

Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

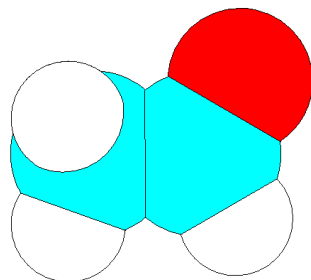
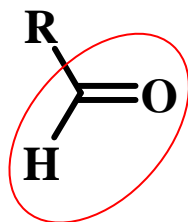
Тема 6. Алифатические альдегиды и кетоны

1. Строение молекул и номенклатура алифатических альдегидов и кетонов.
2. Методы получения алифатических альдегидов и кетонов.
3. Реакционная способность алифатических альдегидов и кетонов: нуклеофильное присоединение к карбонильной группе; замещение в α -положении; окисление и восстановление карбонильной группы; диспропорционирование альдегидов.
4. Непредельные альдегиды и кетоны.

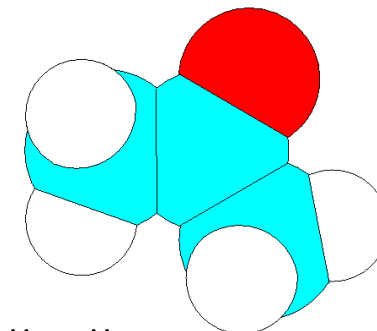
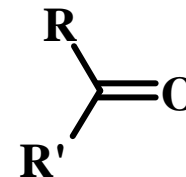
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Функциональная группа альдегидов и кетонов – $>C=O$ (*карбонильная, кето*)

Альдегиды:

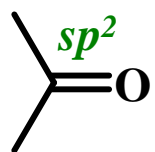


Кетоны:

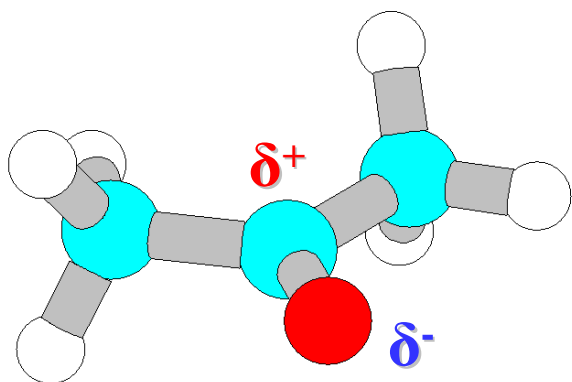


В молекулах **альдегидов** к *кето*-группе присоединен по крайней мере один атом водорода, в молекулах **кетонов** – два углеводородных радикала

У **альдегидов** группировку $-CH=O$ в целом можно рассматривать как характерную для них *функциональную группу*



Атомы углерода и кислорода **карбонильной группы** находятся в sp^2 -гибридном состоянии, карбонильная группа и две ее σ -связи лежат в одной плоскости



Электронная плотность в **карбонильной группе** смещена к более электроотрицательному атому **кислорода**, дипольный момент составляет $\sim 2.5 D$, в том числе за счет дополнительной поляризации ее

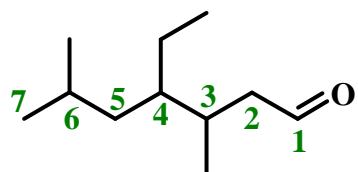
π -компоненты

Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

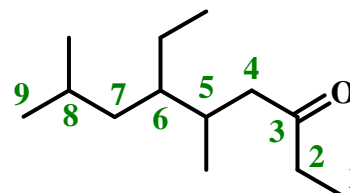
Номенклатура альдегидов и кетонов

Главная цепь содержит *карбонильную группу*, у альдегидов ее атом карбона – всегда №1, а у кетонов – должен получить меньший индекс

Альдегиды – суффикс **-аль**, кетоны – суффикс **-он**

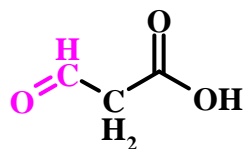


3,6-ДИМЕТИЛ-
4-ЭТИЛГЕПТАНАЛЬ

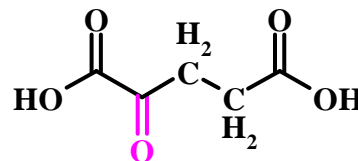


5,8-ДИМЕТИЛ-
6-ЭТИЛ-3-НОНАНОН

Карбонильная группа как заместитель: альдегидная – **формил-**, кетонная – **кето-**

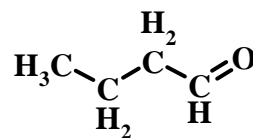


*формилуксусная
кислота*

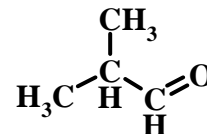


*2-кетоглутаровая
кислота*

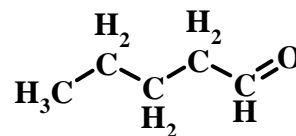
Альдегиды часто называют по имени кислоты, в которую они превращаются при окислении:



масляный альдегид,
бутиральдегид



изомасляный
альдегид

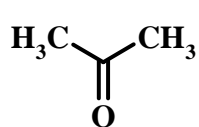


валериановый
альдегид

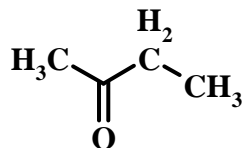
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Номенклатура альдегидов и кетонов

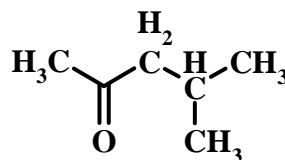
Кетоны часто называют по именам углеводородных радикалов, присоединенных к карбонильной группе:



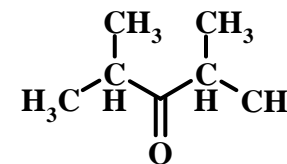
*диметилкетон,
ацетон*



метилэтилкетон



*метилизобутил-
кетон*



диизопропилкетон

Допустимы тривиальные названия: *формальдегид, ацетальдегид, ацетон, акролеин, пинаколин, ...*

Формальдегид, (уксусный альдегид $T_{кип}$ 21°C), акролеин –

газы с не очень приятным запахом,

низшие альдегиды и кетоны – жидкости, растворимые в воде (снижается по мере увеличения числа атомов карбона),

высшие – твердые в-ва.

