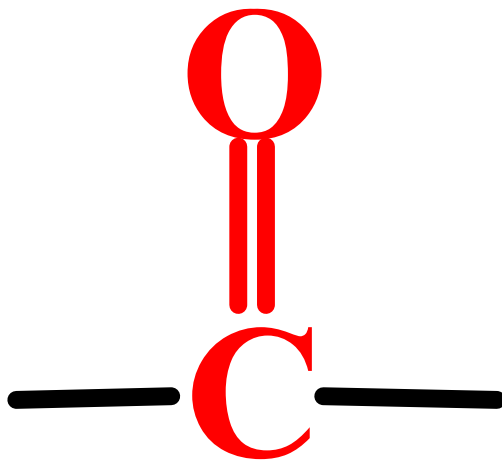
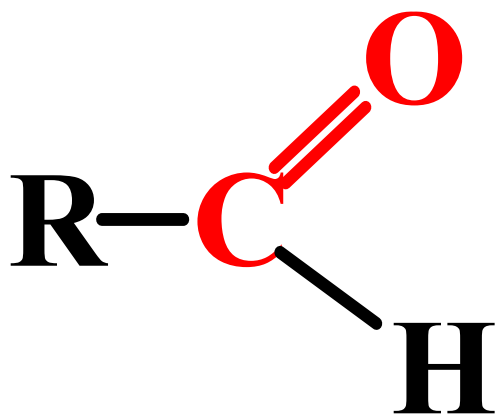


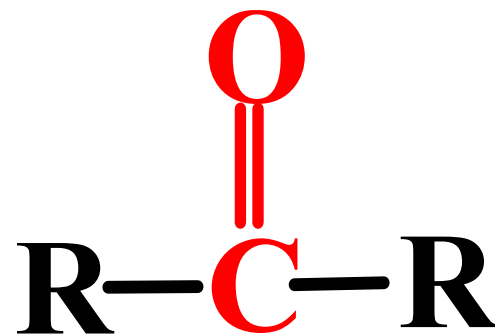
Альдегиды и кетоны –
углеводороды, которые содержат в
молекуле функциональную группу:
карбонильная



Если карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом – **альдегиды**, с двумя – **кетоны**



альдегиды



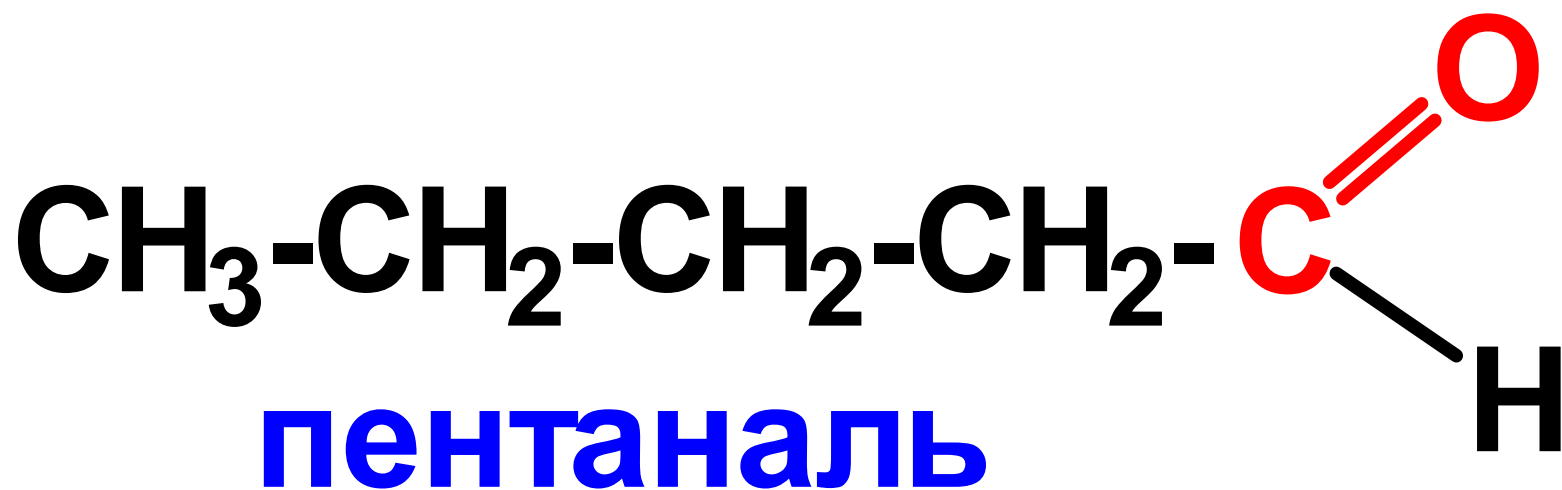
кетоны

Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$

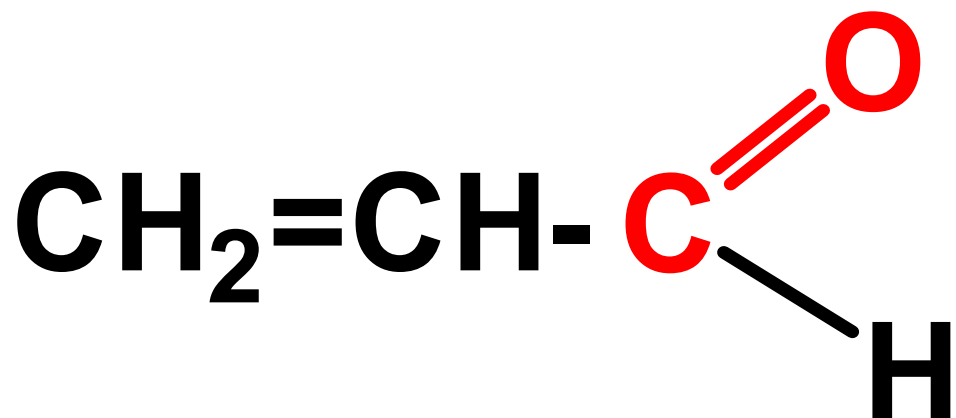
Классификация карбонильных соединений:

1) В зависимости от природы углеводородного радикала, с которым связана карбонильная группа, различают:

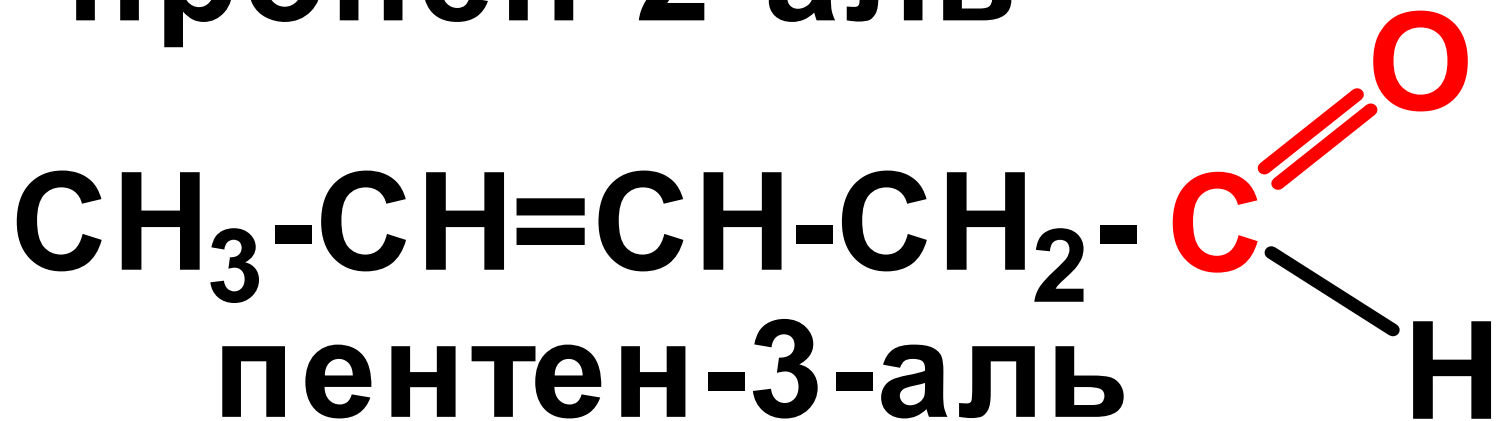
- насыщенные



- ненасыщенные

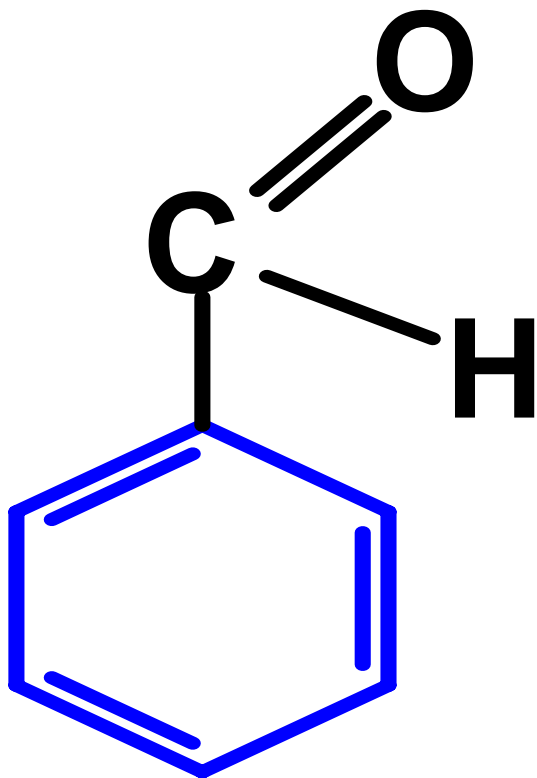


пропен-2-аль



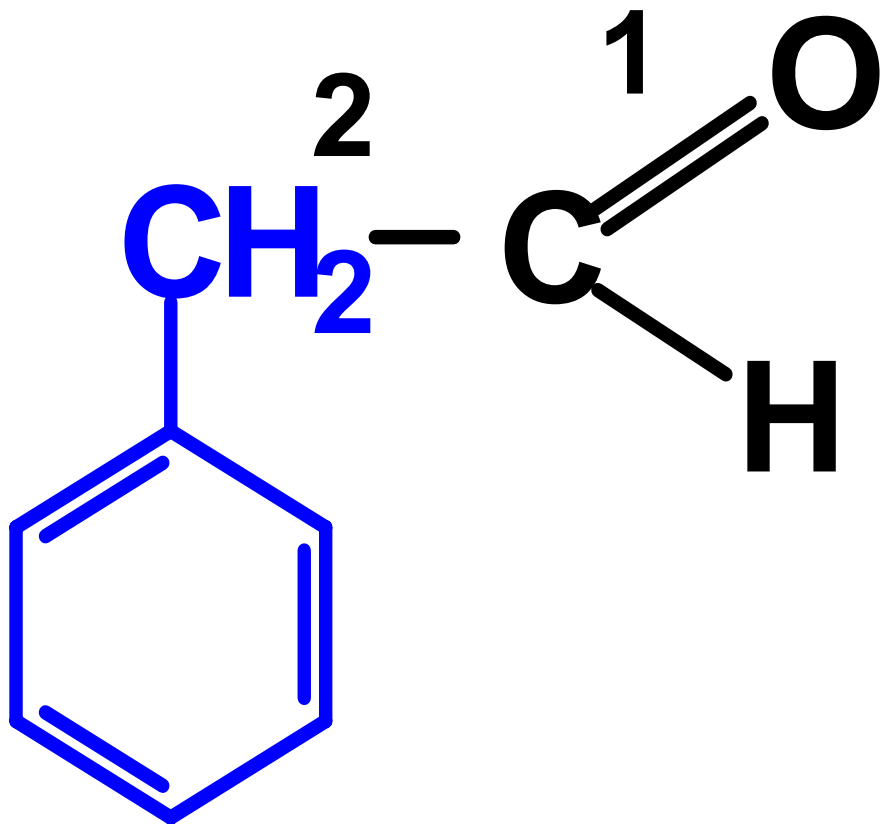
пентен-3-аль

-ароматические



бензальдегид

- жирноароматические, которые содержат **карбонил** в боковой цепи



2-фенилэтаналь

Номенклатура

Рациональная: **К**

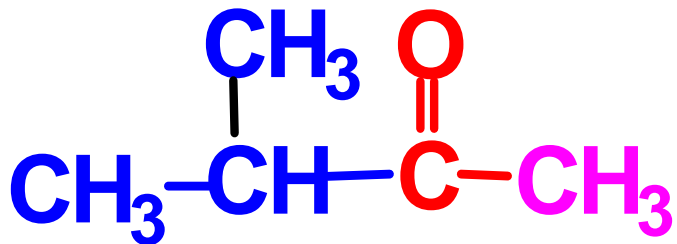
названию углеводородных

радикалов добавляется

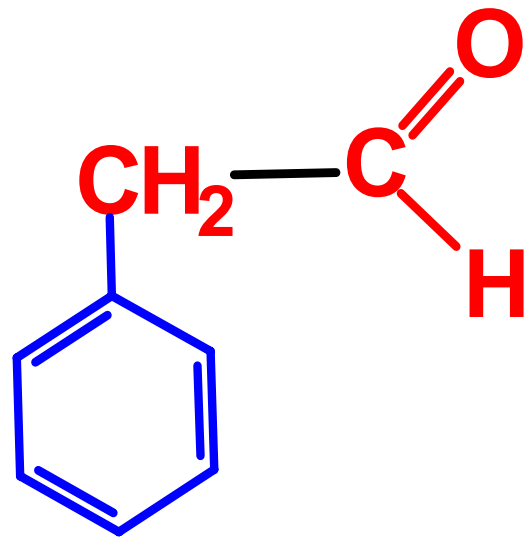
название основы —

уксусный альдегид или

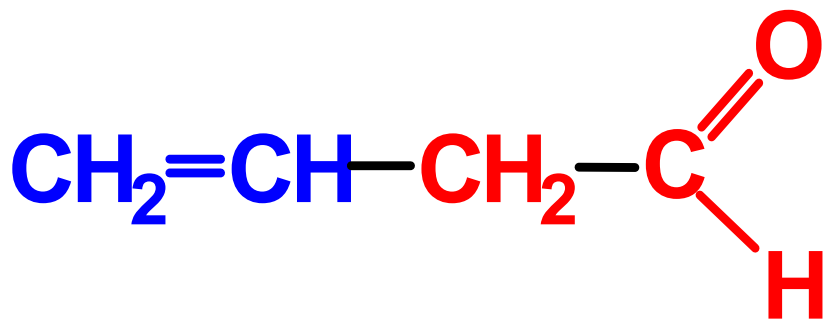
кетон



метилизопропил-
кетон



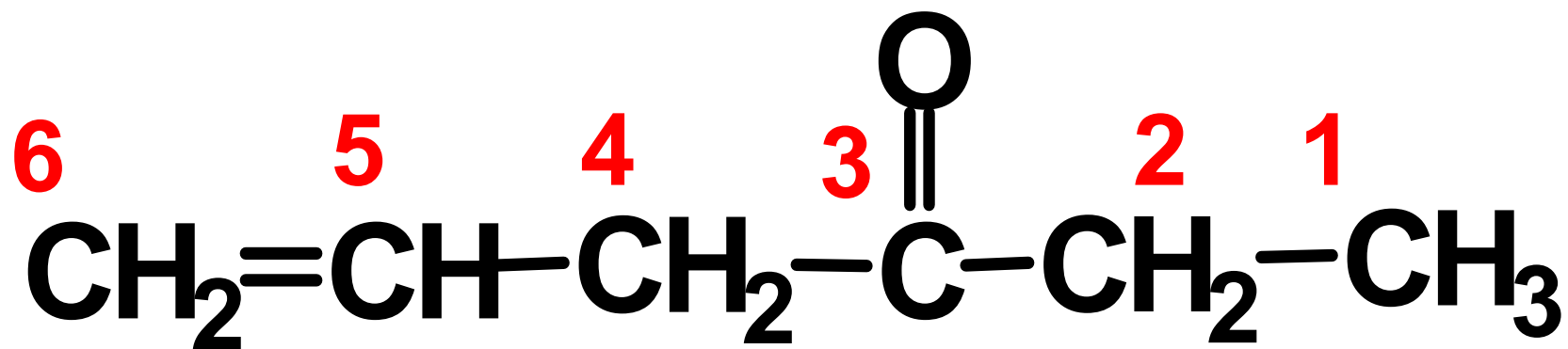
фенилуксусный
альдегид



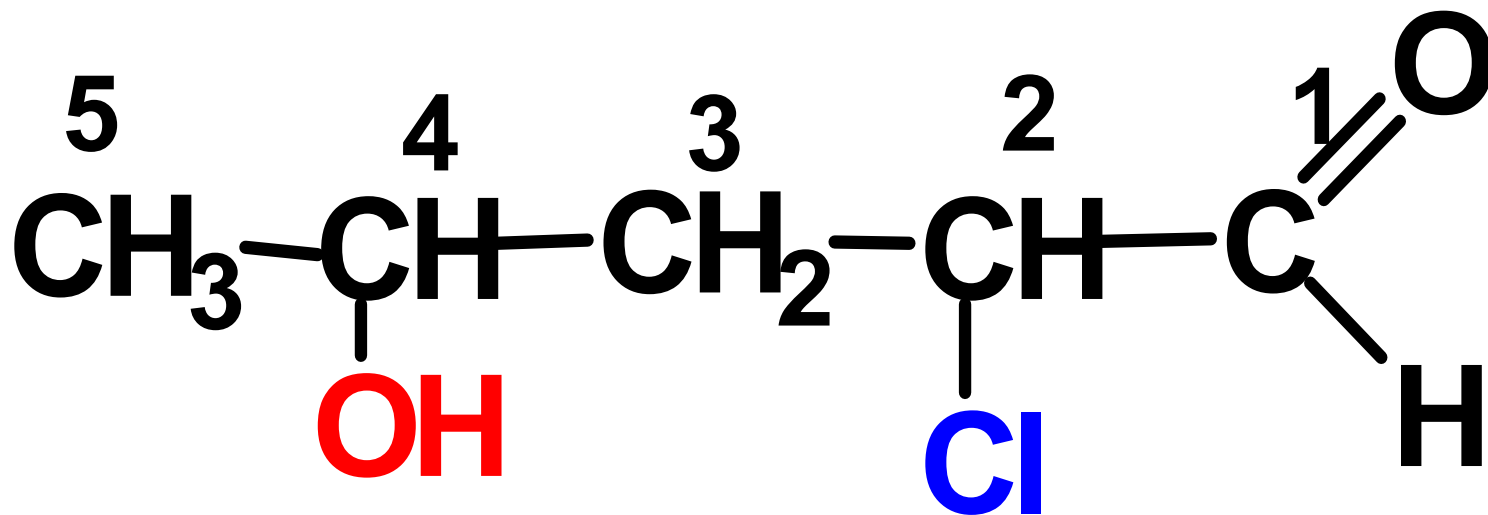
винилуксусный альдегид

Систематическая:
название альдегидов
производят от
соответствующего
углеводорода, добавляя
суффикс –аль, атом
углерода альдегидной
группы начинает
нумерацию

