включает **нуклеофильную атаку** по карбонильному атому углерода, за которой следует **присоединение электрофила** к атому кислорода.



Общая схема реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе

- В кислой среде активность карбонильной группы, как правило, увеличивается, поскольку **вследствие протонирования атома кислорода** на атоме углерода возникает **положительный заряд**. **Кислотный катализ** используют обычно тогда, когда атакующий **нуклеофил** обладает **низкой** активностью.



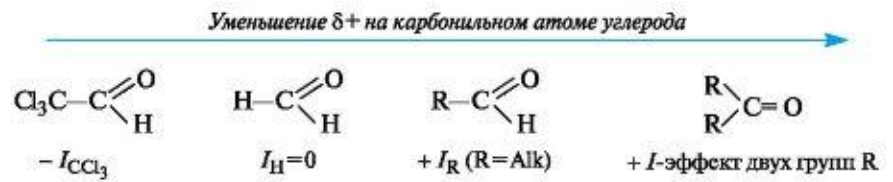
Механизм образования карбокатиона при кислотном катализе реакций A_N

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

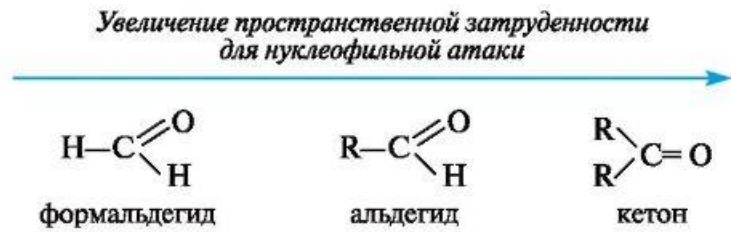
Реакции нуклеофильного присоединения: влияние радикала

- С учетом **электронных эффектов групп**, связанных с карбонильным атомом углерода, величина **частичного положительного заряда δ^+** на нем в альдегидах и кетонах **убывает** в следующем ряду:



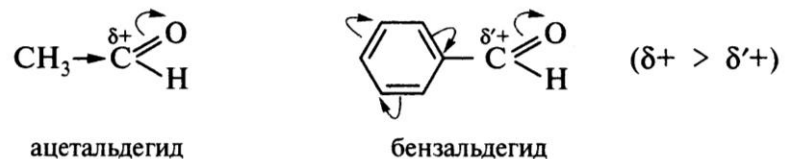
Влияние природы алкильного радикала на скорость реакции карбонильных соединений

- Пространственная доступность** карбонильного атома углерода **уменьшается** при замене водорода более **объемистыми органическими радикалами**, поэтому альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны.



Влияние стерического фактора на скорость нуклеофильной реакции

- В ароматических соединениях **бензольное кольцо**, находящееся в **сопряжении с карбонильной группой**, проявляет более сильное **электродонорное действие**, чем алкильный радикал. В результате этого **снижается** частичный положительный заряд на **карбонильном атоме углерода**:

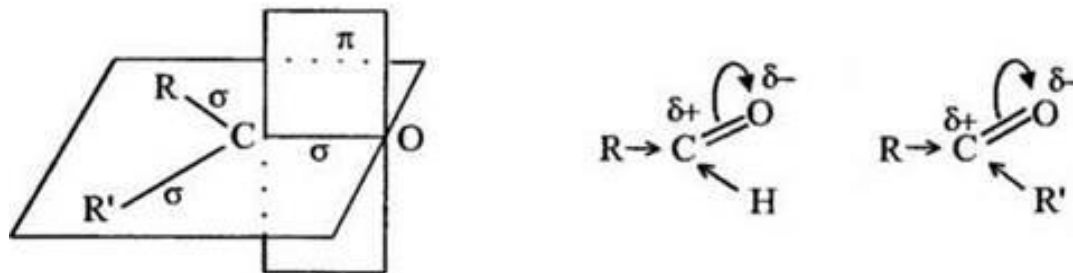


Влияние арильного радикала на скорость реакций нуклеофильного присоединения карбонильных соединений

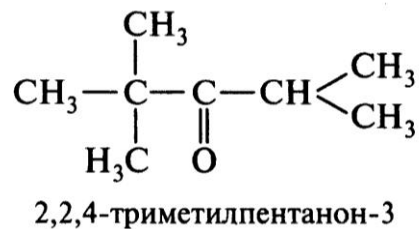
Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Реакции нуклеофильного присоединения: общие закономерности



Сравнительная химическая активность альдегидов и кетонов



Влияние стерического фактора на скорость реакций нуклеофильного присоединения карбонильных соединений

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Реакции нуклеофильного присоединения с O-содержащими нуклеофилами