Запах многих *кетонов* при большом разбавлении – фруктово-цветочный.

Температуры плавления и кипения **альдегидов и кетонов** выше, чем у углеводородов с тем же числом атомов, но ниже, чем у спиртов – из-за отсутствия у них межмолекулярных водородных связей друг с другом 4

Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Методы синтеза альдегидов и кетонов

1. Окисление/каталитическая дегидрогенизация спиртов

Первичные спирты → альдегиды

Вторичные спирты → кетоны

ТЕМА 5

2. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных

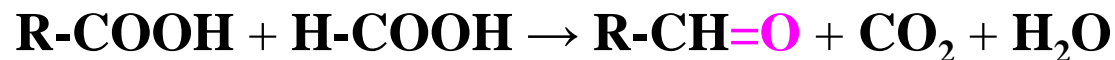
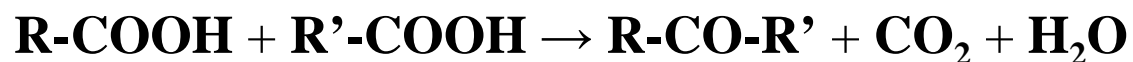
ТЕМА 4

3. Гидратация алкинов

ТЕМА 3

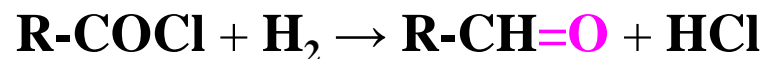
4. Синтезы на основе (производных) карбоксильных кислот

Пиролиз кислот над **ThO₂**, **MnO₂**, **CaO**, **ZnO** (400-450°C):



Как вариант –
пиролиз
кальциевых
или бариевых
солей

Восстановление хлорангидридов кислот по Роземунду на *Pd/BaSO₄*:



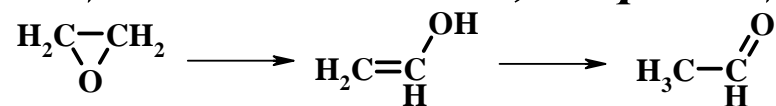
5. **Формальдегид** – дегидрогенизация метанола на **Ag** катализаторе, 650-700°C



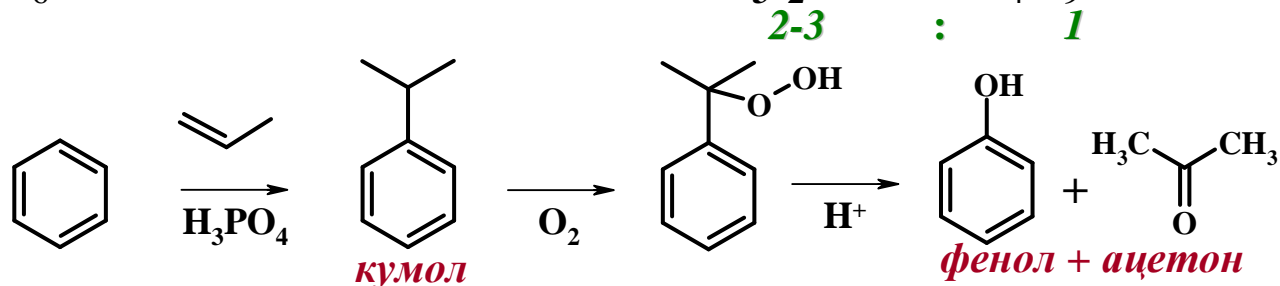
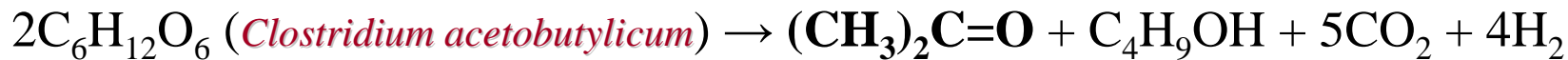
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Методы синтеза альдегидов и кетонов

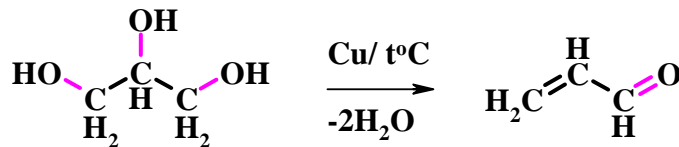
6. **Уксусный альдегид** – термическая (300-400°C) или каталитическая (Al₂O₃, 150-250°C) *изомеризация окиси этилена; гидратация ацетилен* (ТЕМА 3)



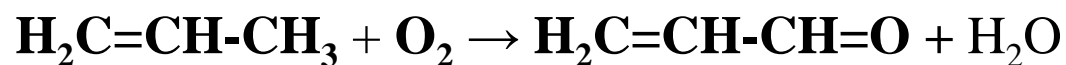
7. **Ацетон** – пиролиз ацетата кальция, окисление изопропилового спирта, ферментативное расщепление глюкозы (*X. Вейцман*), кумольный процесс