название кетонов
производят от
соответствующего
углеводорода, добавляя
суффикс –он, а нумерацию
ведут с той стороны, где
ближе карбонильная
группа



гексен-5-он-3

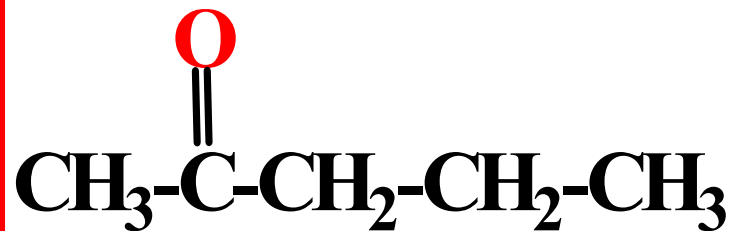
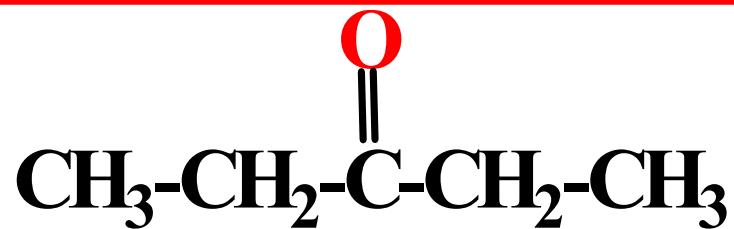
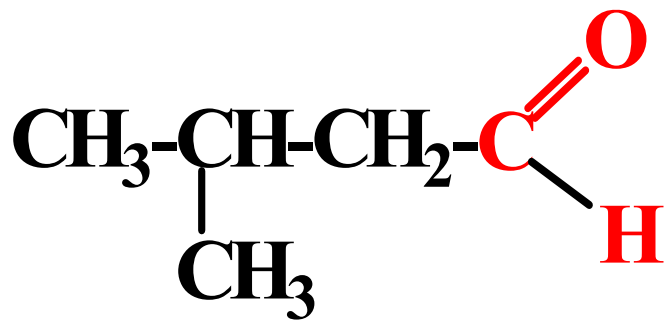
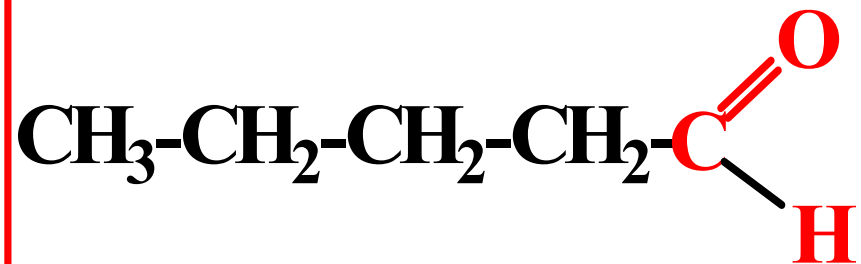


Изомерия обусловлена:

-строением

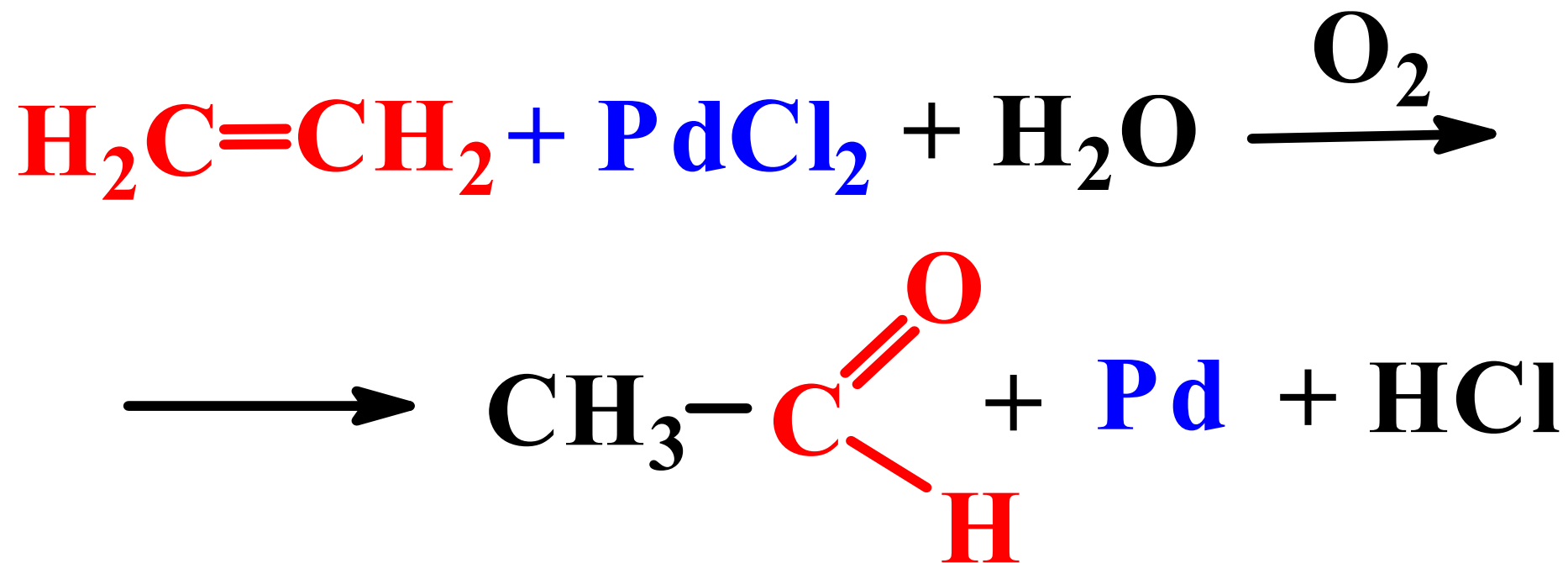
углеводородного радика-
кала, связанного с карбо-
нильной группой

-положением карбониль-
ной группы **для кетонов**

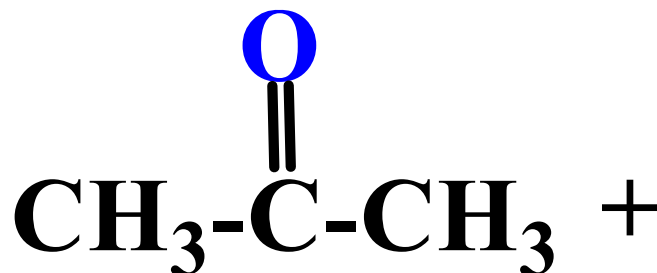
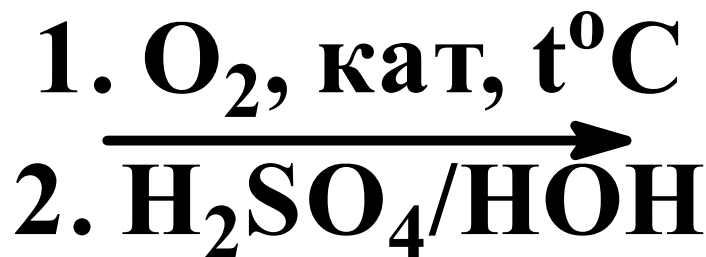
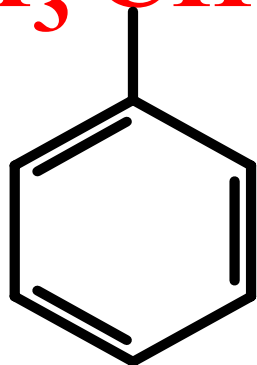


Способы получения

1. Окисление алкенов кислородом воздуха в присутствии катализатора **PdCl₂** (реакция Вакера)



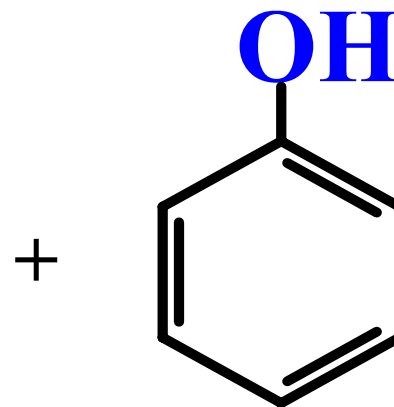
2. Окисление кумола с получением ацетона и фенола



изопропил-

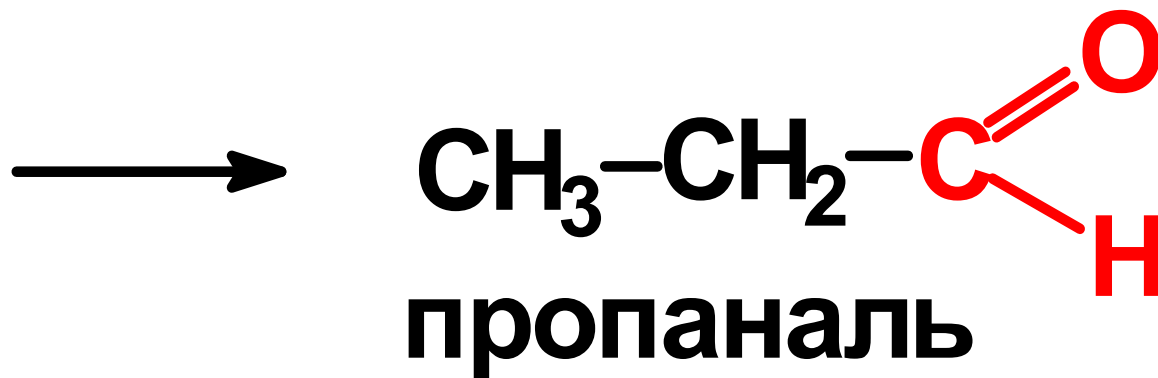
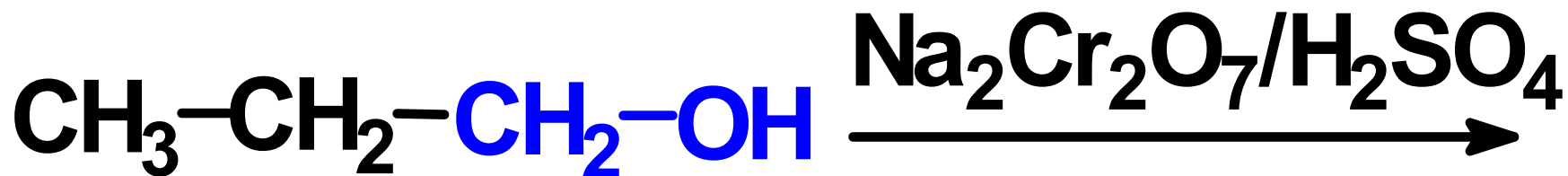
бензол

кумол



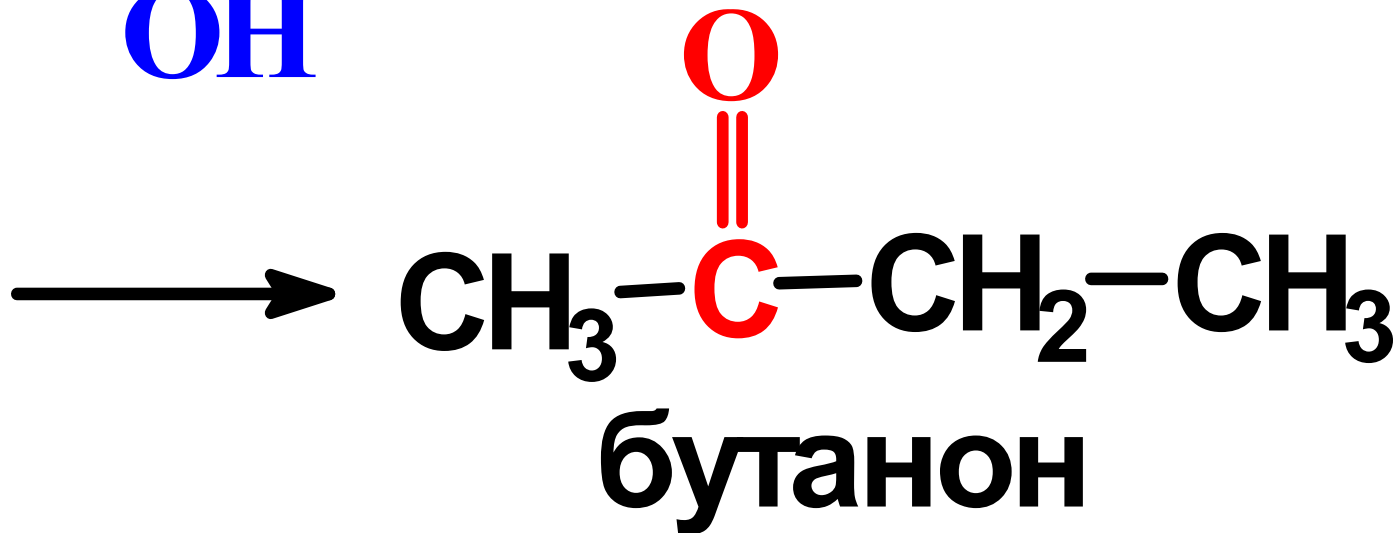
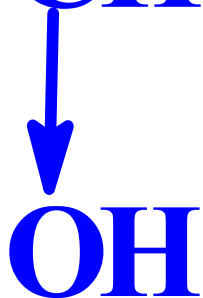
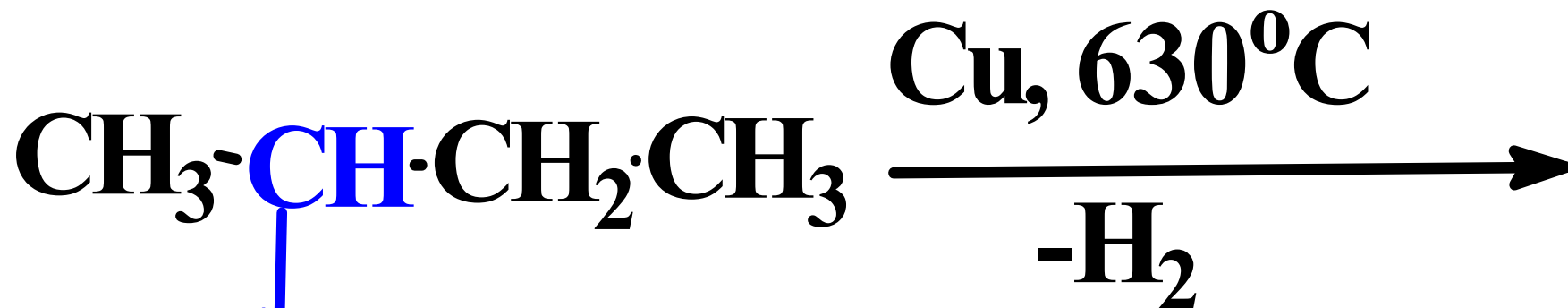
3. Окисление спиртов:

- первичных – получают альдегиды
- вторичных- получают кетоны

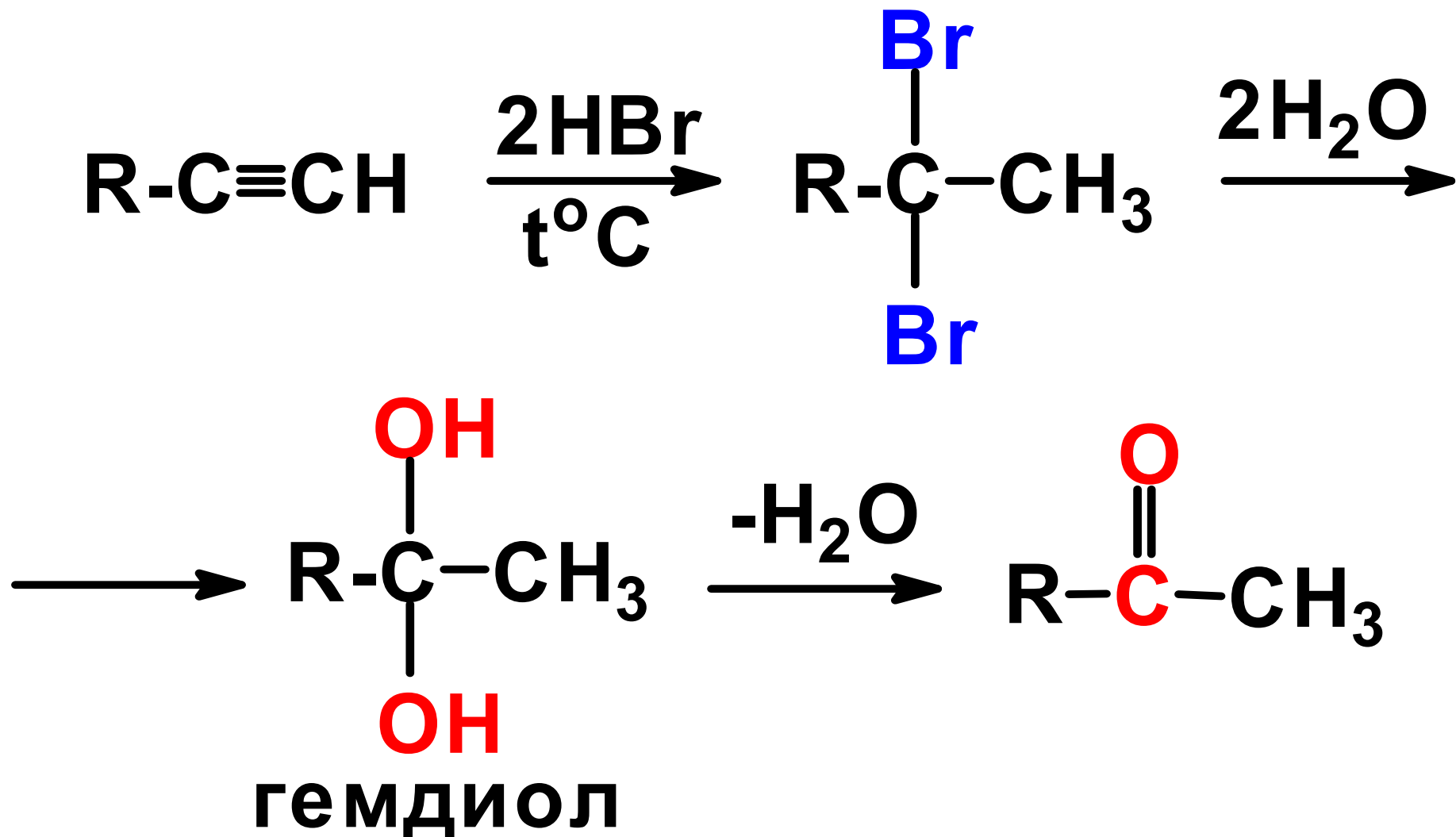


Дегидрирование спиртов:

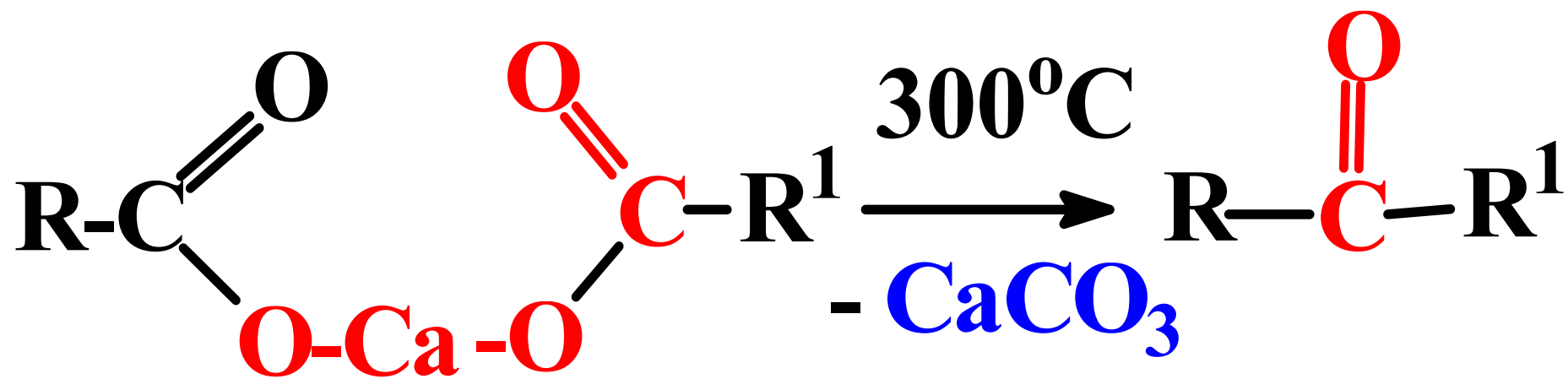
Ag, 400°C



4. Гидролиз геминальных дигалогензамещенных УВ

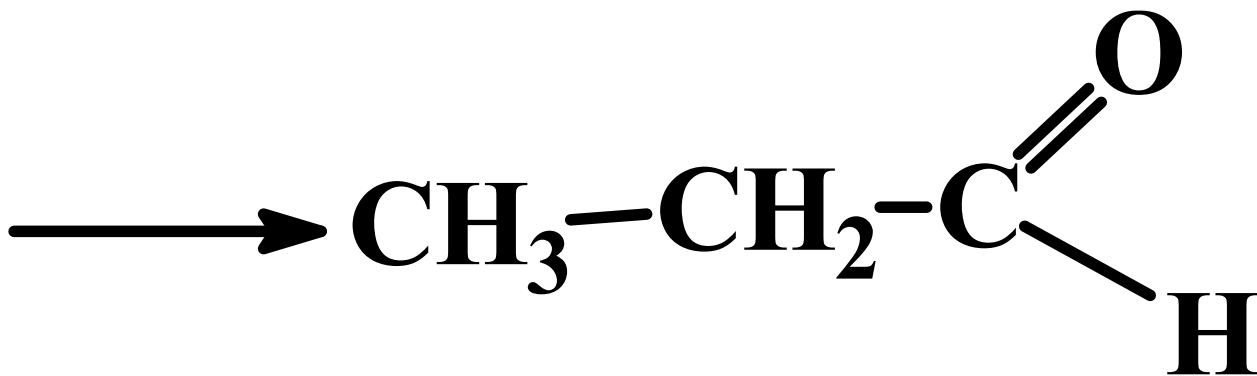
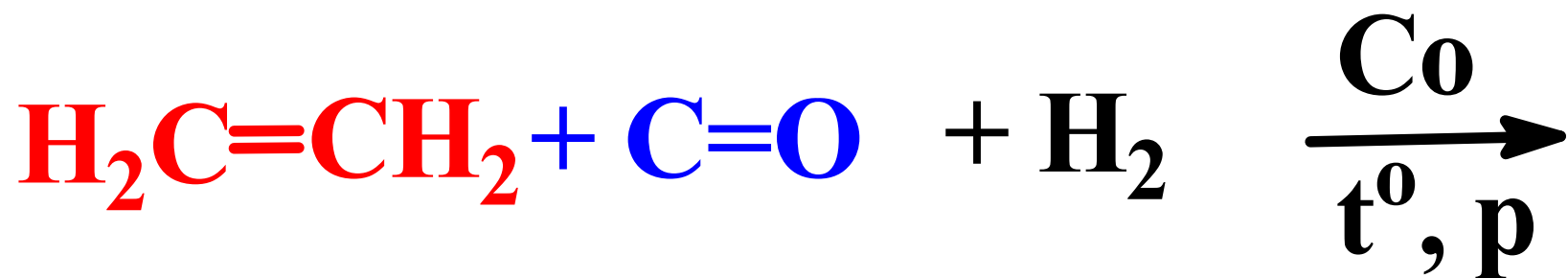


5. Пиролиз солей карбоновых кислот (Са, Ва)

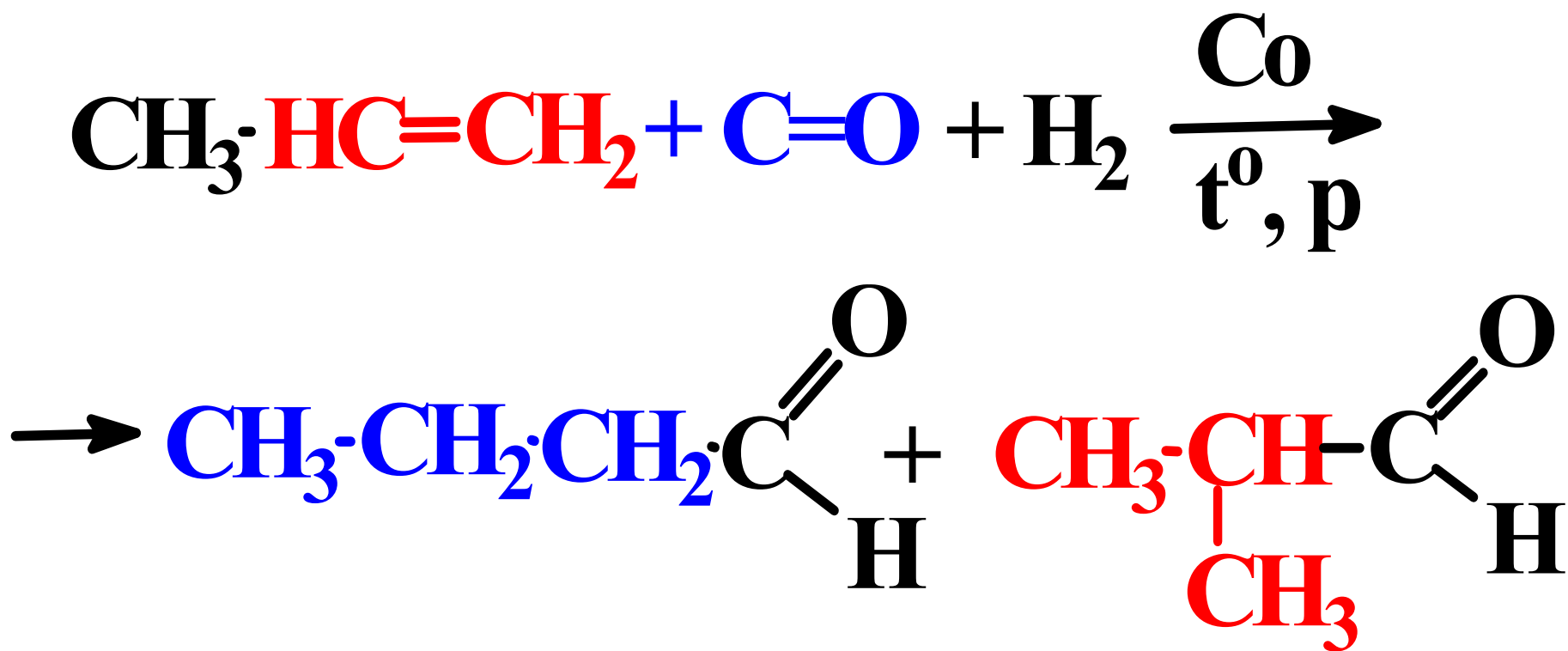


6. Гидратация алкинов
(смотреть химические свойства алкинов, реакция Кучерова).

7. Оксосинтез алкенов



Гомологи этилена дают смесь альдегидов с нормальной и разветвленной цепью:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Формальдегид – газ.

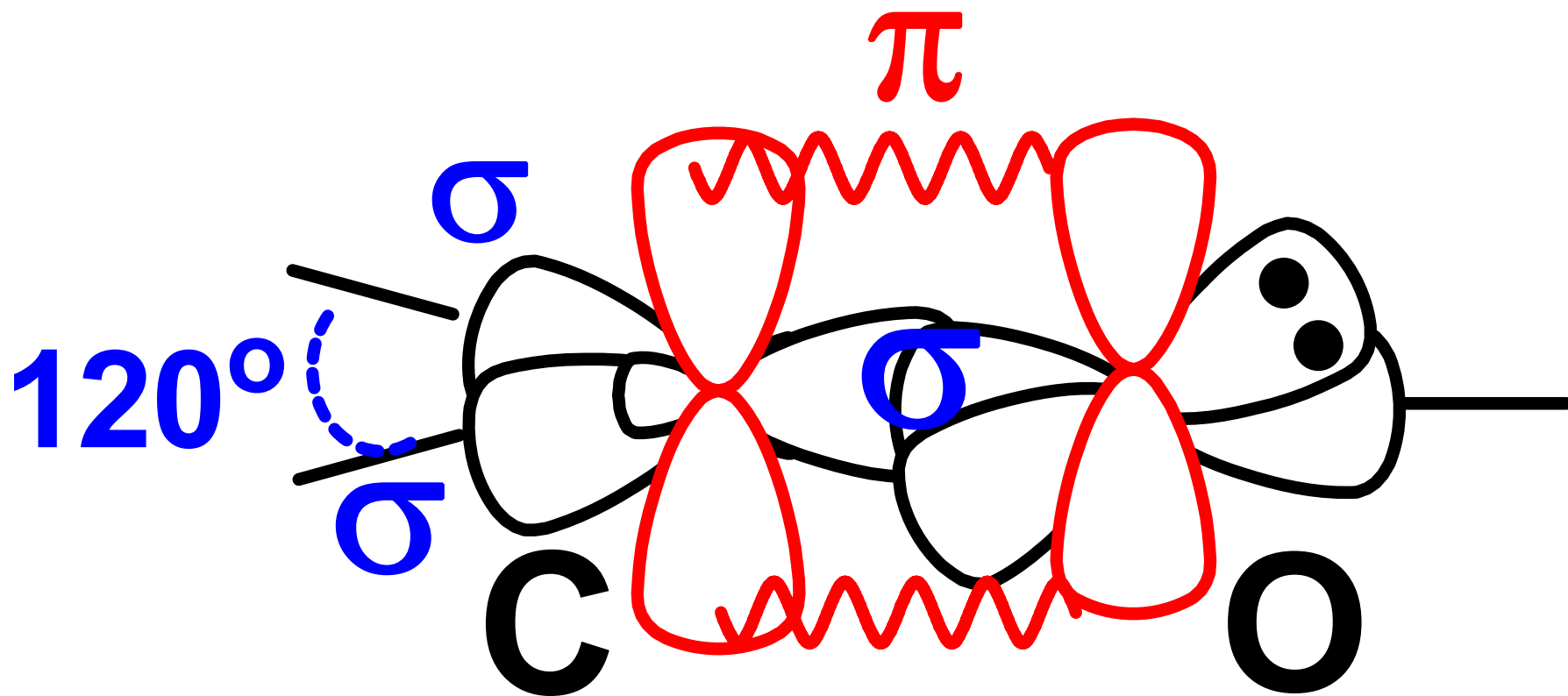
ацетальдегид, ацетон- жидкости растворимы в воде за счет образования с ней водородных связей.

С увеличением длины цепи растворимость снижается, ароматические кетоны и альдегиды плохо или не растворимы в воде.

Альдегиды и кетоны имеют более низкие **T.кип**, чем спирты и кислоты, так как не образуют ассоциатов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электронная формула карбонильной группы



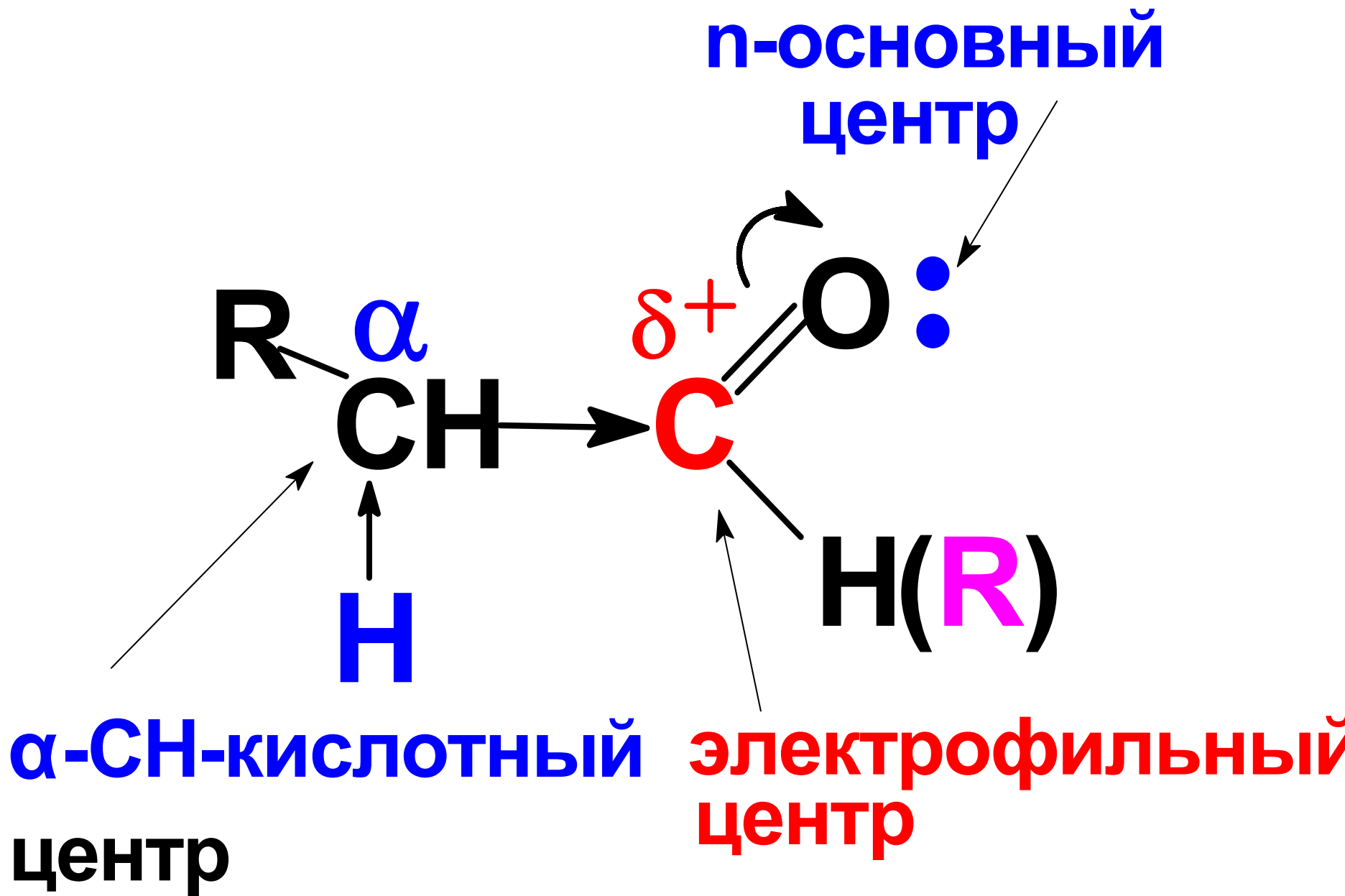
Отличие $\text{C}=\text{O}$ связи от $\text{C}=\text{C}$ связи

1) высокая полярность

2) $E_{\text{связи}} \text{C}=\text{O} > E_{\text{связи}} \text{C}=\text{C}$

3) длина связи

$0,121 \text{ нм} < 0,134 \text{ нм}$



**Для карбонильных соединений
характерны:**

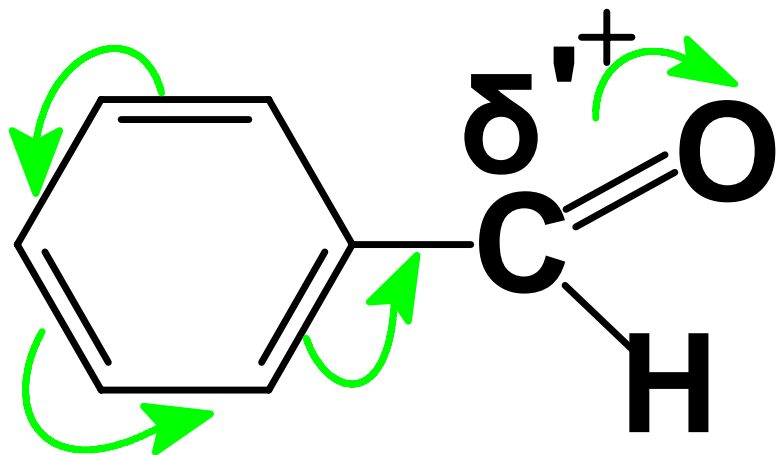
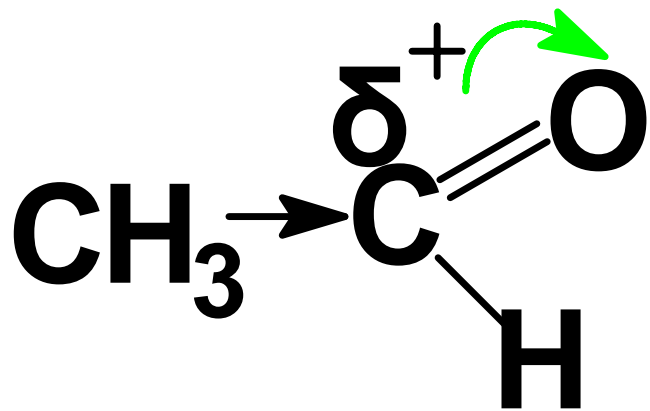
- 1. Реакции нуклеофильного присоединения (A_N);**
- 2. Реакции замещения кислорода группы C=O на азот N-содержащими нуклеофилами.**
- 3. Реакции окисления и восстановления;**
- 4. Реакции конденсации.**
- 5. Реакции по углеводородному заместителю и ароматическому кольцу**