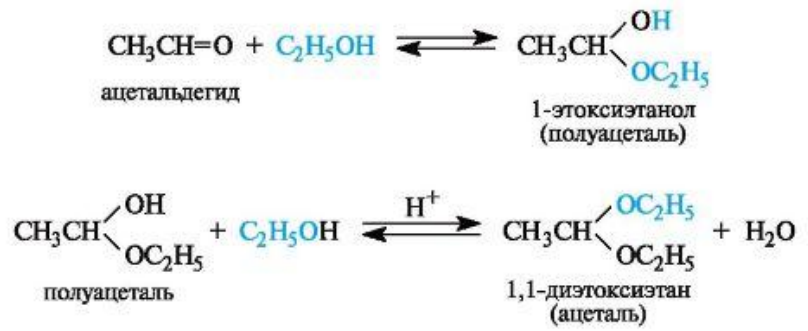
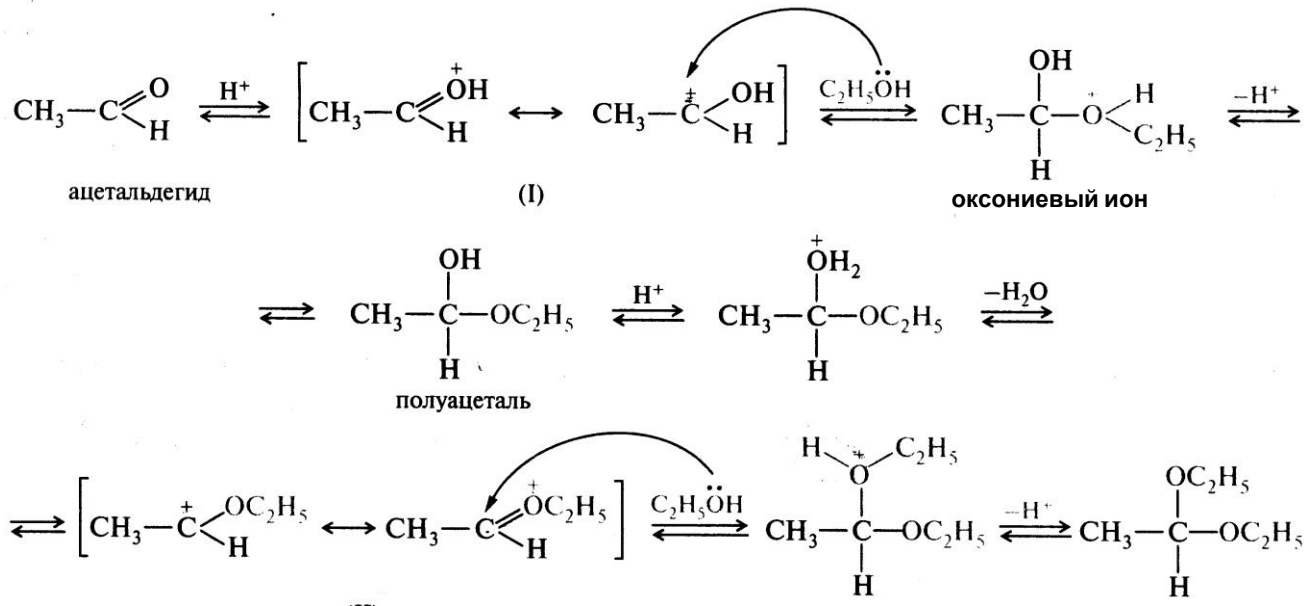


Схема реакции получения ацеталей из альдегидов и кетонов



Механизм реакции получения ацеталей из альдегидов и кетонов

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Реакции нуклеофильного присоединения с O-содержащими нуклеофилами

- Образование ацеталей является обратимой реакцией, поэтому ацетали способны гидролизоваться в кислой среде.
- Ацетали устойчивы к щелочному гидролизу, что позволяет использовать реакцию **ацетализации** для защиты **карбонильной группы**.
- В целях **защиты** карбонильной группы получают **циклические ацетали**, используя в качестве нуклеофильного кислородсодержащего реагента **этиленгликоль** (диол).
- По приведенной ниже последовательности реакций можно проследить осуществление селективного восстановления сложноэфирной группы при одновременном сохранении в молекуле кетонной группы:



- Карбонильная группа превращается в ацетальную с помощью кислотнокатализируемой реакции с **этиленгликолем**.
- Поскольку ацетали **устойчивы** к действию самых разных **нуклеофилов**, сложноэфирную группу восстанавливают до спиртовой с помощью **гидридного восстановителя** (нуклеофил).
- Получаемый при этом спирт отличается от требуемого продукта лишь наличием ацетальной защиты, но последняя легко удаляется кислотнокатализируемым гидролизом.