8. **Акролеин** – дегидратация глицерина



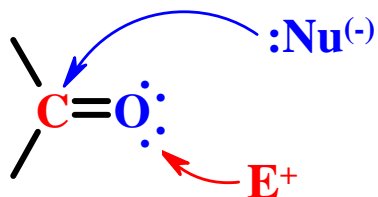
каталитическое окисление пропена (200-250°C)



ТЕМА 5

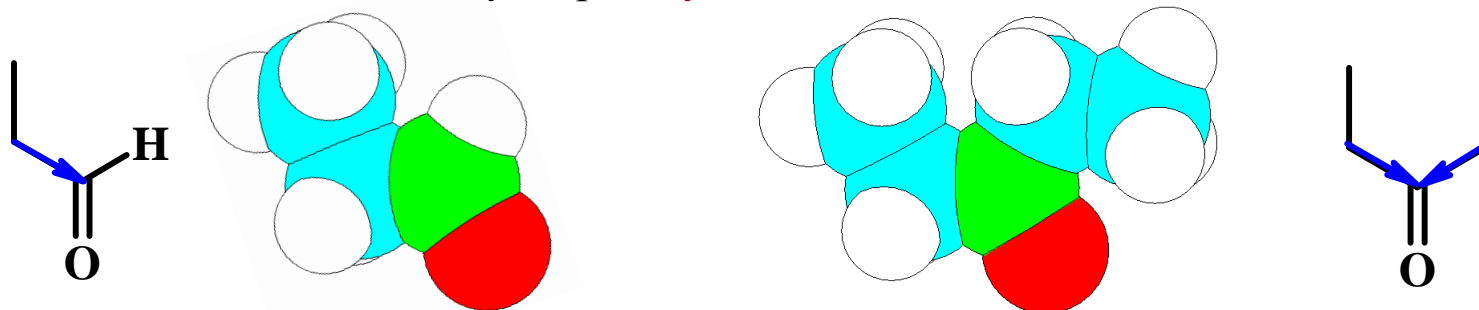
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов



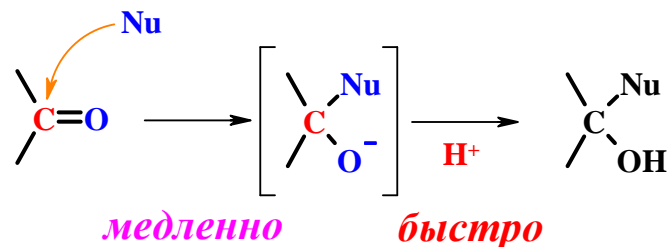
Благодаря наличию положительного заряда на атоме карбона карбонильной группы, он часто становится центром **нуклеофильной атаки**

При координации электрофильных реагентов по неподеленным электронным парам атома кислорода (кислый катализ) **электрофильная способность** карбонильного атома углерода **увеличивается**



Реакционная способность **альдегидов**, как правило, выше, чем у **кетонов** из-за *частичной компенсации* положительного заряда на карбонильном углероде за счет **+I** эффекта алкильных группировок, а также из-за *ухудшения стерической доступности* электрофильного центра **кетонов**

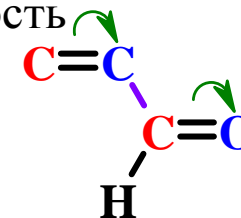
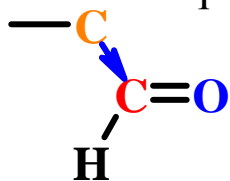
Первая стадия взаимодействия отвечает механизму A_N :



Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

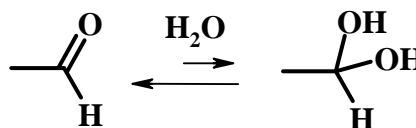
Кроме **карбонильной группы**, повышенную реакционную способность проявляют атомы карбона в **α -положении** для насыщенных и в **β -положении** для ненасыщенных альдегидов и кетонов



1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

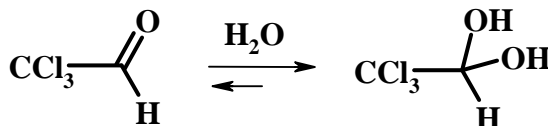
О-нуклеофилы

Вода:



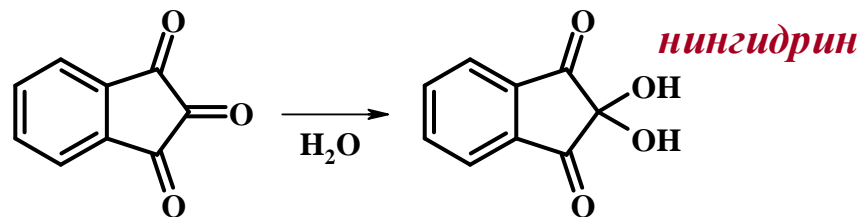
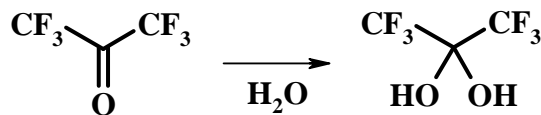
обычно 1,1-диолы неустойчивы