1. Реакции нуклеофильного присоединения (A_N) зависят от:

1) величины δ^{\oplus} на атоме углерода группы $C=O$

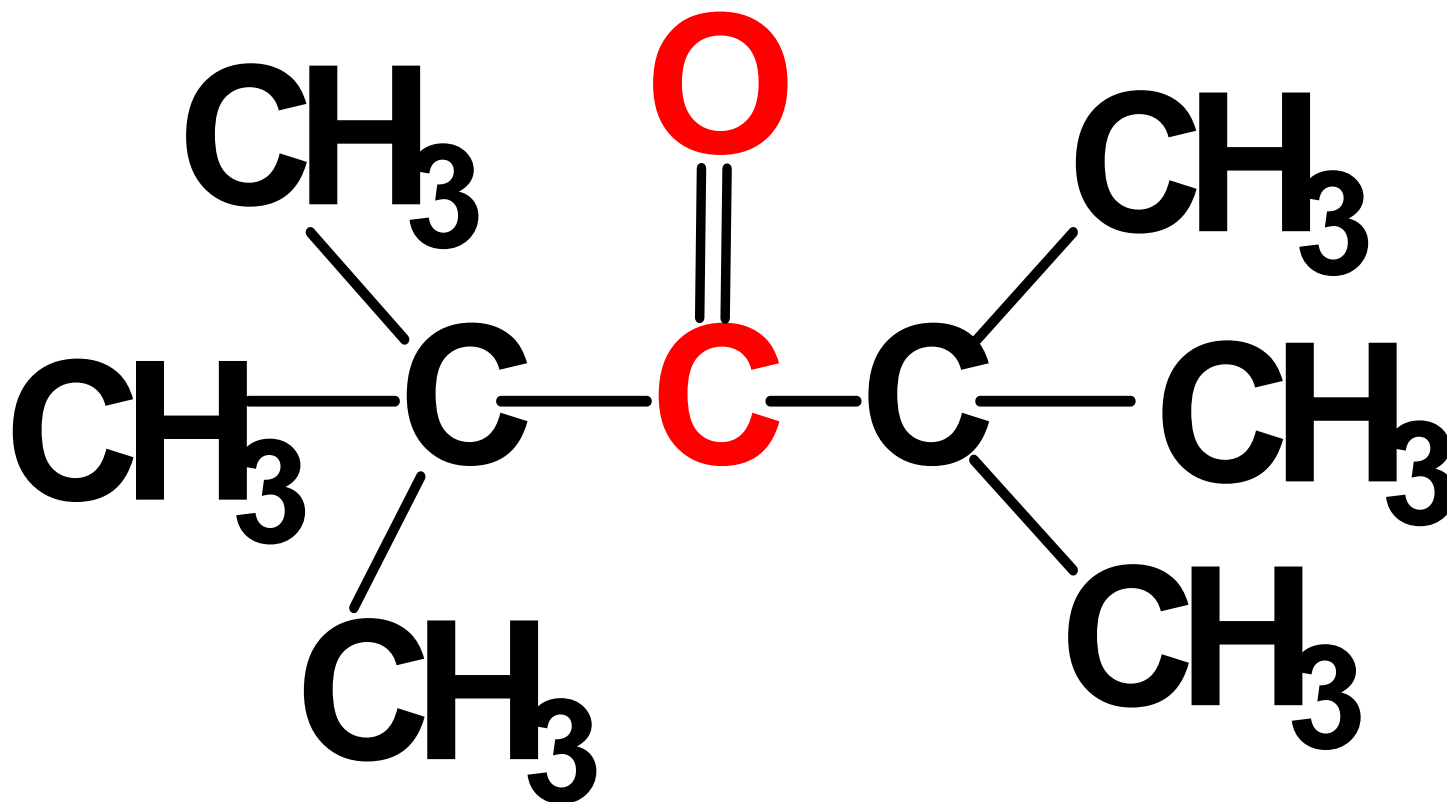
2) от стерического фактора (объем заместителей)

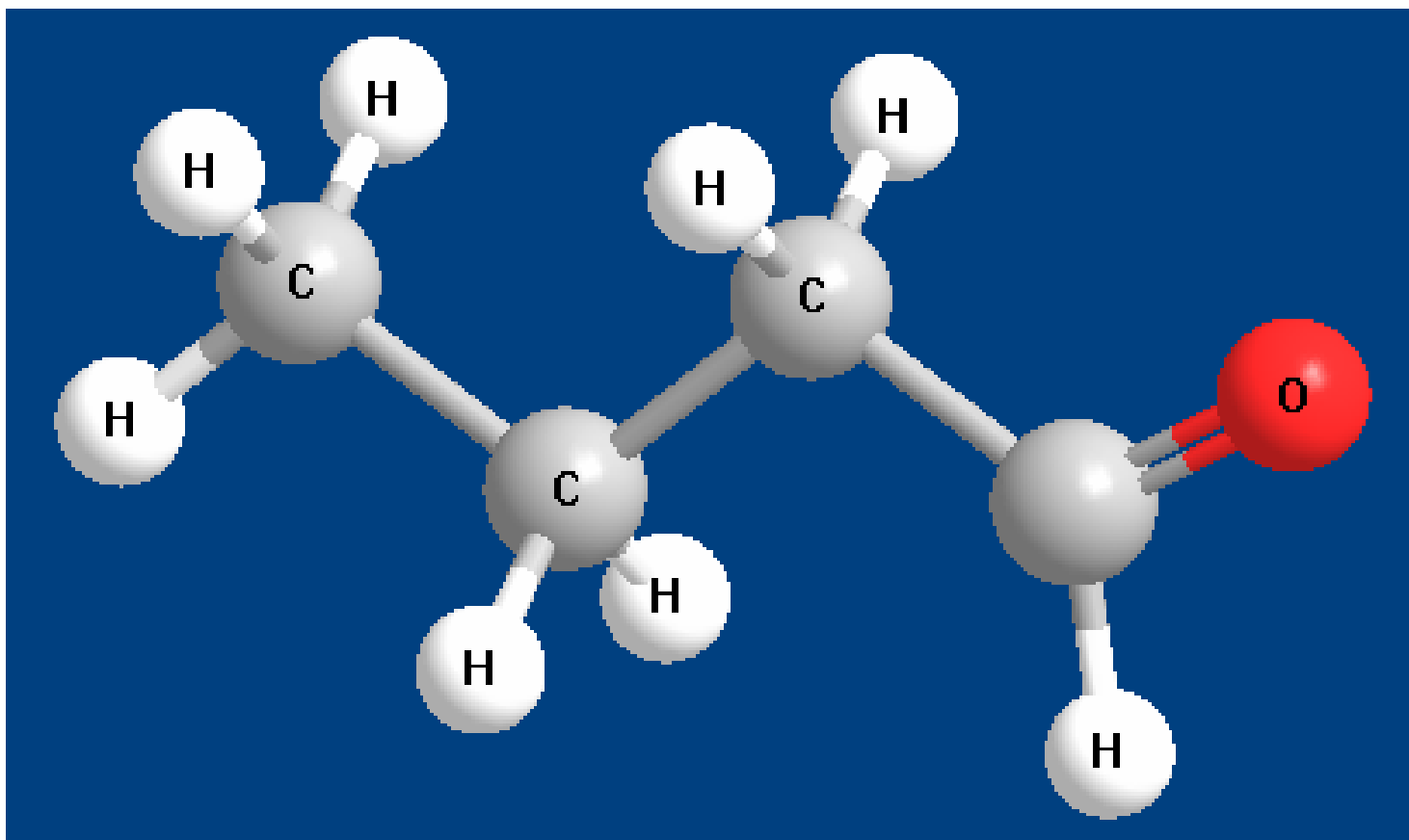
С учетом этих факторов альдегиды более реакционноспособны в A_N -реакциях чем кетоны

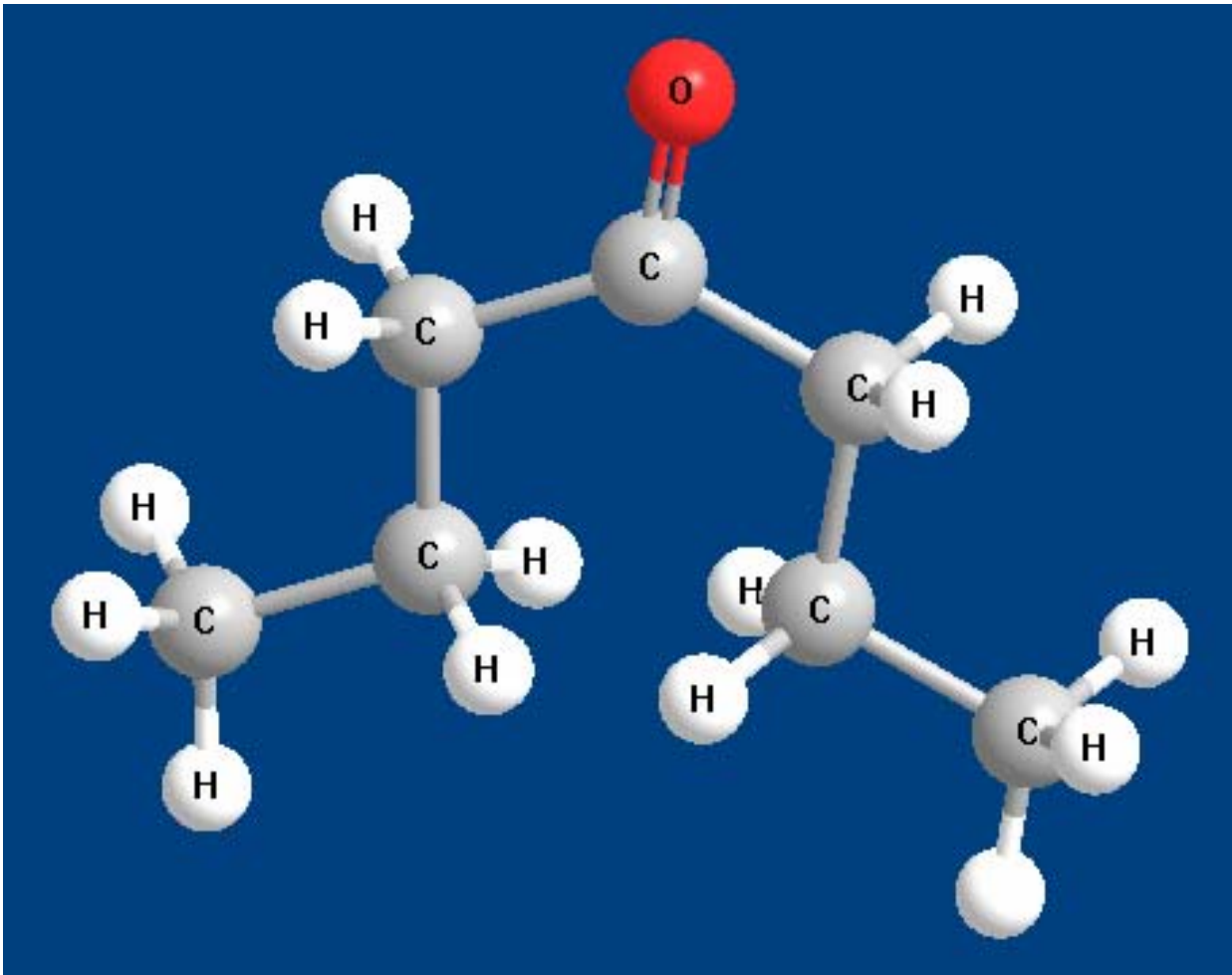


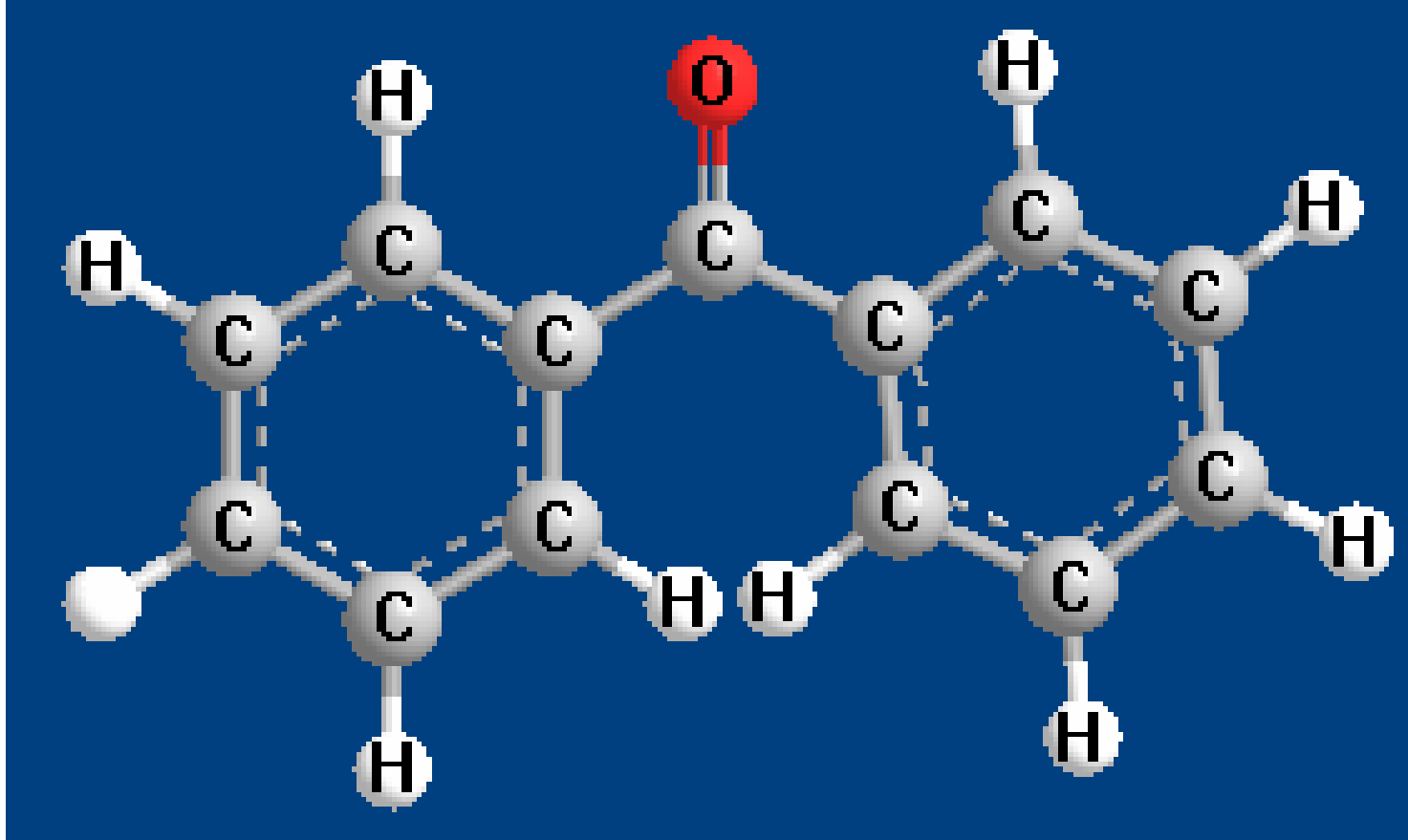
$$\delta^+ > \delta'^{+}$$

Стерические факторы: объемные заместители затрудняют подход **Nu** и снижают скорость реакции.