Лекция 26

Альдегиды и кетоны

Реакции нуклеофильного присоединения: гидратация

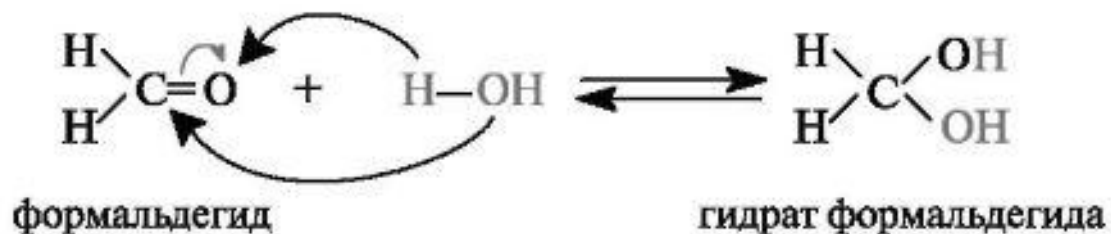


Схема реакции гидратации альдегидов и кетонов

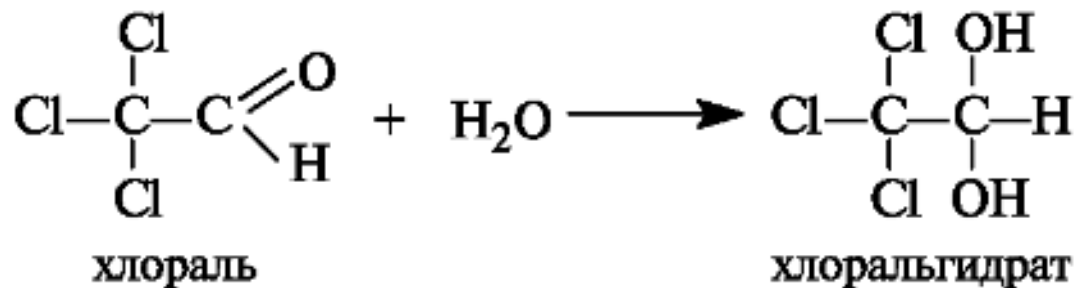
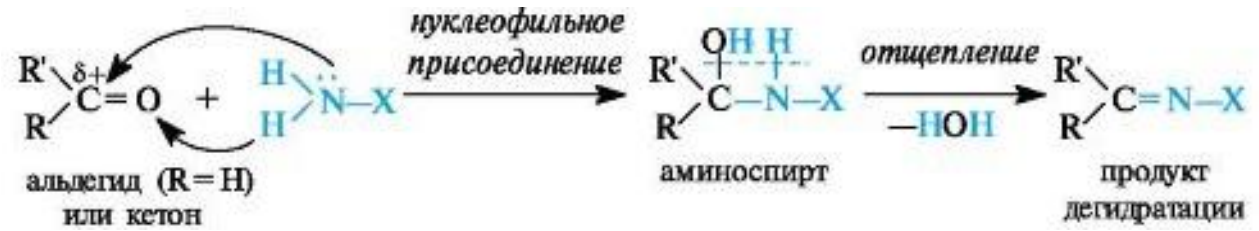


Схема реакции гидратации трихлоруксусного альдегида (хлоралья)

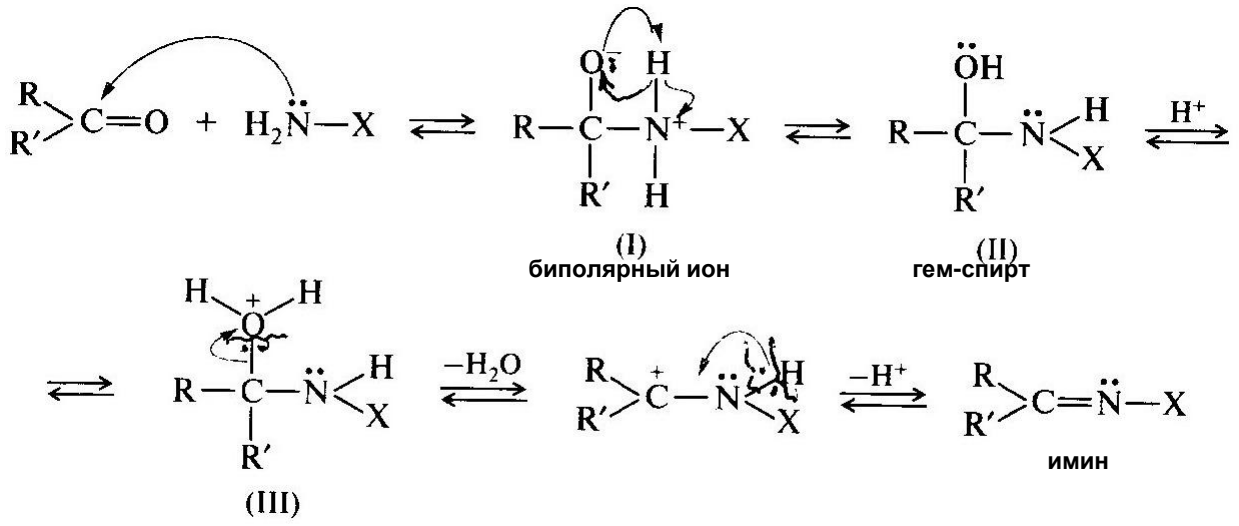
Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с N-содержащими нуклеофилами



Общая схема реакции взаимодействия карбонильных соединений с N-содержащими нуклеофилами



Механизм реакции взаимодействия карбонильных соединений с N-содержащими нуклеофилами

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с N-содержащими нуклеофилами