электроноакцепторные группы стабилизируют гидраты карбонильных соединений

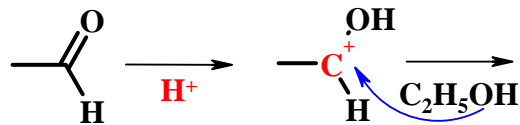


хлораль-гидрат – твердое в-во, при нагревании отщепляет воду и становится жидким

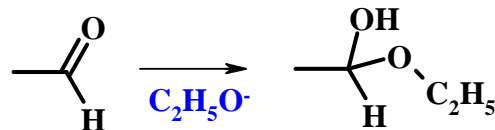
снотворное нокаутующего действия



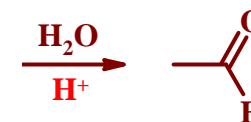
Спирты:



полуацеталь



ацеталь, полный ацеталь



гидролиз в кислой среде

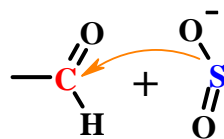
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

S-нуклеофилы

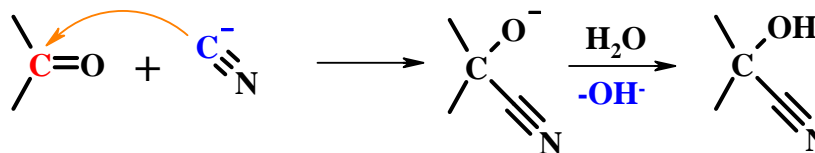
Присоединение бисульфита Na:



легко гидролизуются в кислой и щелочной среде, поэтому данная реакция используется для выделения и очистки **альдегидов** и **метилкетонов**

C-нуклеофилы

Присоединение цианида:



циангидрин

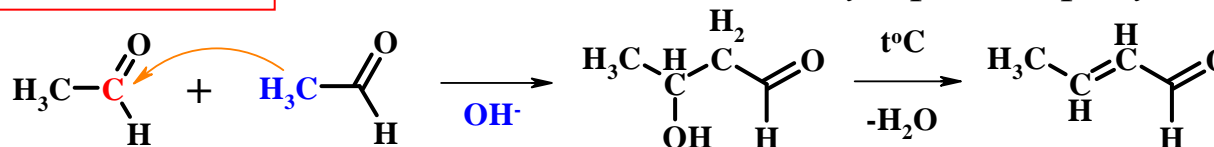
R-ия регулируется стерической доступностью карбонильной группы

Присоединение ацетиленидов:



Альдольно-кетоновая конденсация:

Конденсация – реакция, которая сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (воды)



карбонильная компонента

метиленовая компонента

альдоль

кротон

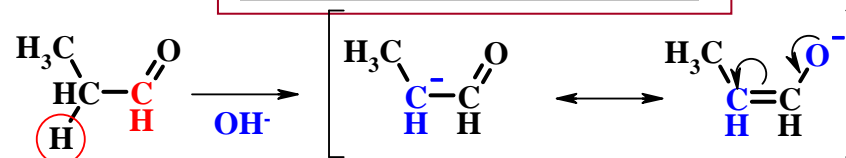
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

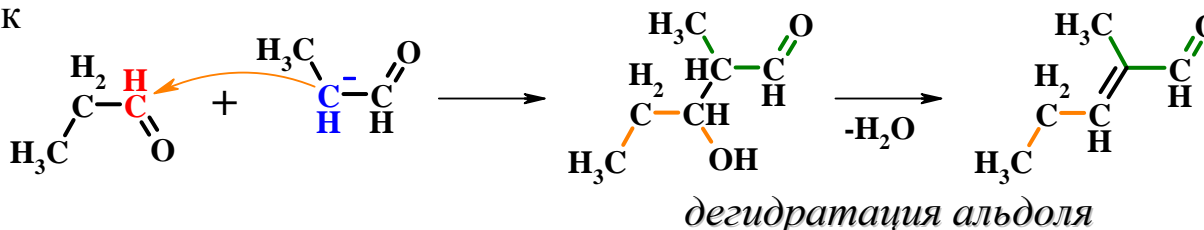
Альдольно-кратоновая конденсация:

Катализ основаниями:

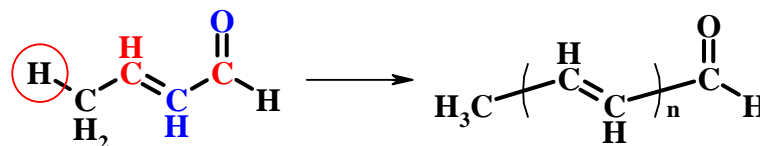


метиленовая компонента – образует нуклеофильную частицу, которая присоединяется к карбонильной компоненте

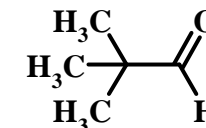
нуклеофильное присоединение к карбонильной компоненте



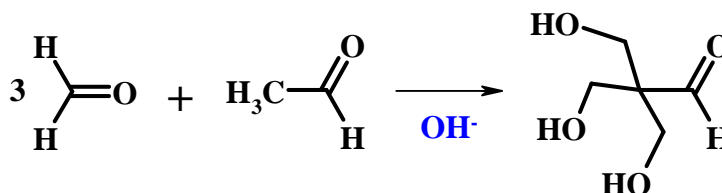
Возможное осложнение – неконтролируемая полимеризация (**осмоление** реакционной смеси)



Эффективными **карбонильными** компонентами являются **альдегиды**, не имеющие атомов водорода в α -положении к карбонильной группе



Формальдегид – активная **карбонильная** компонента:



3-гидрокси-2,2-бис-(гидроксиметил)пропаналь

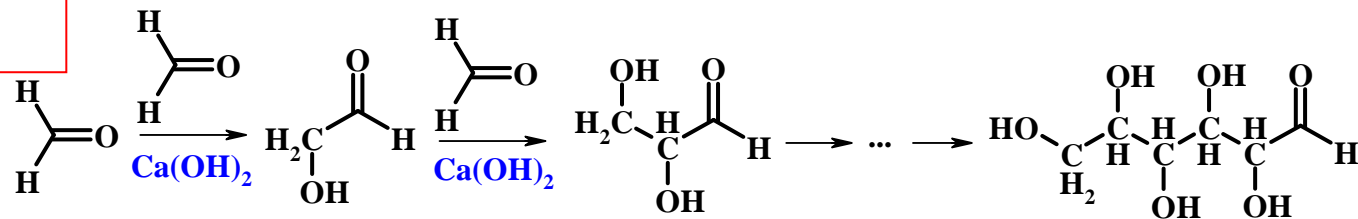
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

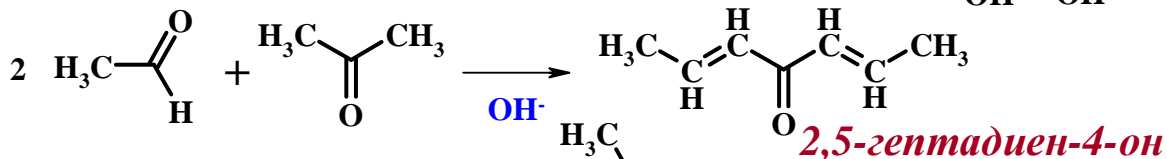
1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

Альдольно-кратоновая конденсация:

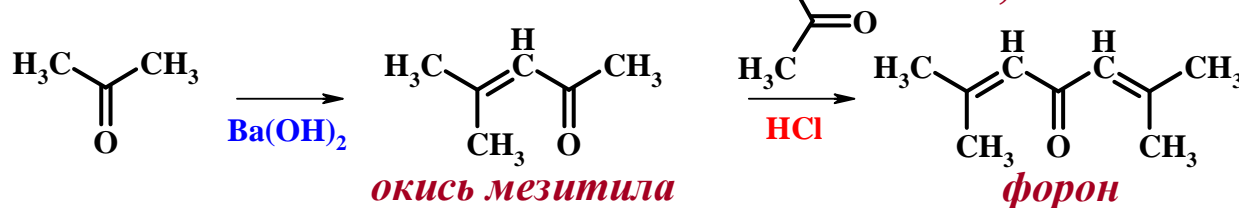
Альдольизация *формальдегида*, А.М.Бутлеров:



Конденсация альдегидов с метилкетонами:

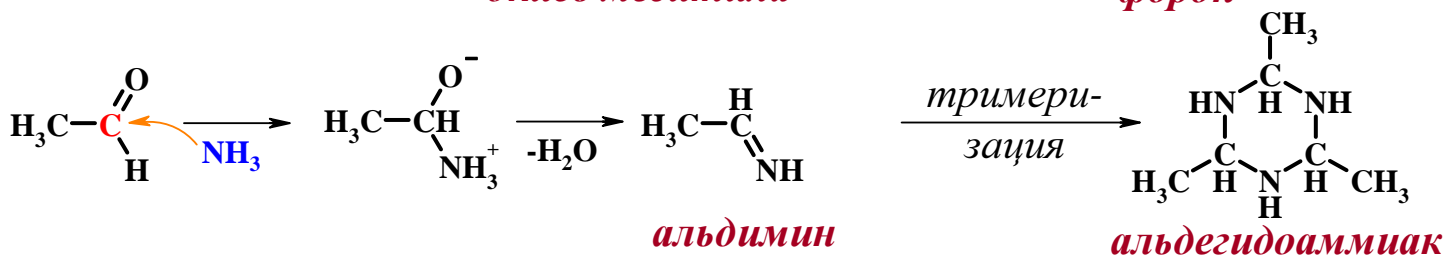


Самоконденсация метилкетонов:

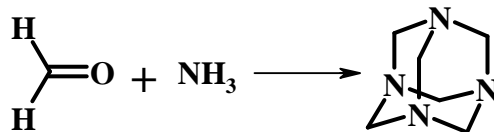


N-нуклеофилы

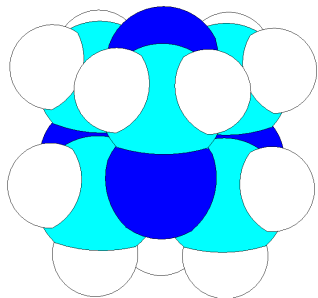
Аммиак:



Формалин + 25% аммиак =



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$,
гексаметилентетрамин,
УРОТРОПИН