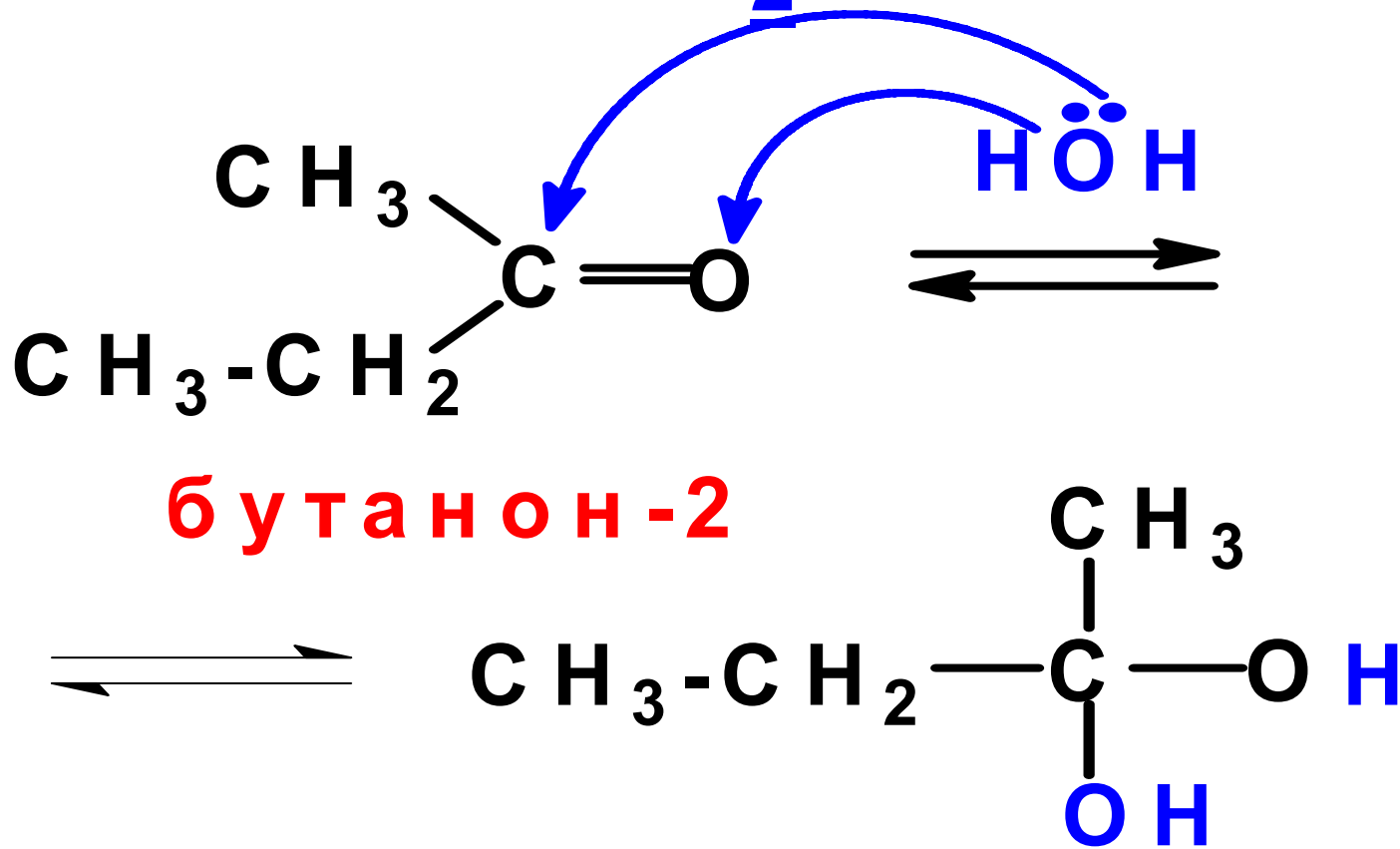








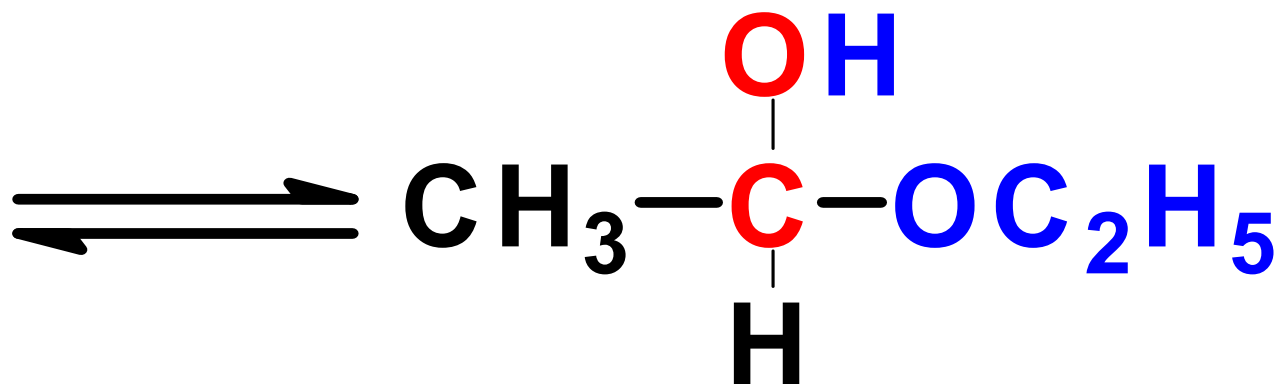
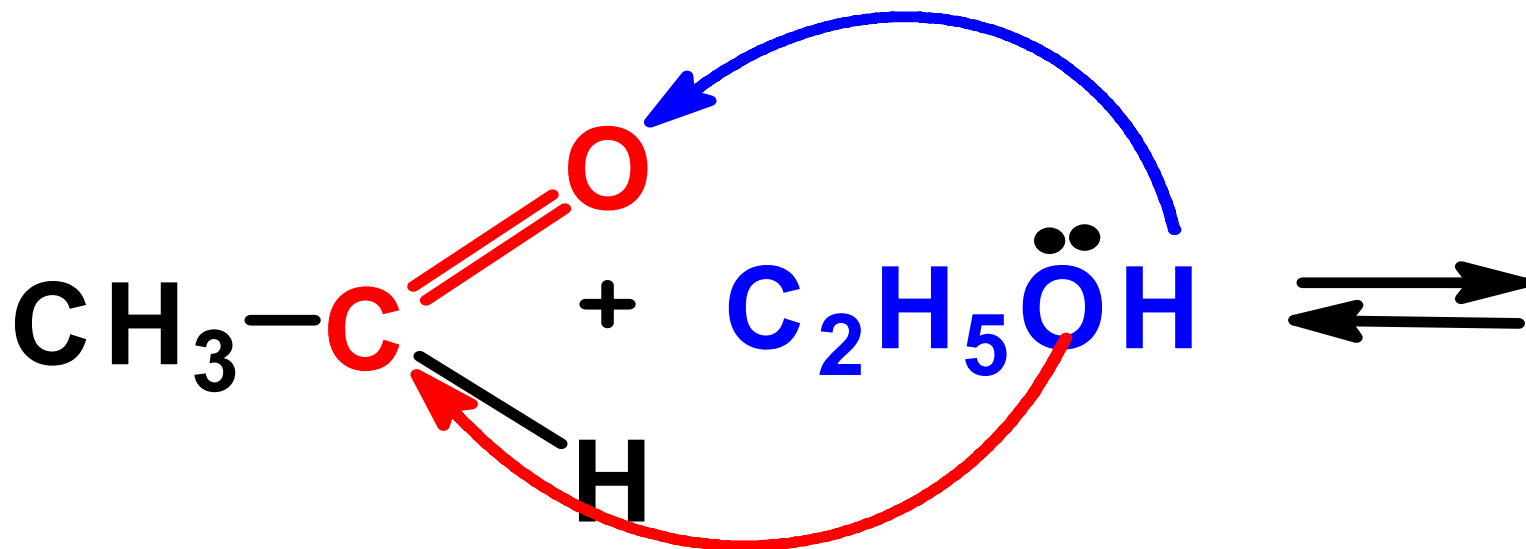
1) Реакции с H₂O.



б у т а н о н - 2

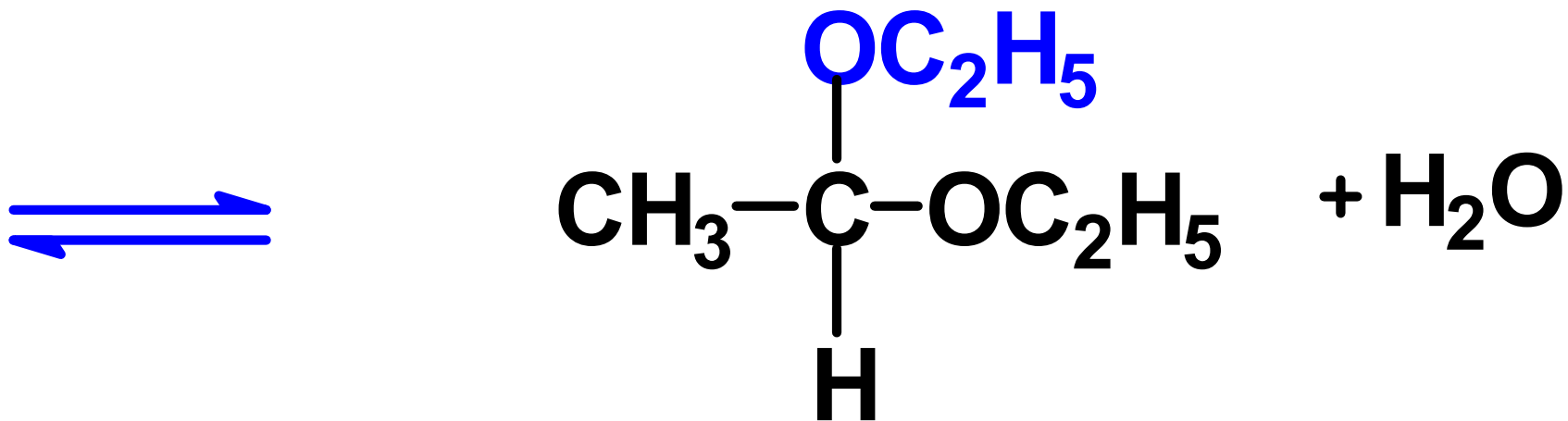
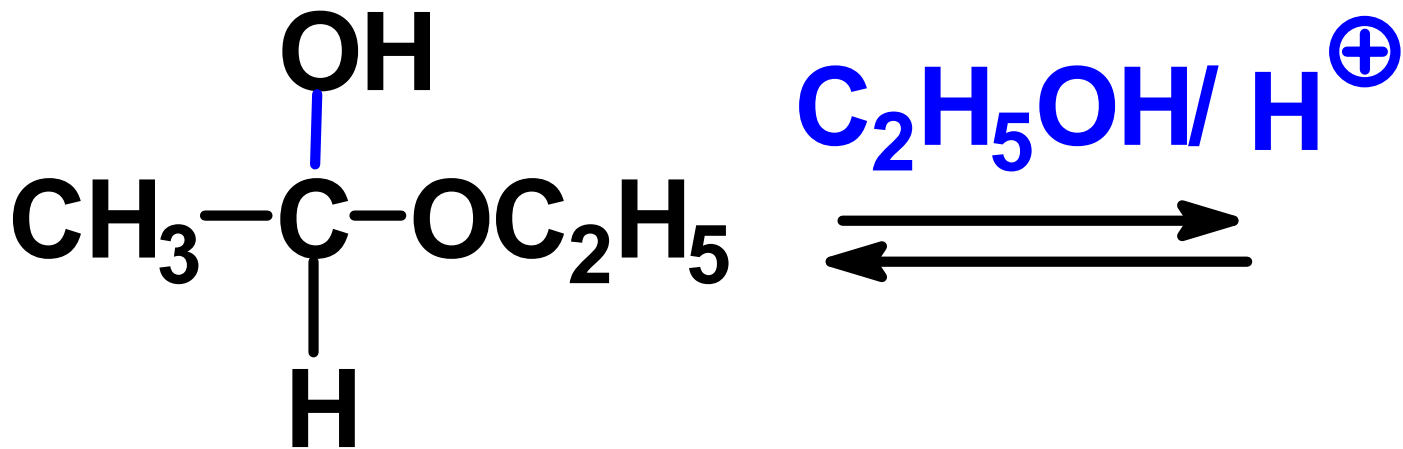
**г е м - д и о л
б у т а н о н а**

2). Реакция со спиртами.



**1-этоксигэтанол
(полуацеталь)**

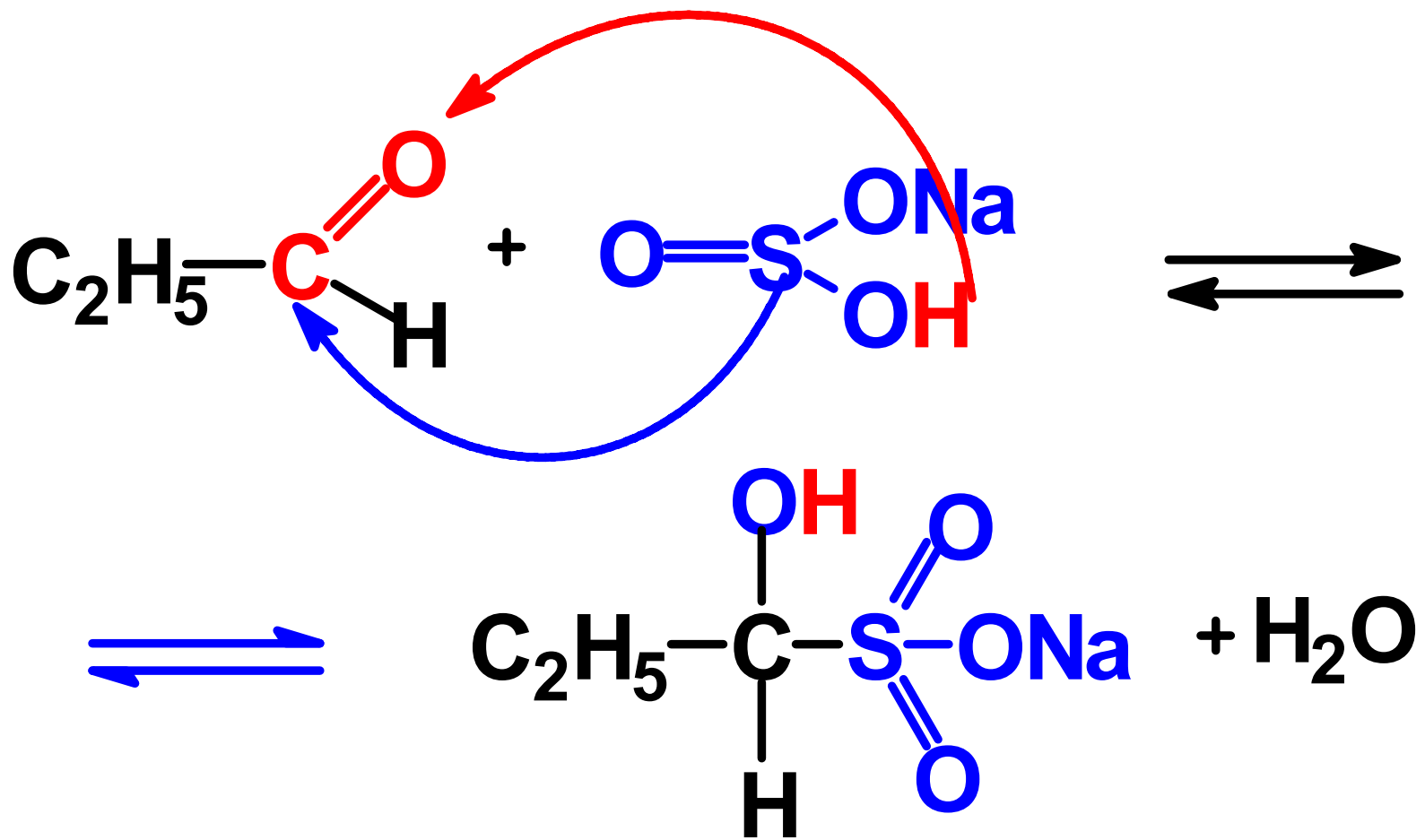
**Полуацетали не
выделяют из-за их
неустойчивости, далее
превращаются в ацетали
в реакции со второй
молекулой спирта:**



**1,1-диэтоксиэтан
(ацеталь)**

**В кислой среде ацетали
подвергаются гидролизу,
в щелочной – устойчивы.
Поэтому образование
ацеталей – метод защиты
карбонильной группы.**

3). Реакции A_N с гидросульфитом натрия.
Образование гидросульфитных производных (α -гидрокси-сульфонатов натрия).
Качественная реакция на альдегиды и метилкетоны-осадок белого цвета

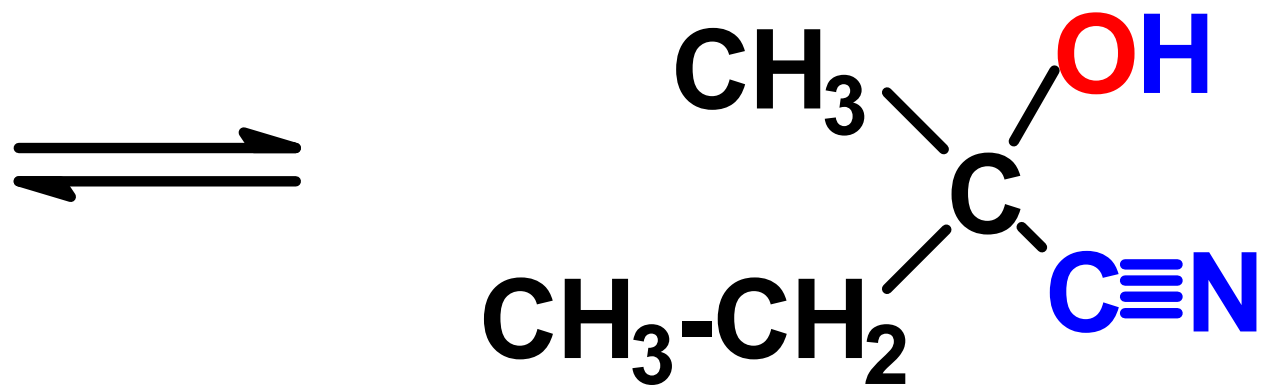
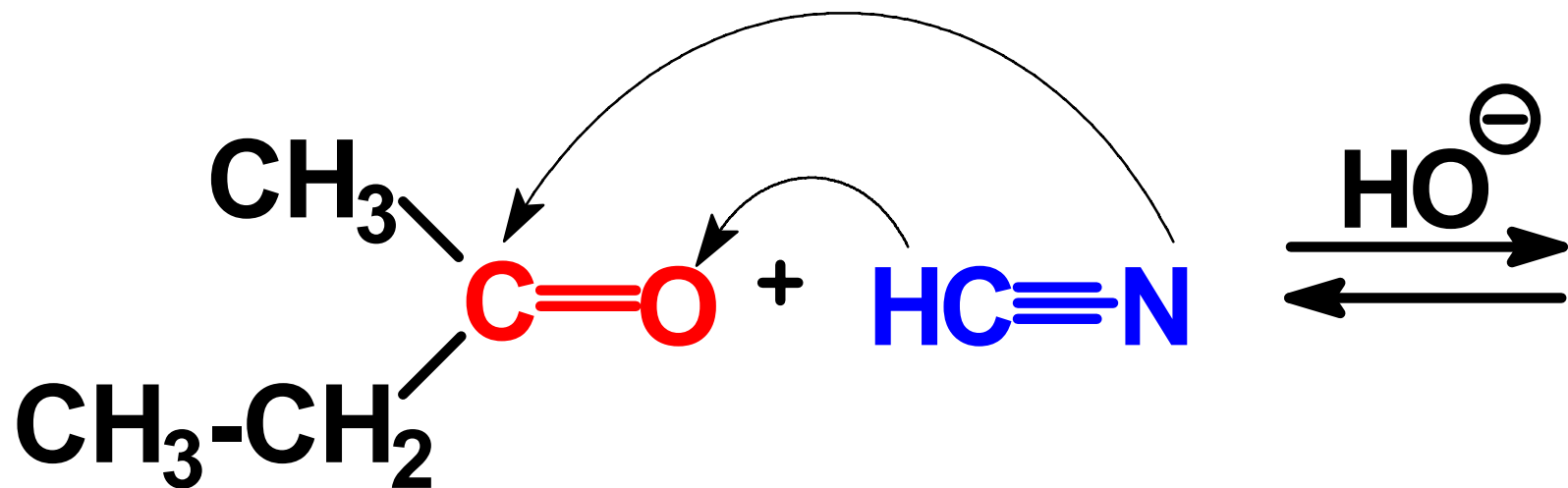


гидросульфитное
производное пропаналя



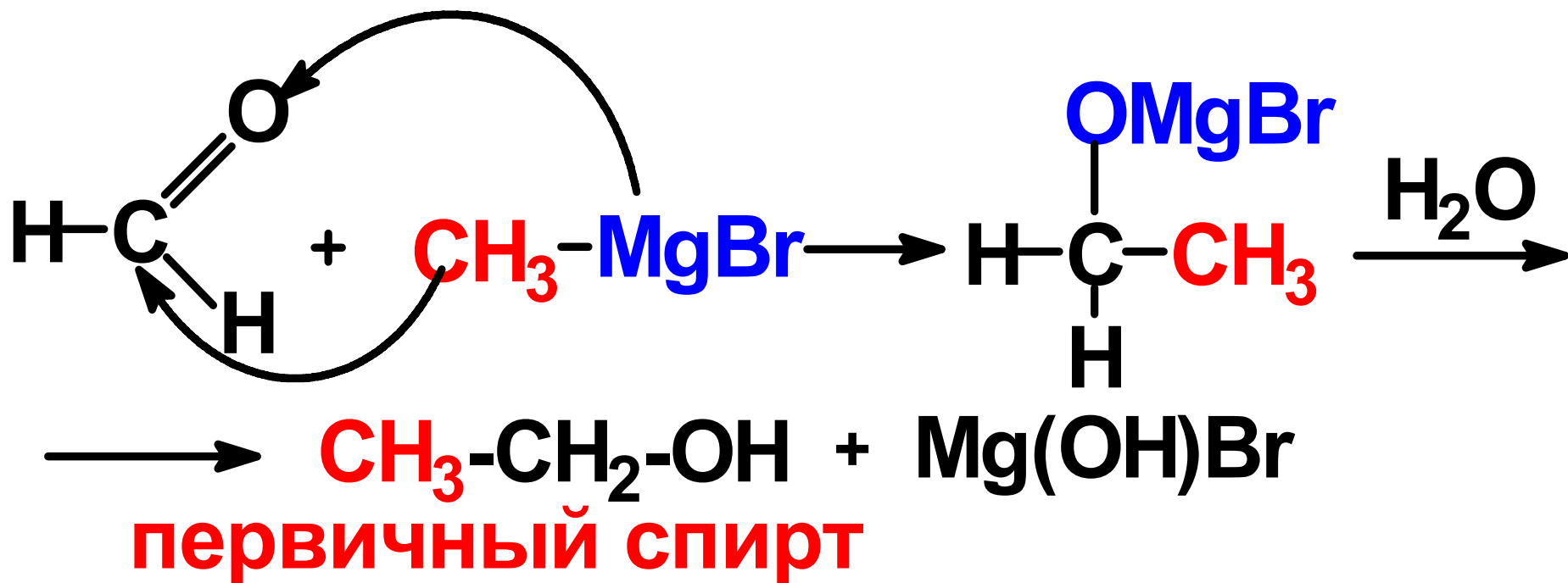
4). Реакция с HCN.