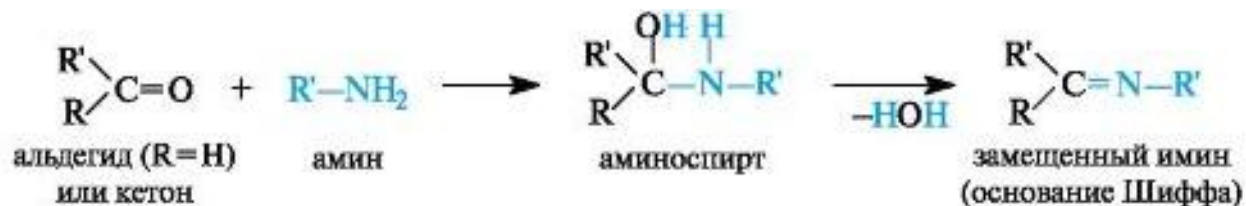


Схема реакции взаимодействия карбонильных соединений с первичными аминами

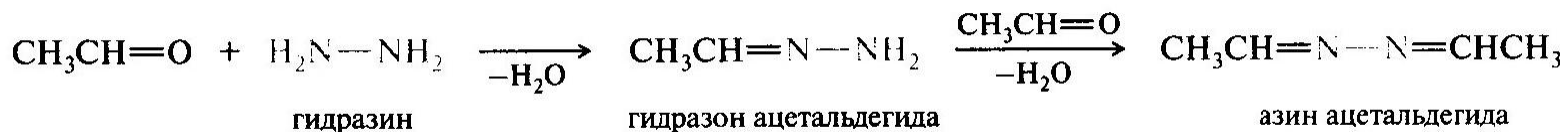


Схема реакции взаимодействия карбонильных соединений с гидразином

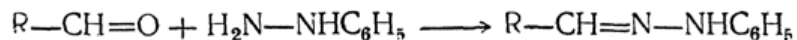


Схема реакции взаимодействия карбонильных соединений с замещенными гидразинами

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с N-содержащими нуклеофилами

Арилгидразоны представляют собой хорошо кристаллизующиеся соединения с четкими температурами плавления. Благодаря этому, *арилгидразоны* используют для:

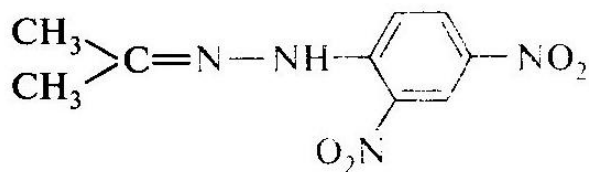
- открытия альдегидов и кетонов;
- выделения карбонильных соединений из смесей с другими веществами;
- получения их в чистом виде.



фенилгидразон бензальдегида,
т. пл. 158 °С



4-нитрофенилгидразон пропаналя,
т. пл. 124 °С



2,4-динитрофенилгидразон ацетона,
т. пл. 126°С

Арилгидразоны с четкими температурами плавления

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с S-содержащими нуклеофилами

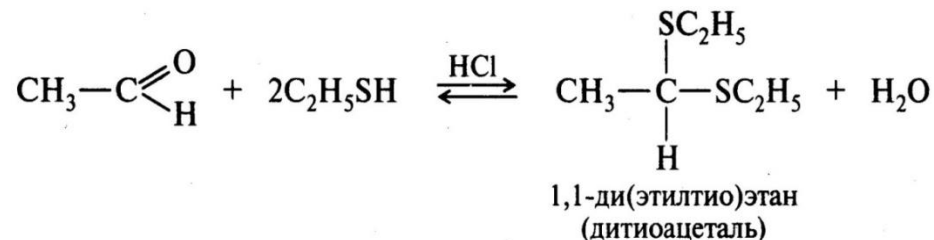


Схема реакции карбонильных соединений с тиолами с образованием дитиоацеталей

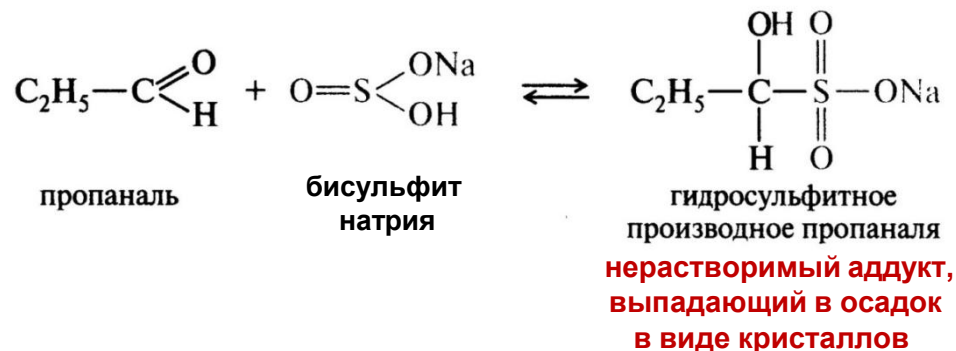


Схема реакции карбонильных соединений с гидросульфитом натрия

- Присоединение идет через более нуклеофильный атом серы, а не кислорода, хотя на нем и имеется отрицательный заряд. Образуются производные алкансульфоокислот (соли алканоксисульфоокислот).
- Образующиеся **аддукты** нерастворимы в насыщенном растворе бисульфита натрия или спиртах и выпадают в осадок в виде кристаллов.
- Так можно отделять карбонильные соединения из смеси со спиртами. Карбонильное соединение выделяется в свободном виде из аддукта при обработке его кислотой.

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с С-содержащими нуклеофилами

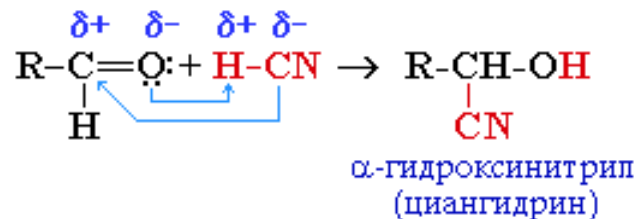
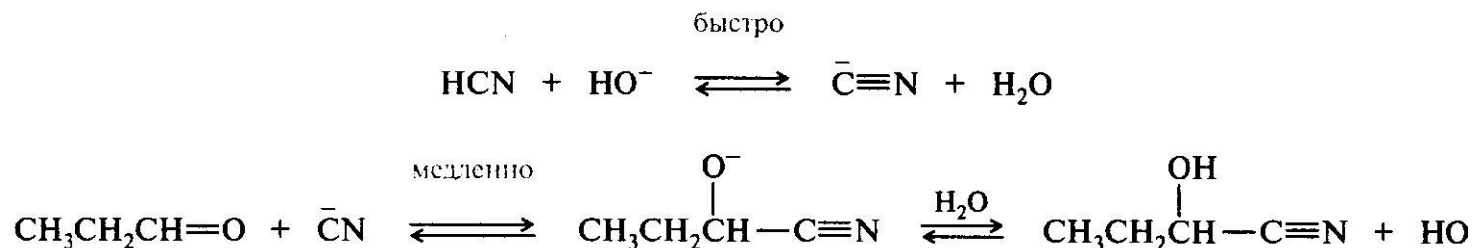