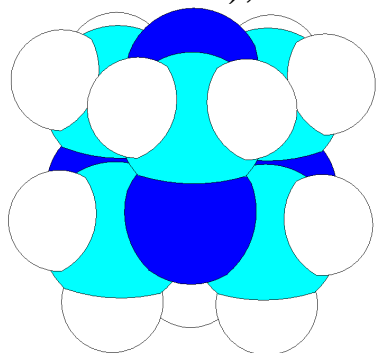


Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

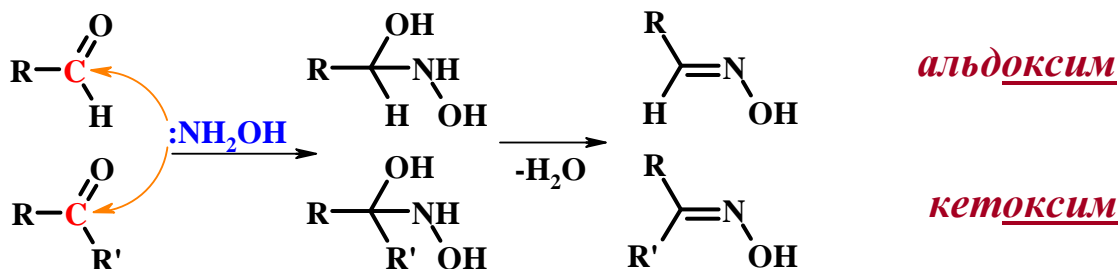
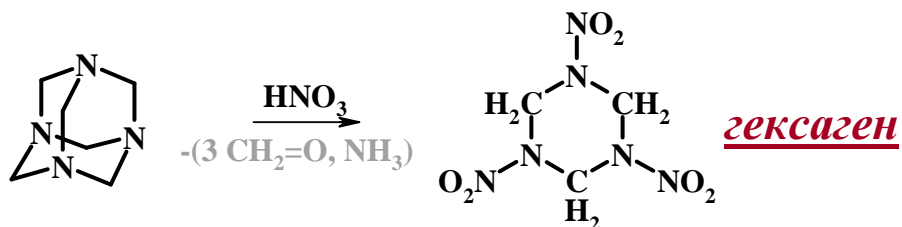
Реакционная способность альдегидов и кетонов

1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

УРОТРОПИН: Противогриппозное (кальцекс: $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{CaCl}_2$, в наст. время не применяется), **ингибитор коррозии**, фенол-формальдегидные смолы



Гидроксиламин:

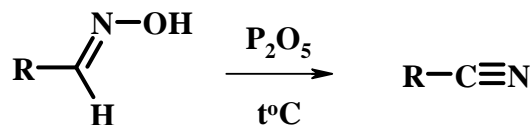


Геометрическая изомерия

оксимов: *син-* / *анти-*



При действии водоотнимающих реагентов **альдоксимы** превращаются в **нитрилы**:

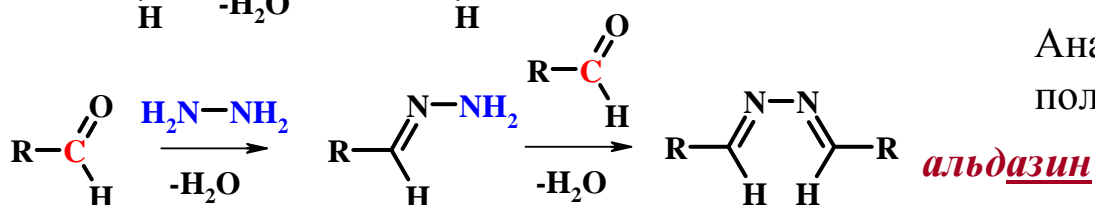
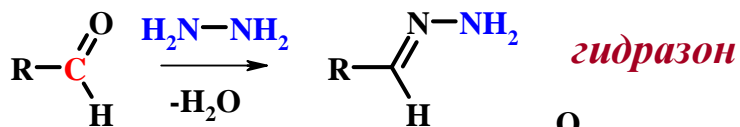
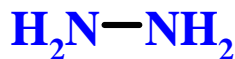


Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

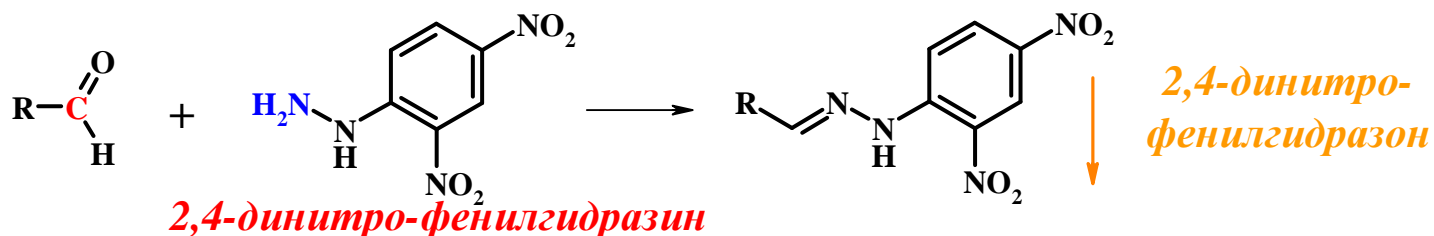
1. Реакции, предполагающие стадию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе

Гидразин:



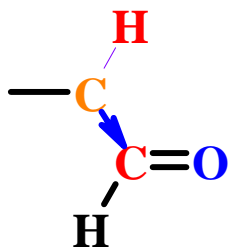
Аналогично из кетонов
получаются кетазины

альдазин



Менее глубоко окрашенные осадки как аналитический признак альдегидов и кетонов

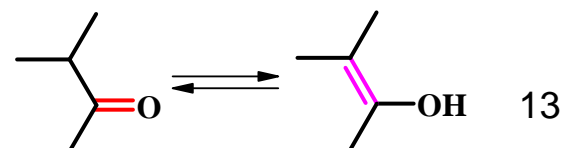
2. Реакции замещения в α -положение к карбонильной группе



Электроноакцепторное влияние карбонильной группы обуславливает повышенную подвижность атомов водорода в **α -положении**

Кето-енольная таутомерия

карбонильных соединений:



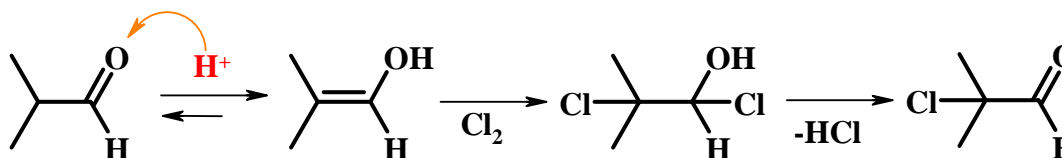
Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