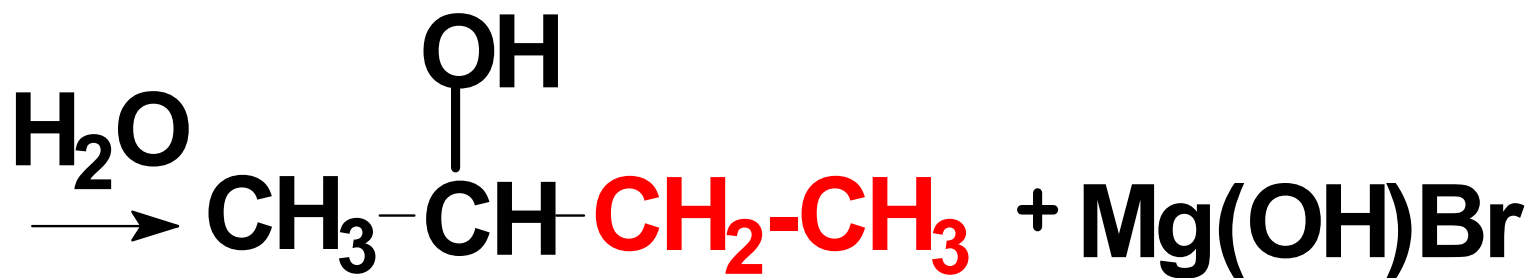
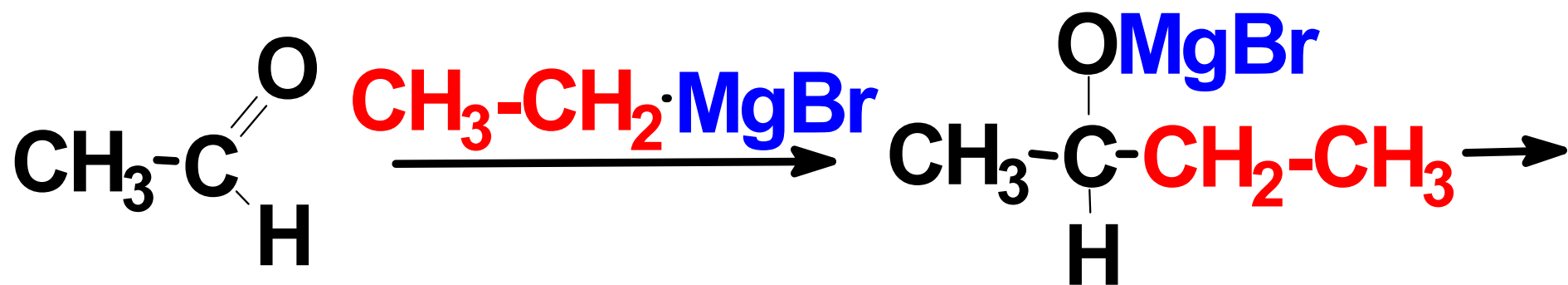
Приводит к образованию *гидроксинитрилов* и позволяет удлинить углеродную цепь на один атом:



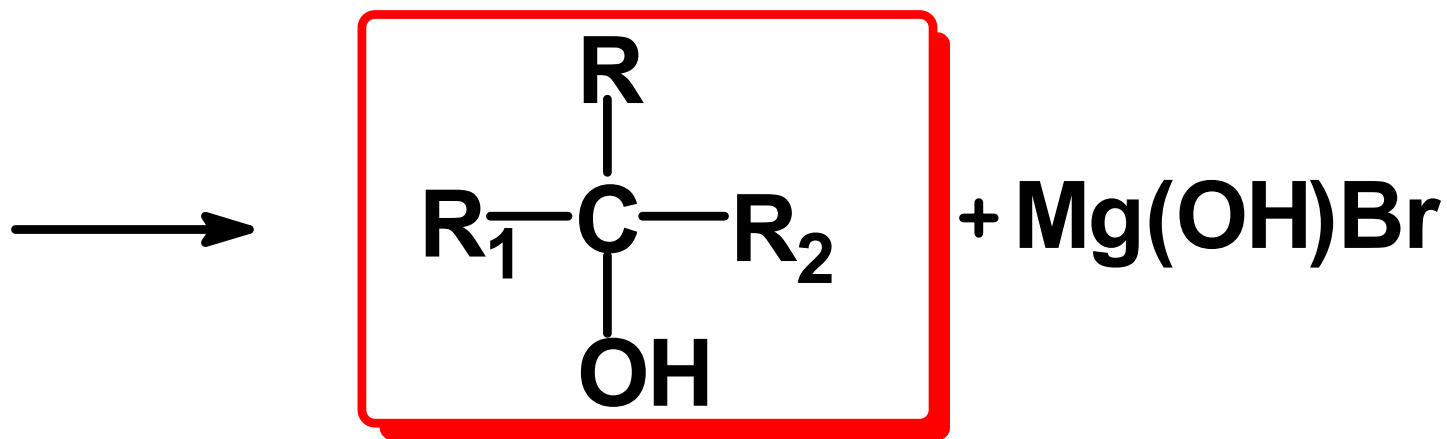
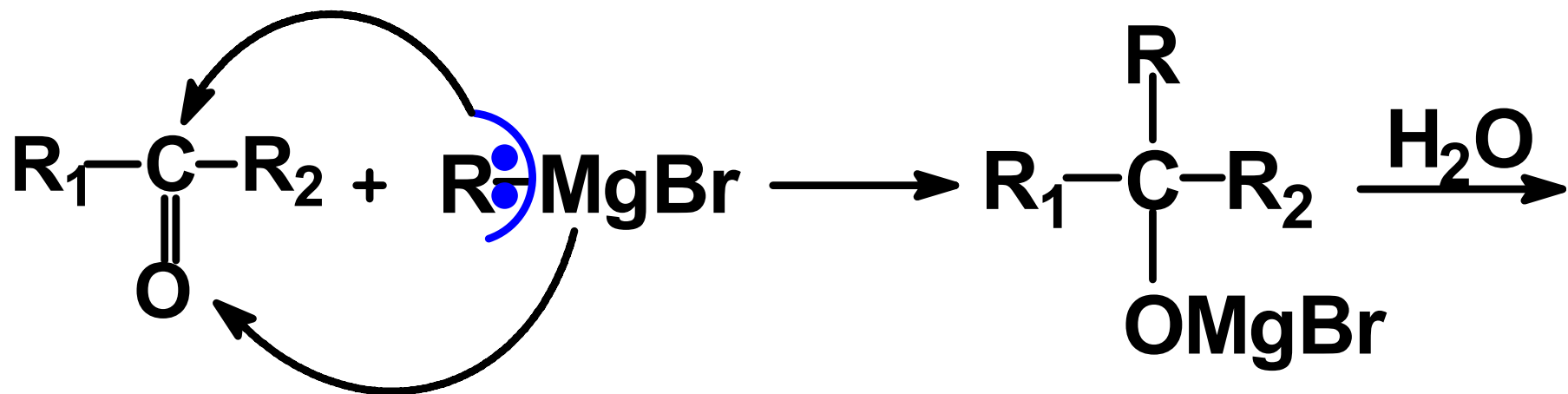
**оксинитрил
(циангидрин)**

5) Реакции с магниорганическими соединениями.





вторичный спирт



третичный спирт

**2. Реакции замещения
кислорода группы $C=O$
на азот N-
содержащими
нуклеофилами.**

Нуклеофилы:

аммиак



амины

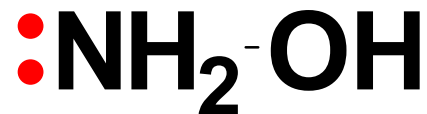


гидразин



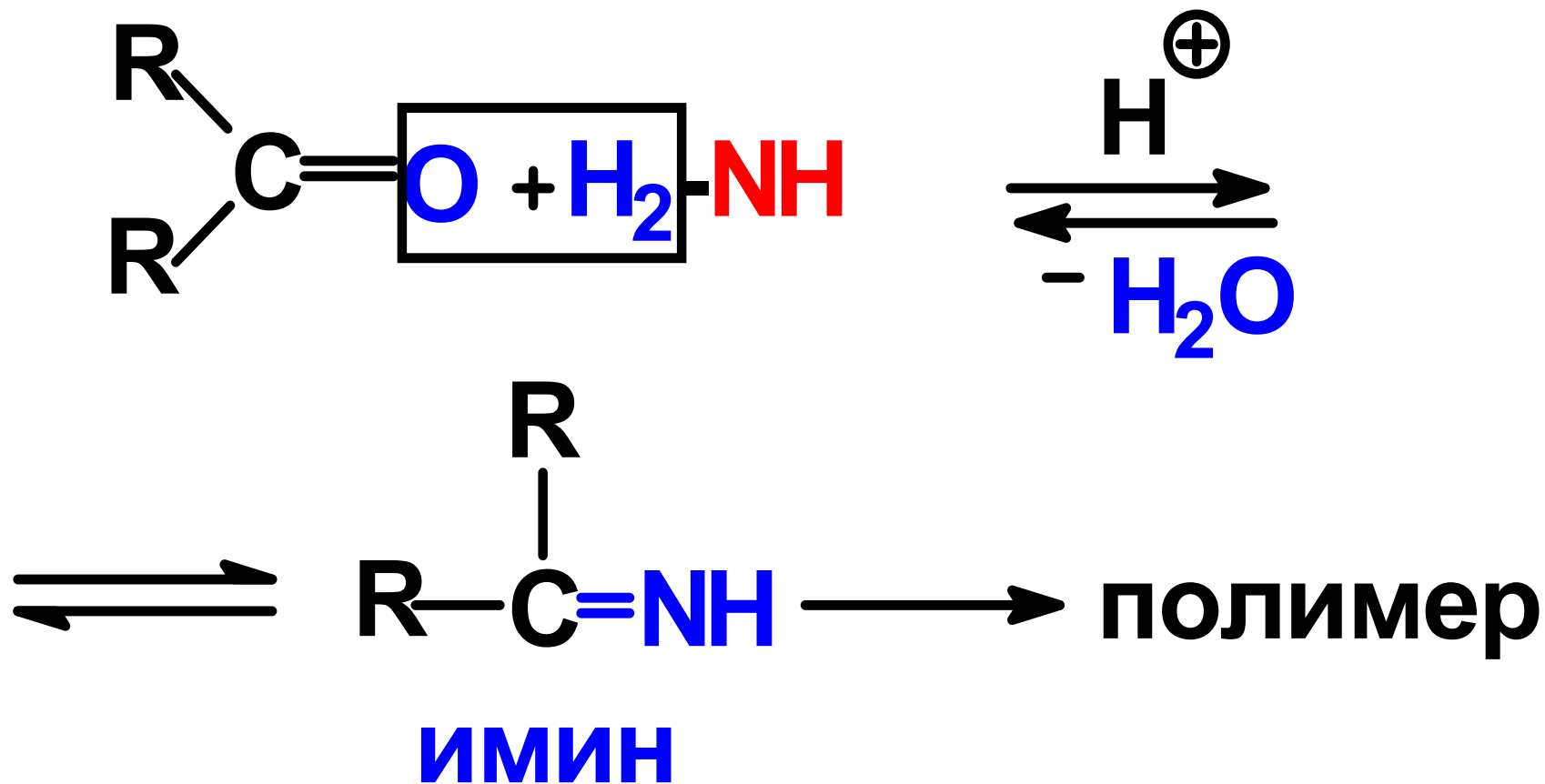
фенилгидразины: $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{Ph}$

гидроксиламин

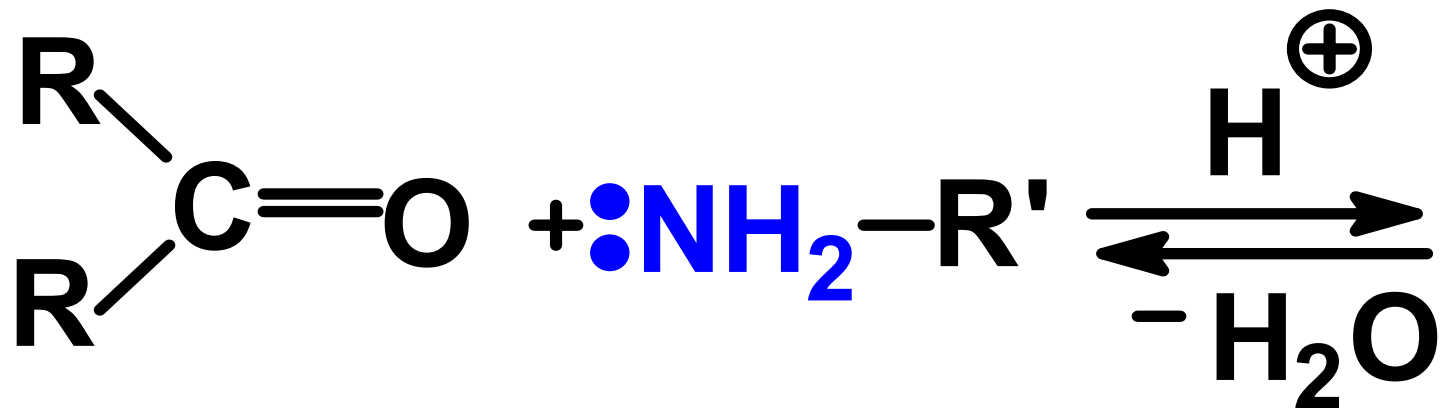


1). Реакция с аммиаком и аминами.

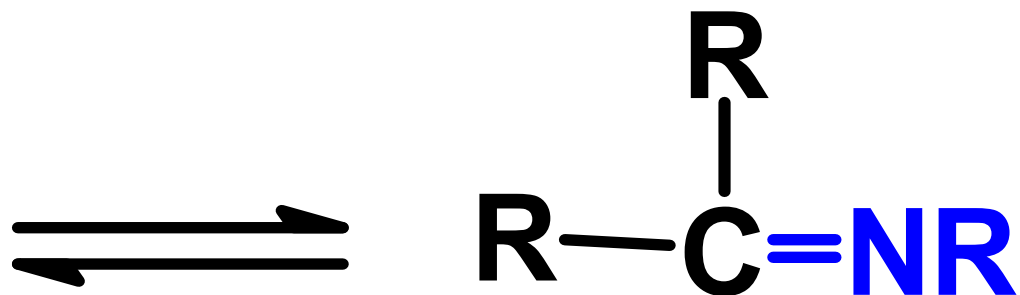
Реакция приводит к иминам, которые неустойчив и полимеризуются:



С аминами образуются N-замещенные имины, которые являются более стабильными, чем продукты с аммиаком.