Схема реакции карбонильных соединений с цианводородной кислотой



Механизм реакции карбонильных соединений с цианводородной кислотой

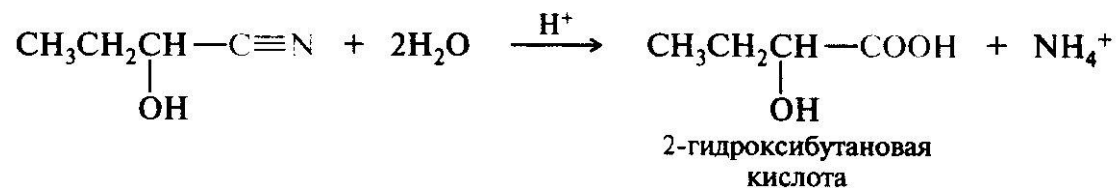


Схема реакции гидролиза гидроксинитрилов до α-гидроксикарбоновой кислоты

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с С-содержащими нуклеофилами



Схема реакции присоединения реактива Гриньяра с образованием первичного спирта

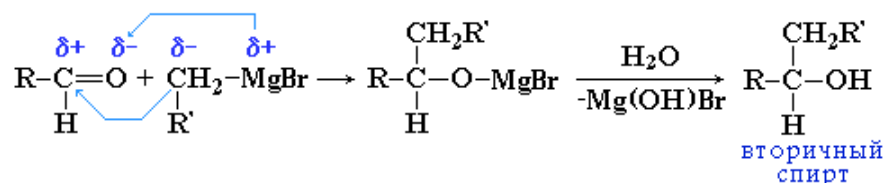


Схема реакции присоединения реактива Гриньяра с образованием вторичного спирта

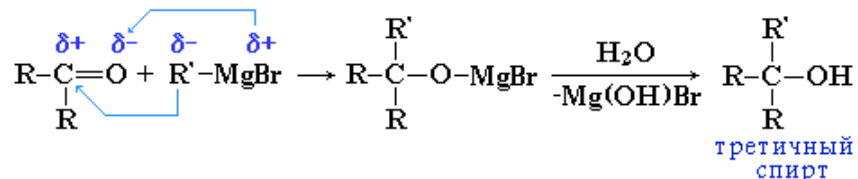


Схема реакции присоединения реактива Гриньяра с образованием третичного спирта

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с С-содержащими нуклеофилами

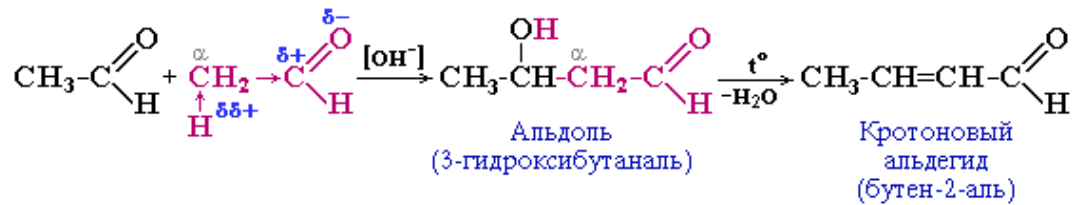
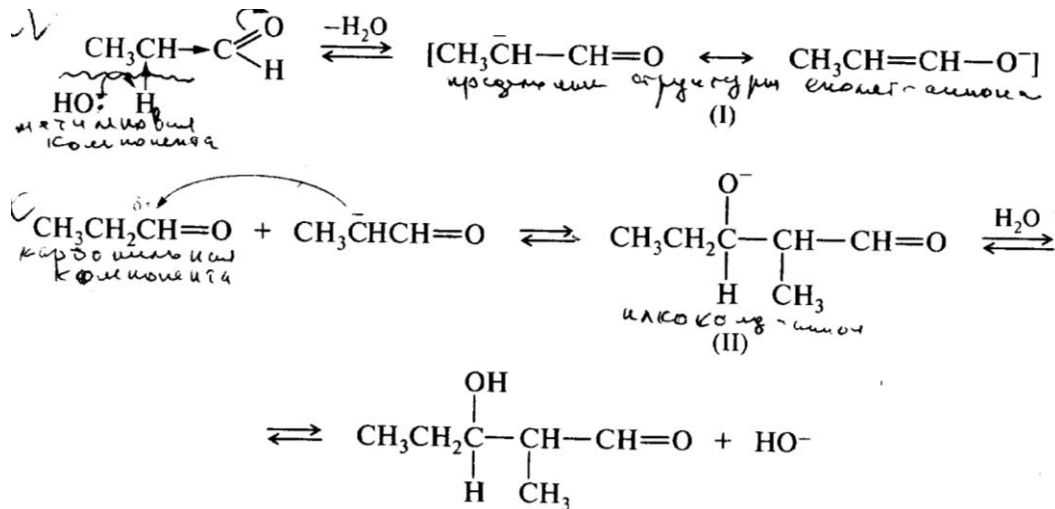