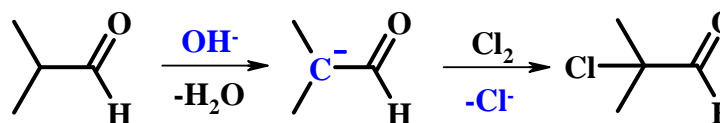
2. Реакции замещения в α-положение к карбонильной группе

Галогенирование:

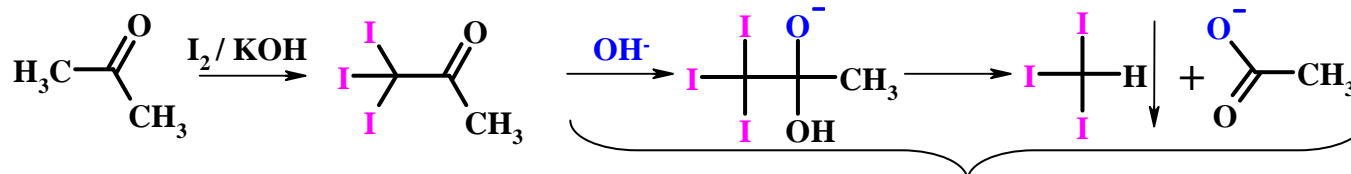
В кислой среде:



В щелочной среде:



При избытке галогена могут заместиться все атомы водорода



Хлорирование (+окисление) этанола хлором → хлораль → Галоформное расщепление
хлороформ при обработке щелочью (*галоформная реакция*)



Открытая в 1822 году, с 1870 года *йодоформная реакция* – качественный тест на группировку CH_3CO -

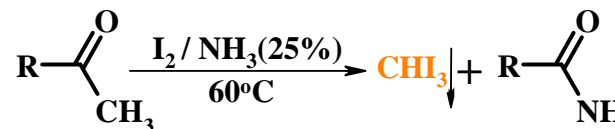
Novel and Direct Transformation of Methyl Ketones or Carbinols to Primary Amides by Employing Aqueous Ammonia

Liping Cao,[†] Jiaoyang Ding,[†] Meng Gao,[†] Zihua Wang,[†] Juan Li,[†] and Anxin Wu^{*,†,‡}

ORGANIC LETTERS

2009
Vol. 11, No. 17
3810–3813

В запаянной ампуле:



14

Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

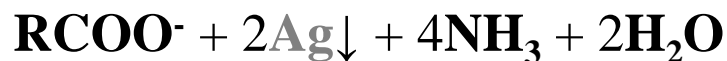
3. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов

Реакция серебряного зеркала

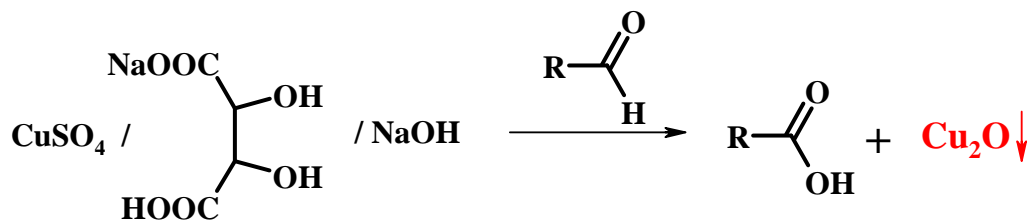


качественная реакция

на альдегиды



Окисление альдегидов реактивом Фелинга



Также качественная реакция на альдегиды



Окисление кетонов в жестких условиях



Окислители: $KMnO_4/OH^-$; HNO_3 (кип.) ...

Восстановление альдегидов и кетонов до первичных и вторичных спиртов

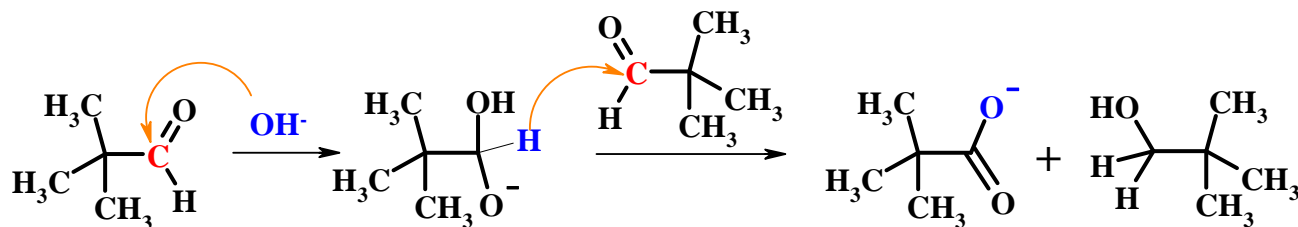
$H_2/Ni(Pd, Pt)$; Na/C_2H_5OH ; $Fe/CH_3COOH, 100^\circ$; $NaBH_4$; $LiAlH_4$...

Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

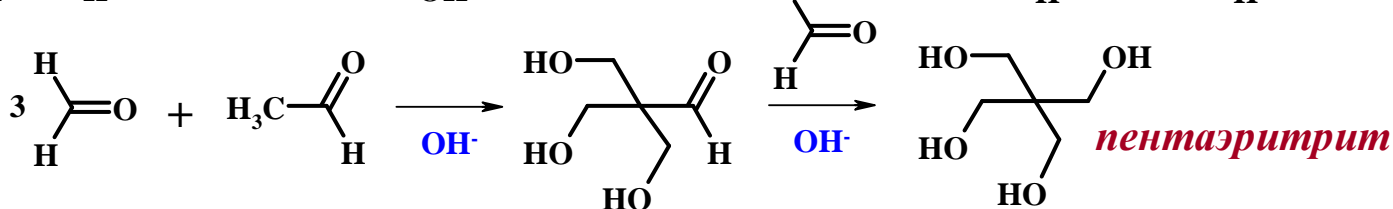
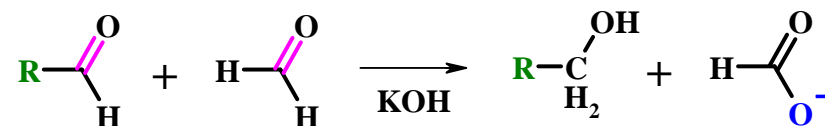
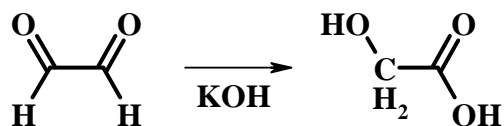
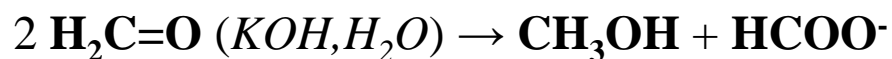
3. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов

Диспропорционирование альдегидов по Канницаро (Cannizzaro, 1853)

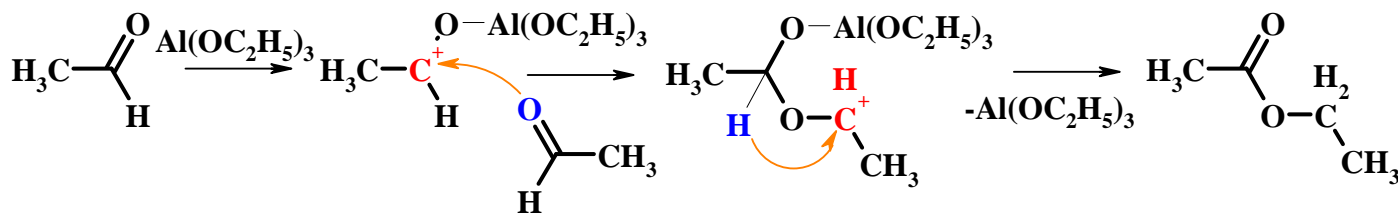


При наличии атомов водорода в **α -положении** идет альдольно-кетоновая конденсация

Частные случаи:



Сложноэфирная конденсация по Тищенко (1906)

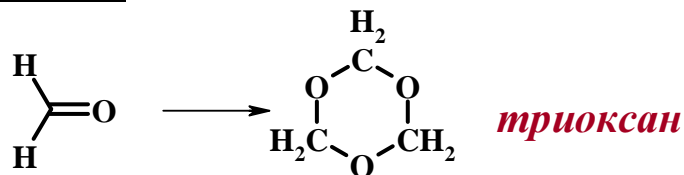


Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Реакционная способность альдегидов и кетонов

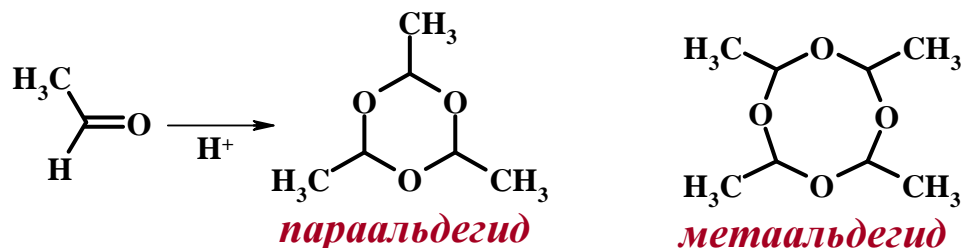
4. Полимеризация низших альдегидов

Тримеризация формальдегида в газовой фазе (катализируется кислотными соединениями)



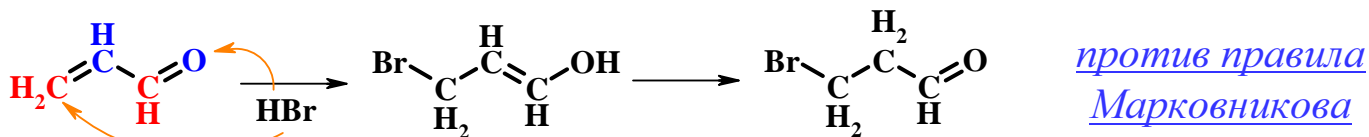
При длительном хранении формалина (40% водный р-р формальдегида) в осадок выпадает белое кристаллическое вещество **параформ**: $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2)_n-\text{OH}$

Уксусный альдегид в присутствии кислот три- и тетрамеризуется:



5. Особенности химического поведения **непредельных** альдегидов и кетонов

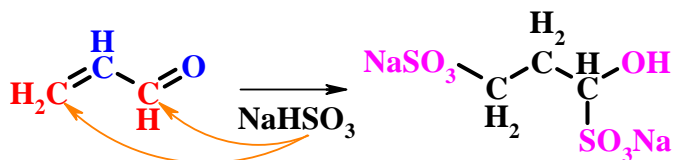
Присоединение галогенводородов:



Присоединение цианида:



Присоединение бисульфита:



Органическая химия (Б/Т-6) – альдегиды и кетоны

Следующая тема – карбоновые (карбоксильные) кислоты