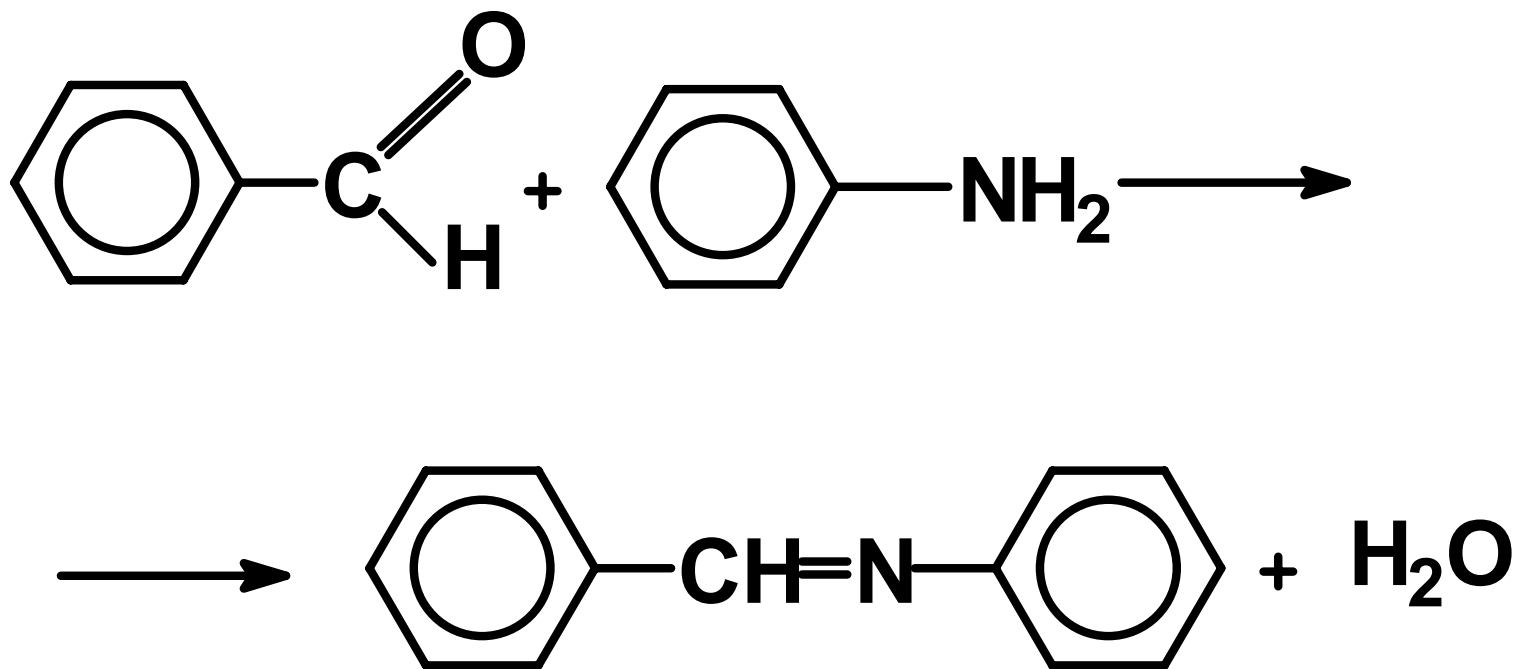


альдегид или кетон



ИМИН

$\text{R}=\text{Alk, Ar}$

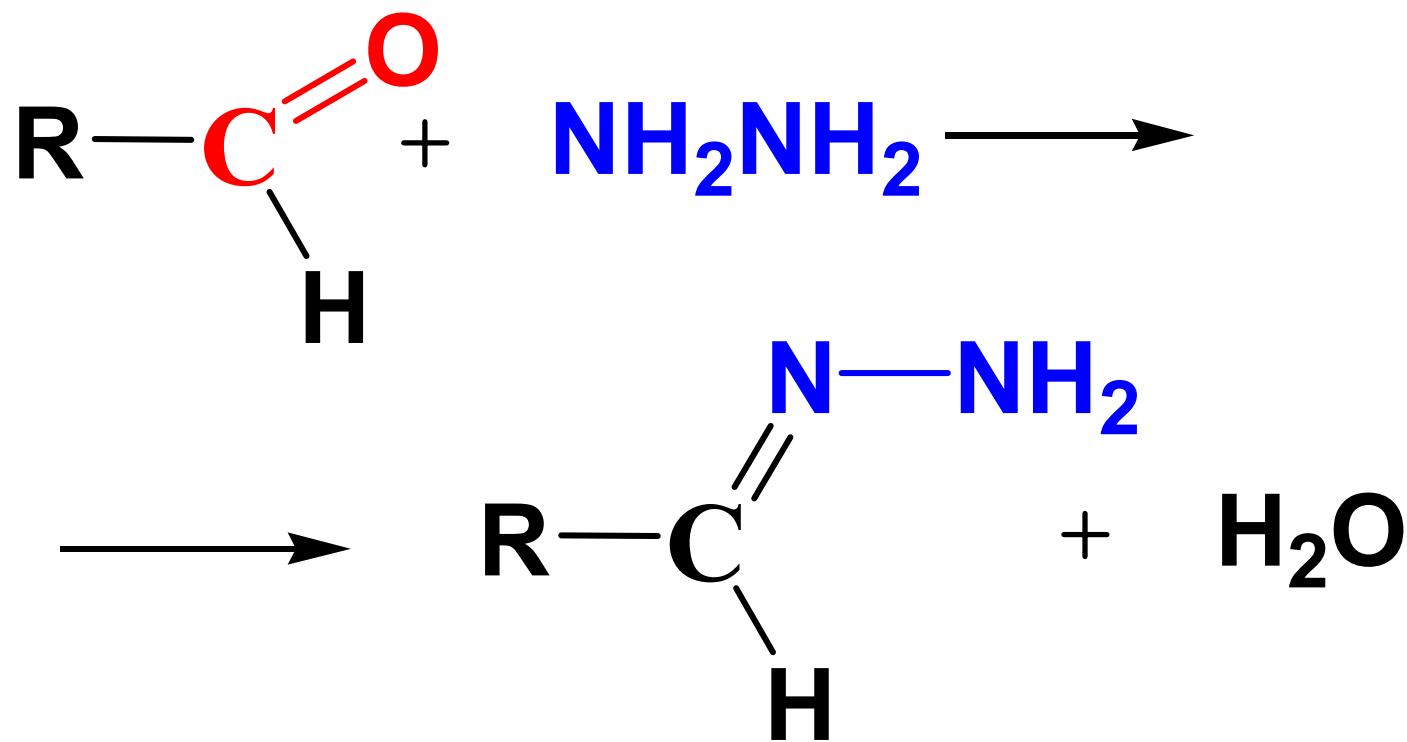


бензальанилин

Гидролиз замещенных **ИМИНОВ приводит к регенерации исходных альдегида и амина.**

2). Реакция с гидразинами.

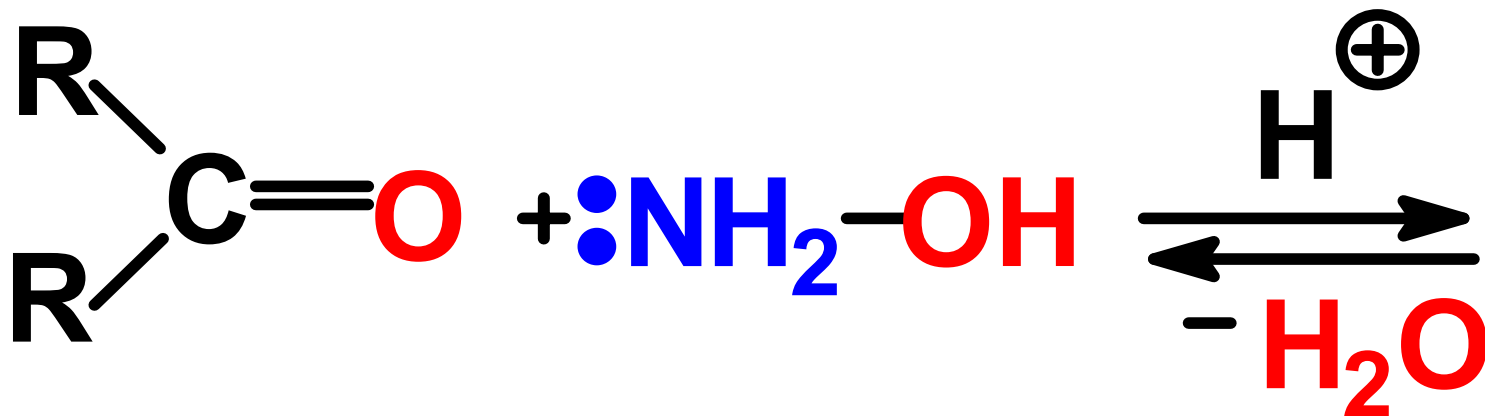
Образуются **гидразоны**:



гидразон альдегида

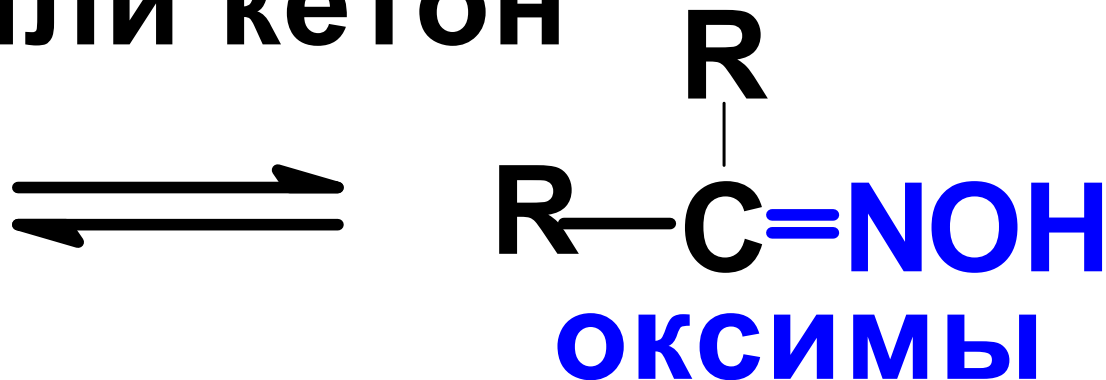
Арилгидразоны имеют
четкие *T.пл.* и
используются для
идентификации
карбонильных
соединений.

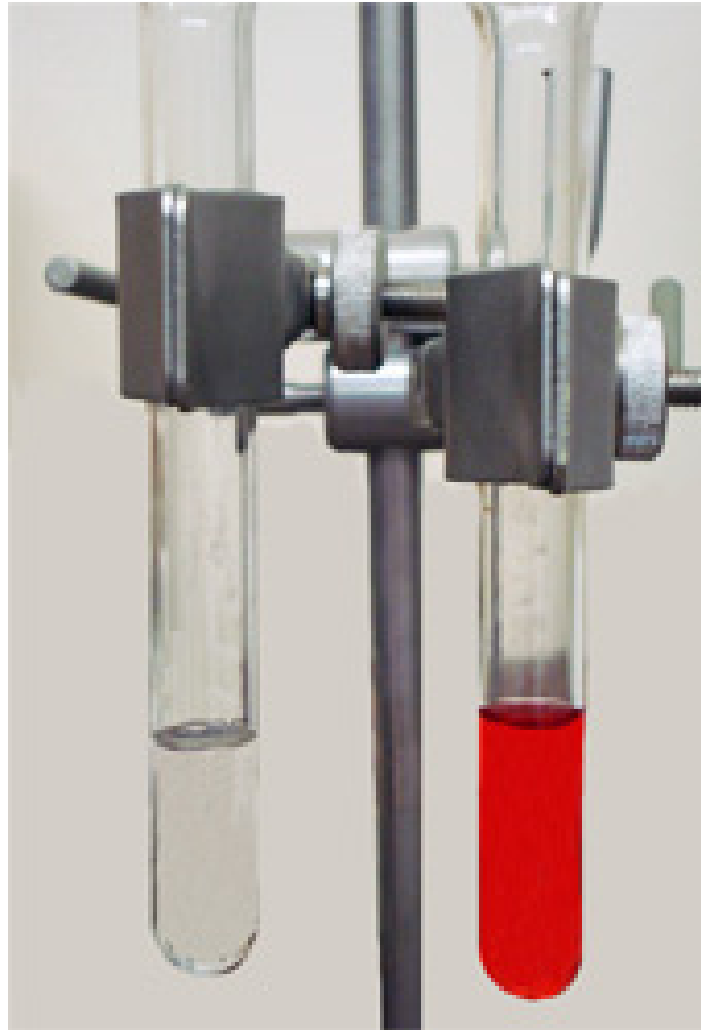
3). Реакция с гидроксиламином.



альдегид
или кетон

гидроксилламин





3. Реакции

восстановления

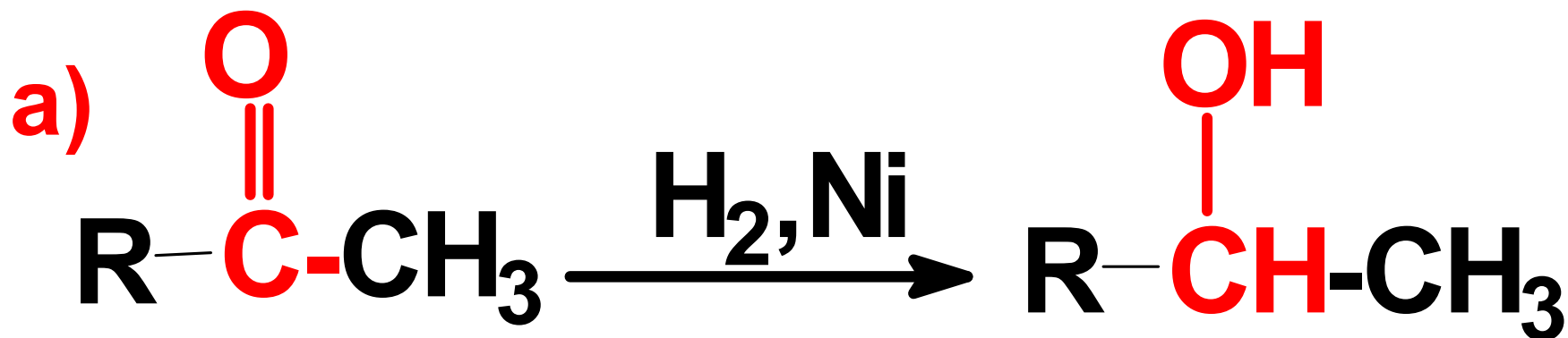
альдегидов и кетонов:

получение спиртов -

первичных или

вторичных

1). Реакции **восстановления**



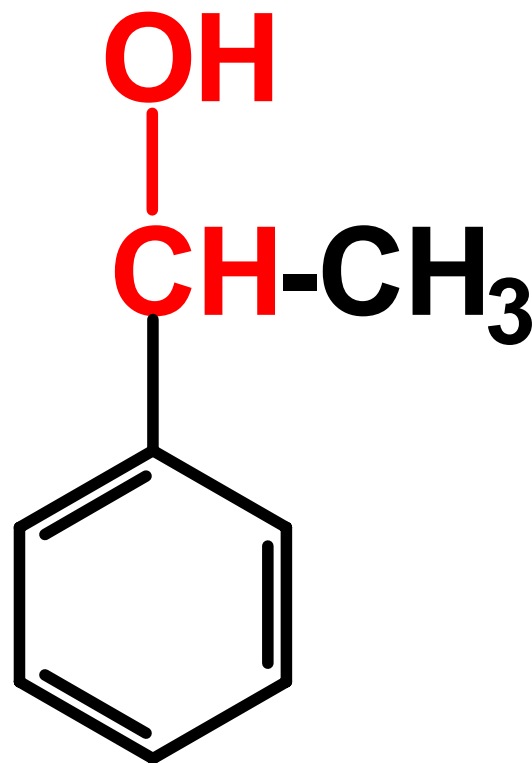
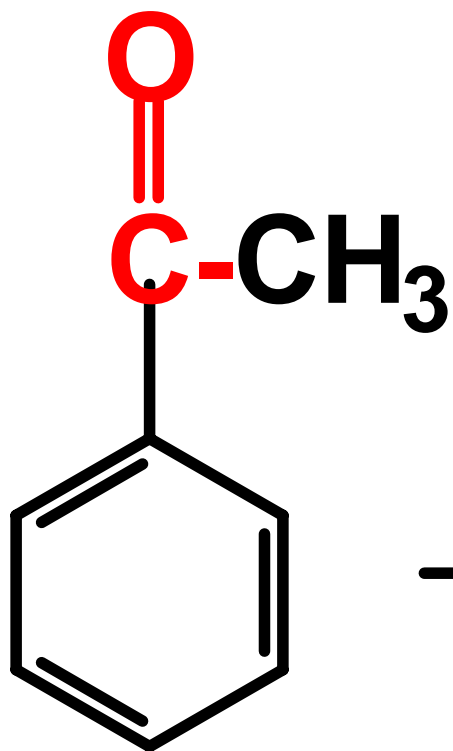
**б). Восстановление
комплексными
гидридами металлов:**

алюмогидрид лития



борогидрид натрия





ацетофенон

1- фенилэтанол

**Наряду с $C=O$ группой
могут восстанавливаться
 $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C\equiv N$,
нитрогруппа,
сложноэфирная группа.**

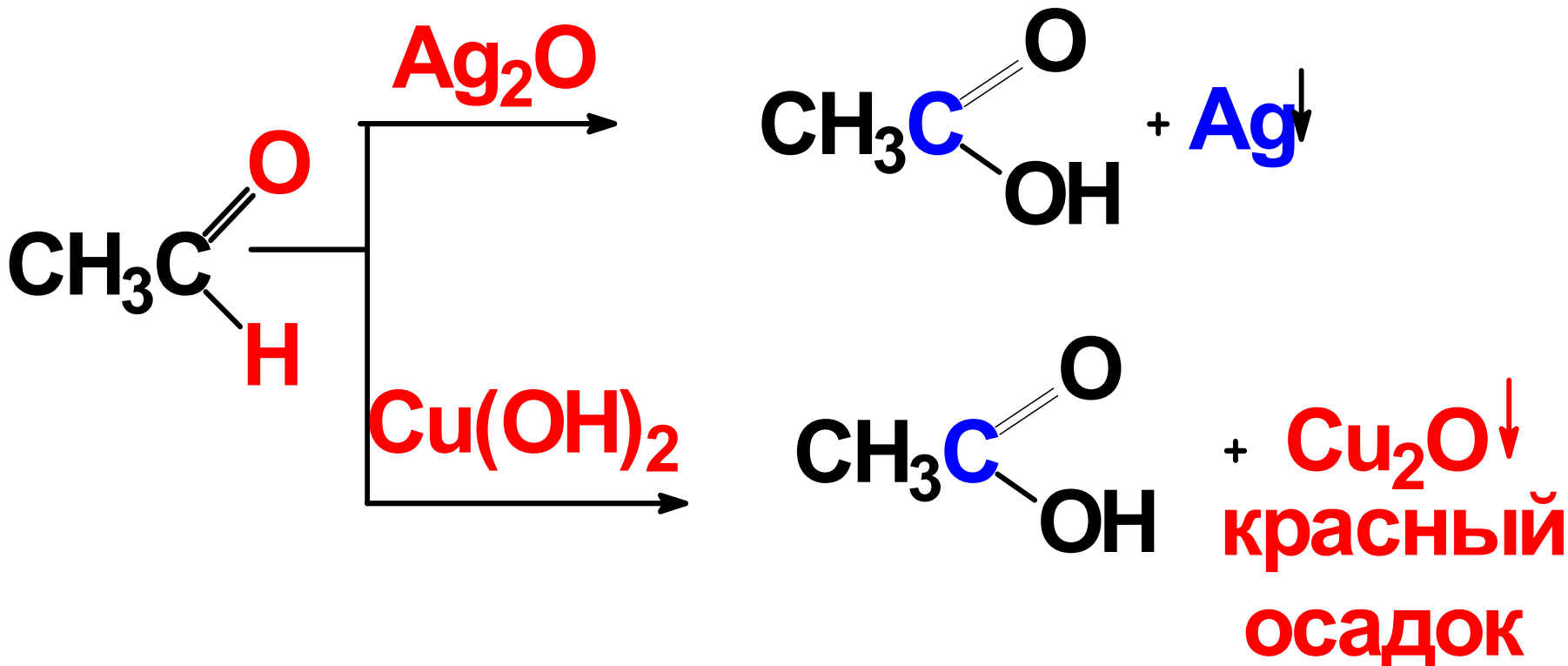
2) Окисление альдегидов.