Схема реакции альдольно-кротоновой конденсации



Механизм реакции альдольной конденсации

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции с С-содержащими нуклеофилами

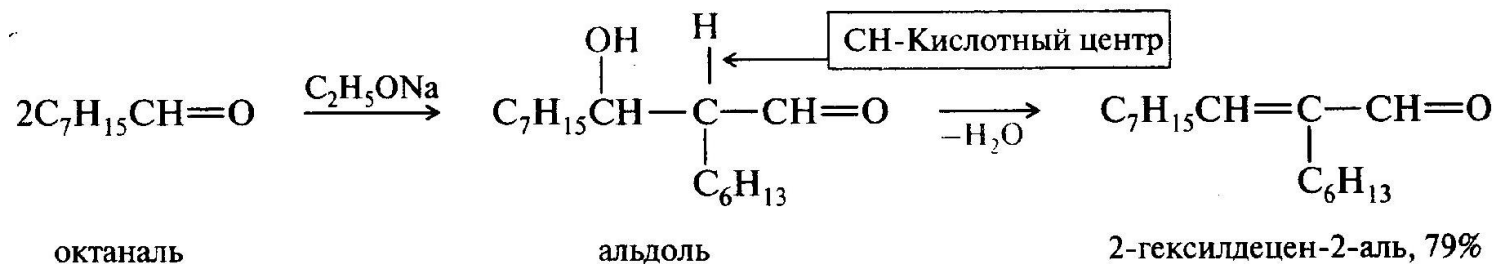
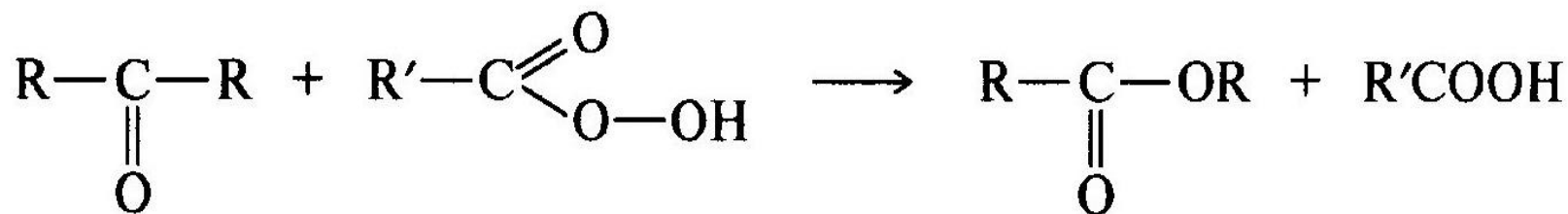


Схема реакции кротоновой конденсации

Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции окисления



Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

Реакции восстановления

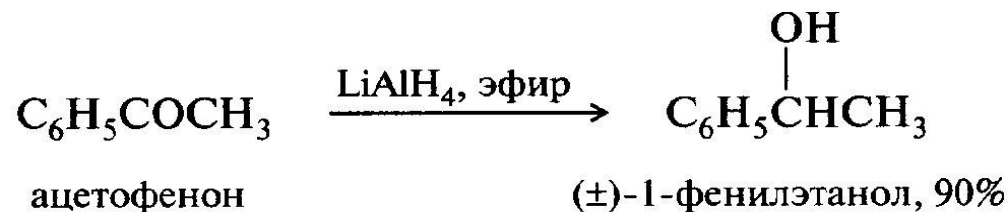
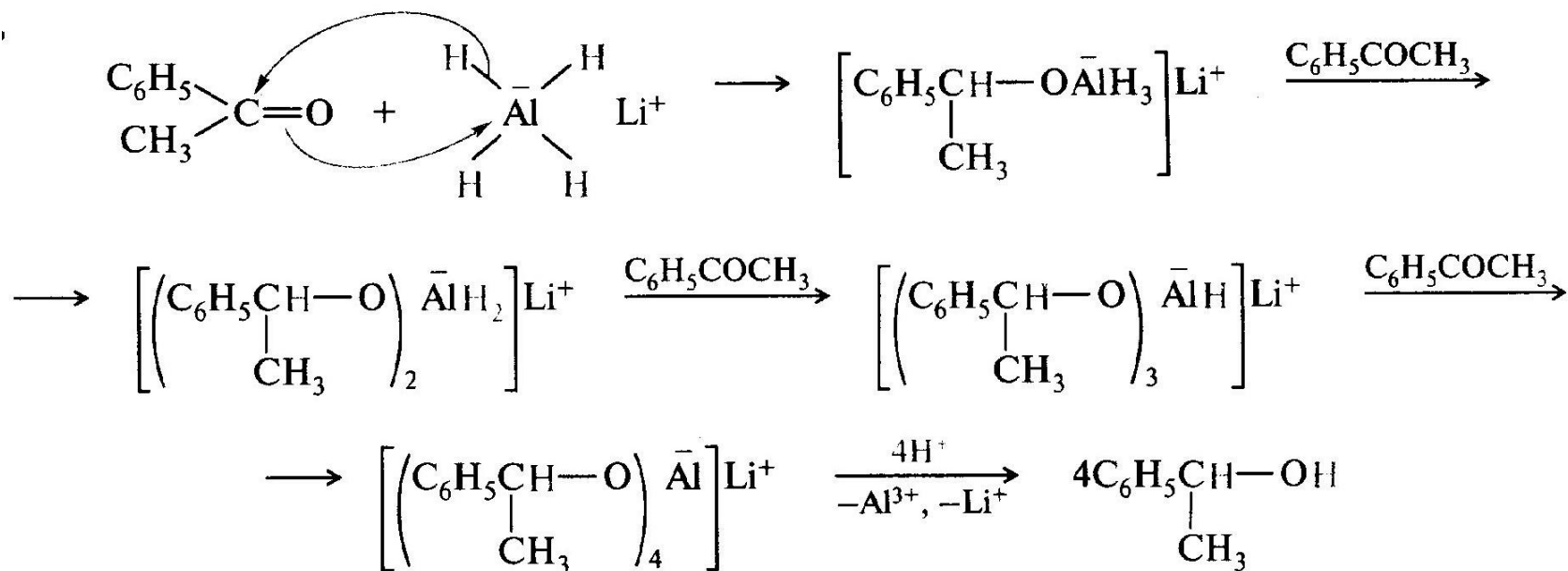


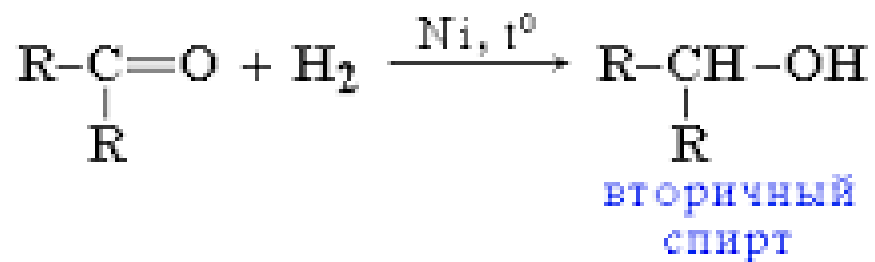
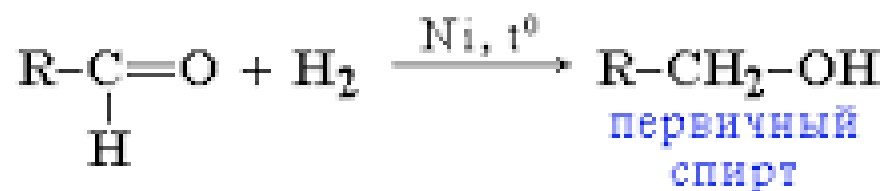
Схема реакции восстановления карбонильных соединений гидридными комплексами металлов



Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

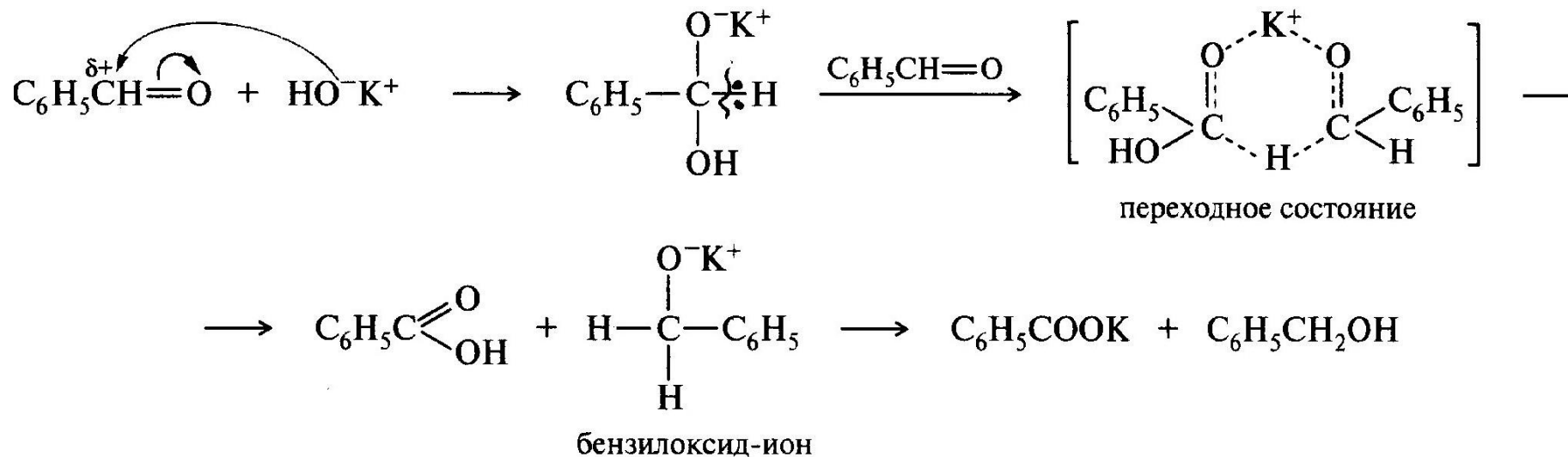
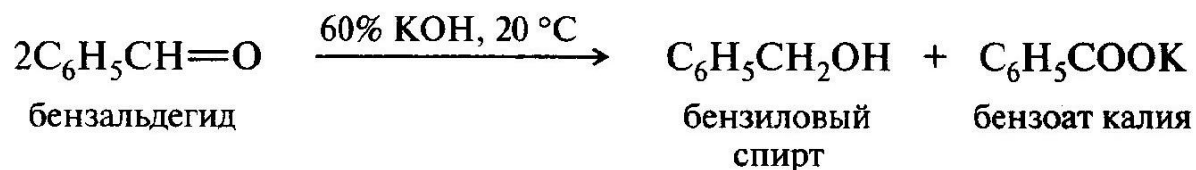
Реакции восстановления: каталитическое гидрирование



Лекция 26а

Альдегиды и кетоны

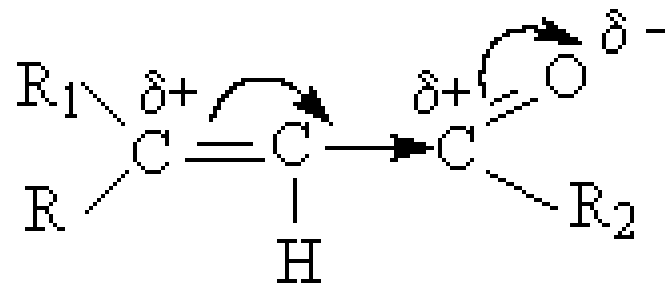
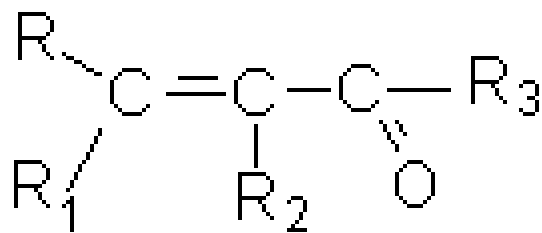
Реакция Канниццаро (диспропорционирования)

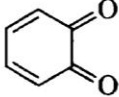
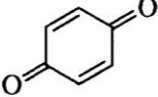
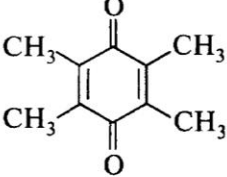
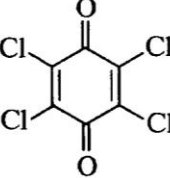
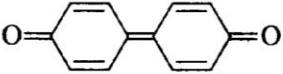
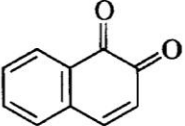
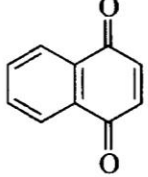
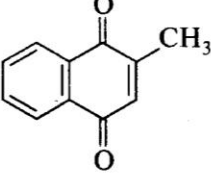
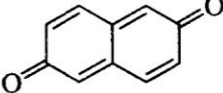


Лекция 26 Б

Непредельные альдегиды и кетоны

α,β -непредельные карбонильные соединения

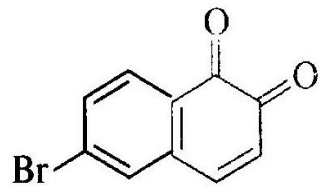


Название	Формула	Т. пл., °С	Окислительно-восстановительный потенциал E° , В (25 °С)
1,2-Бензохинон (<i>o</i> -бензохинон)		60—70 (с разл.)	0,795
1,4-Бензохинон (<i>p</i> -бензохинон)		116	0,711
Тетраметил-1,4-бензохинон (дурохинон)		111—112	0,466
Тетрахлоро-1,4-бензохинон (хлоранил)		290	0,742
4,4'-Дифенохинон		65	0,954
1,2-Нафтохинон		145—147	0,576
1,4-Нафтохинон		128,5	0,484
2-Метил-1,4-нафтохинон (менадион)		106	0,422
2,6-Нафтохинон		135	0,76

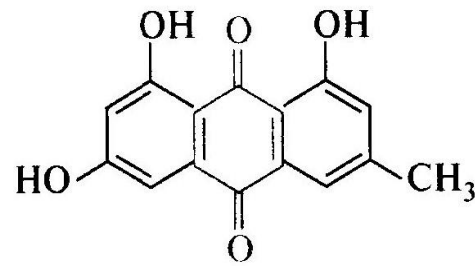
Лекция 26 Б

Непредельные альдегиды и кетоны

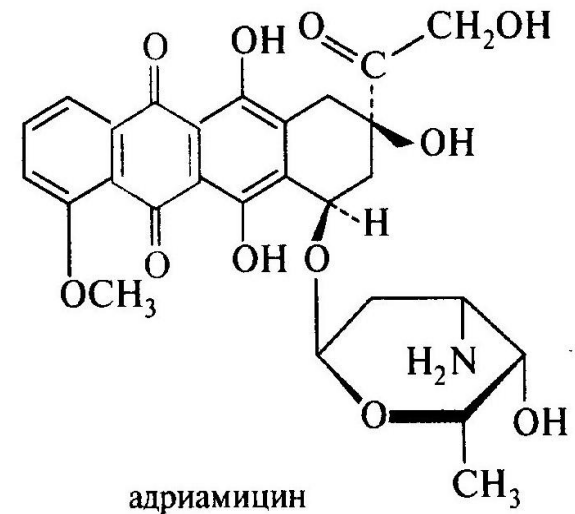
Хиноны: применение



бонафтон



реозмодин



адриамицин

Лекция 26 Б

Непредельные альдегиды и кетоны

Хиноны: окислительно-восстановительные свойства