Альдегиды окисляются легче кетонов.

**Ag₂O- реакция “серебряного”
зеркала;**

**Сu(OH)₂- реакция “медного
зеркала”**

а) Мягкое окисление альдегидов



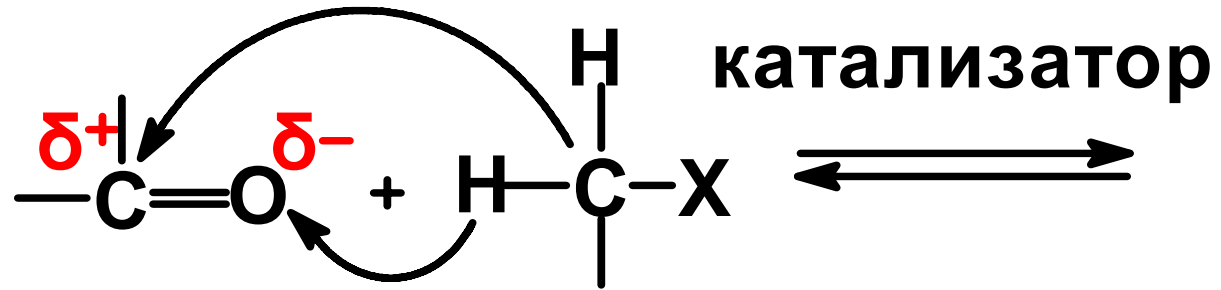


б) Жесткое окисление альдегидов
 KMnO_4 , H_2SO_4 или Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
 CrO_3 - В КИСЛОТЫ.

Кетоны окисляются с трудом и в зависимости от окислителя превращаются в соединения разных классов. Окисление кетонов сопровождается в основном разрывом углеродного скелета.

4. Реакции конденсации.

К этим реакциям относят реакции присоединения или замещения атома кислорода карбонильной группы с образованием новой C-C связи. В реакциях участвуют карбонильные соединения и C-N кислоты, в качестве которых могут выступать и сами карбонильные соединения:

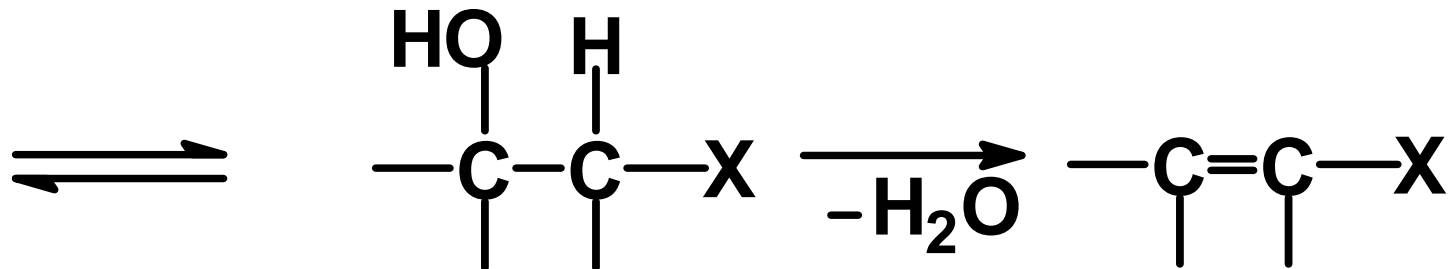


**Карбонильное
соединение**

C-H кислота

**карбонильная
компонента**

**метиленовая
компонента**



аддукт

**продукт
замещения
группы C=O**

Карбонильная компонента:

альдегиды и кетоны жирного
и алифатического ряда.

Метиленовая компонента:

обладающие С-Н
кислотностью альдегиды,
кетоны, сложные эфиры,
ангидриды кислот,
нитросоединения и др.

1) **Альдольная и кротоновая конденсации.**

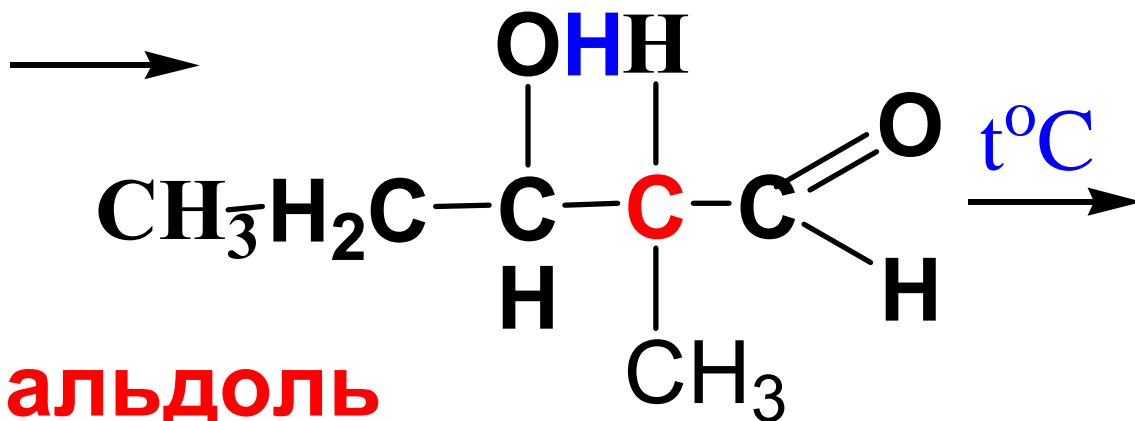
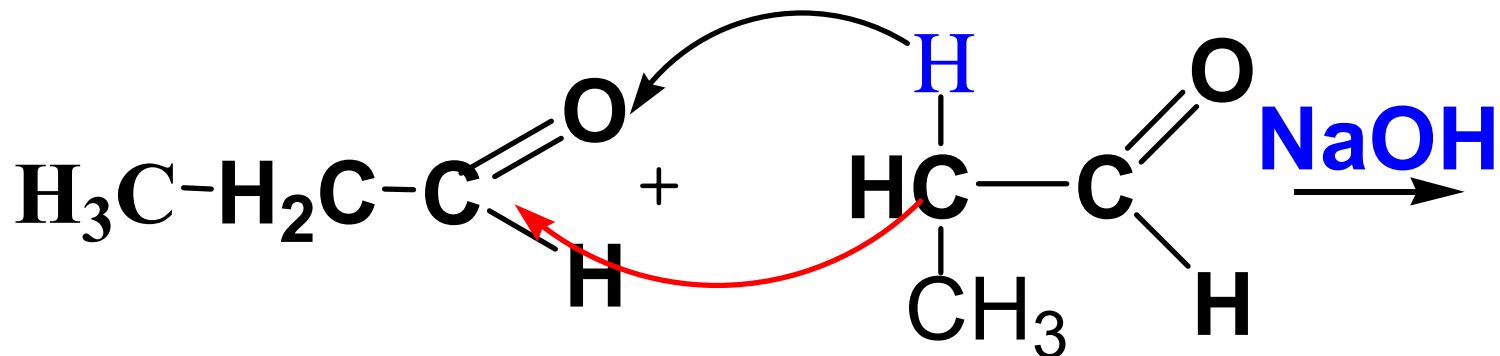
Альдольная конденсация.

Реакция протекает при действии на альдегиды или кетоны разбавленных щелочей. При этом одна молекула альдегида представляет собой **карбонильную компоненту, а другая – **метиленовую**.**

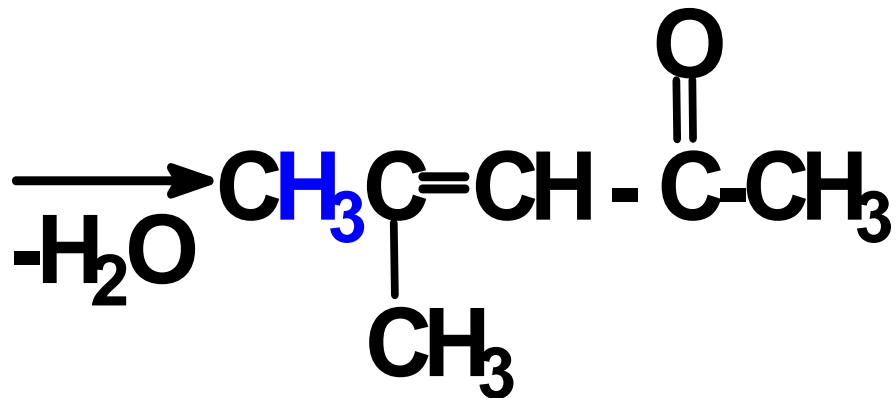
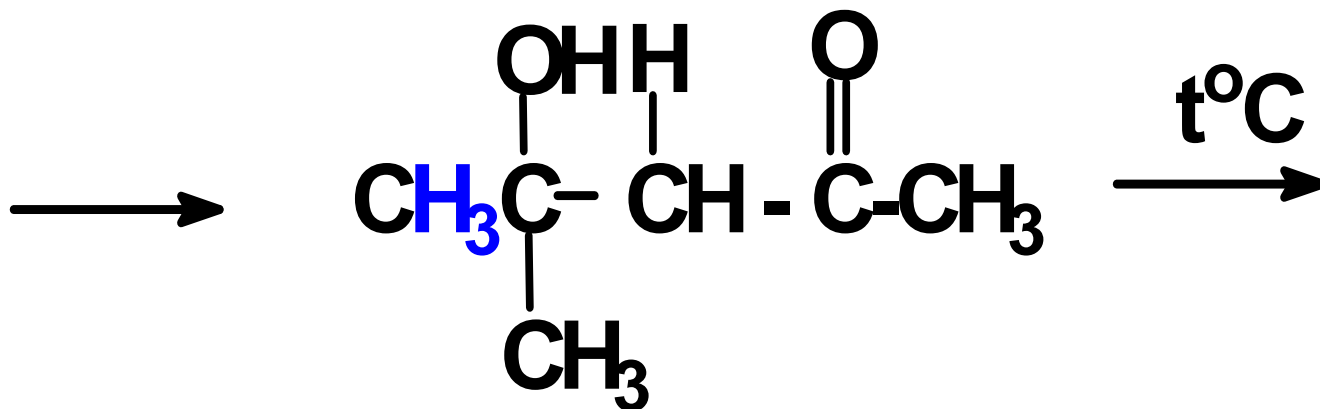
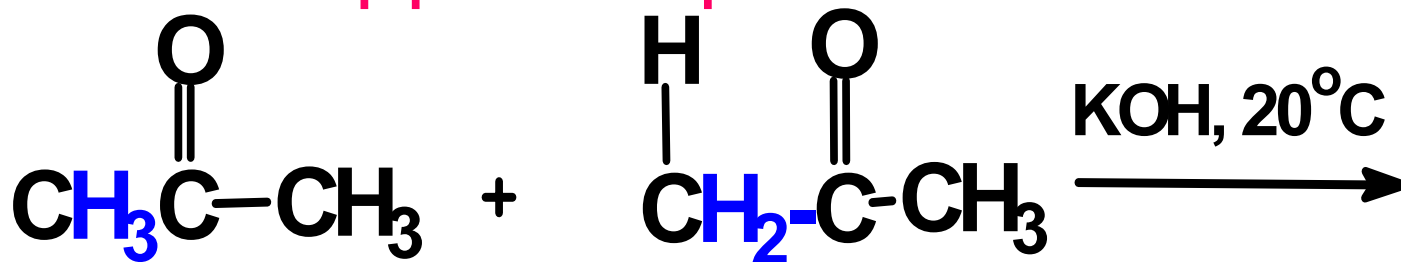
Альдольная конденсация – обратимая реакция, обратный процесс называется альдольным расщеплением

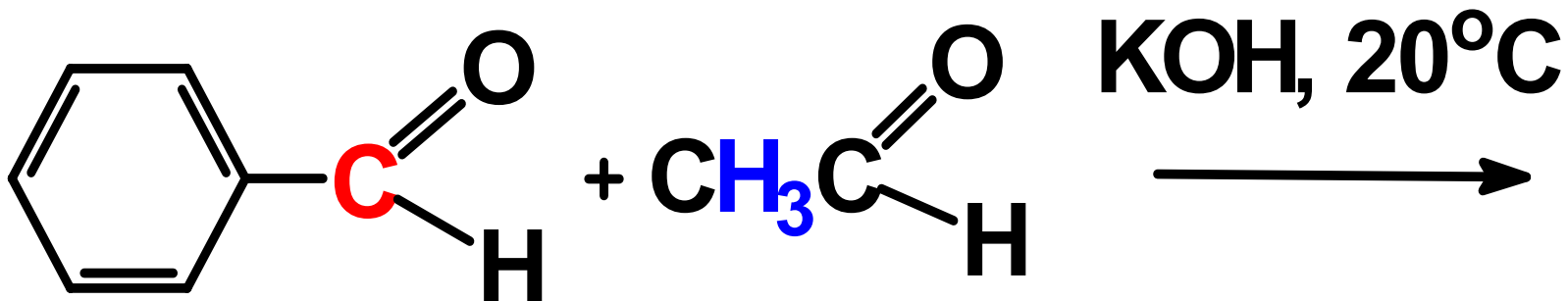
Если альдольная конденсация сопровождается отщеплением воды (это часто происходит при повышенной температуре), то такая реакция называется **критоновой конденсацией**.

Конденсация альдегидов



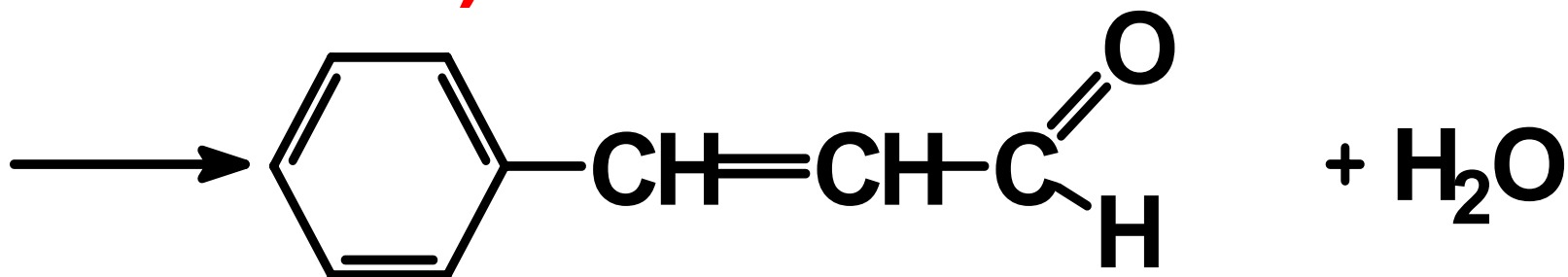
Конденсация кетонов





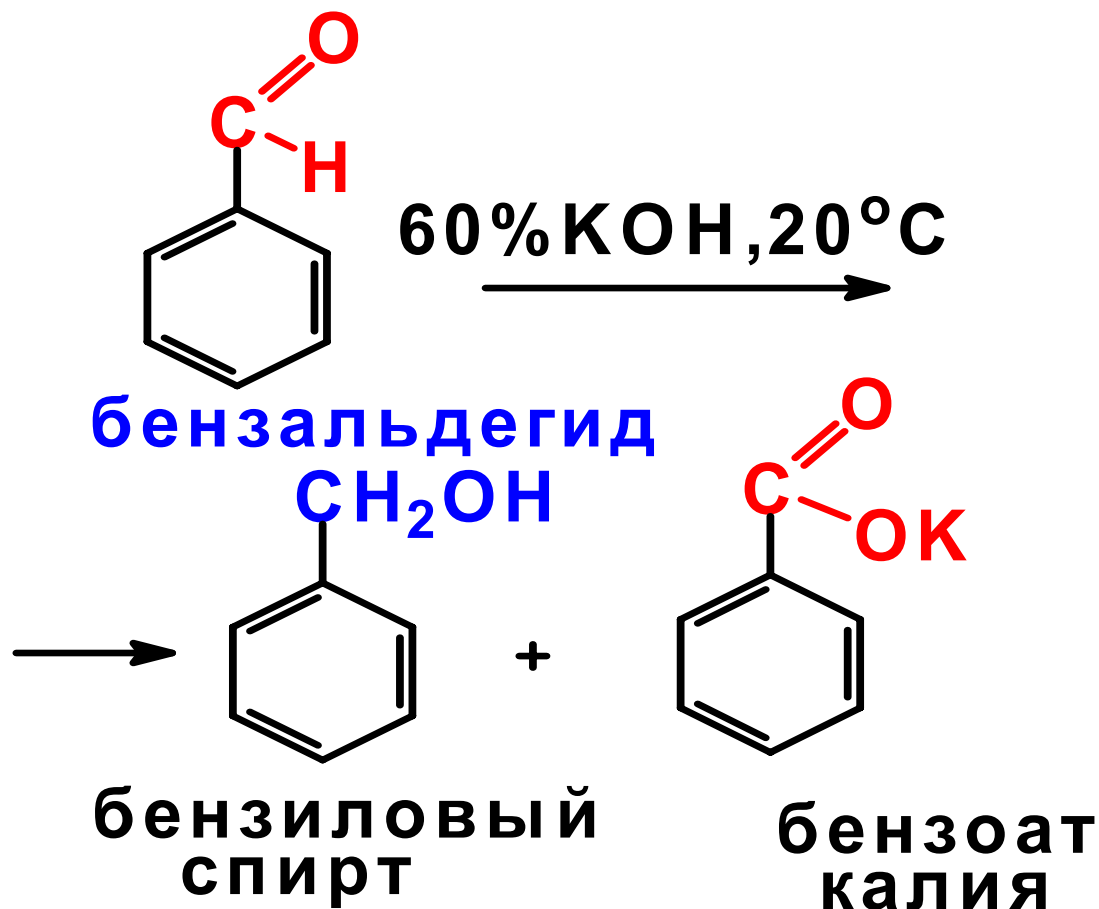
бензальдегид
(карбонильная
компонента)

ацетальдегид
(метиленовая
компонента)



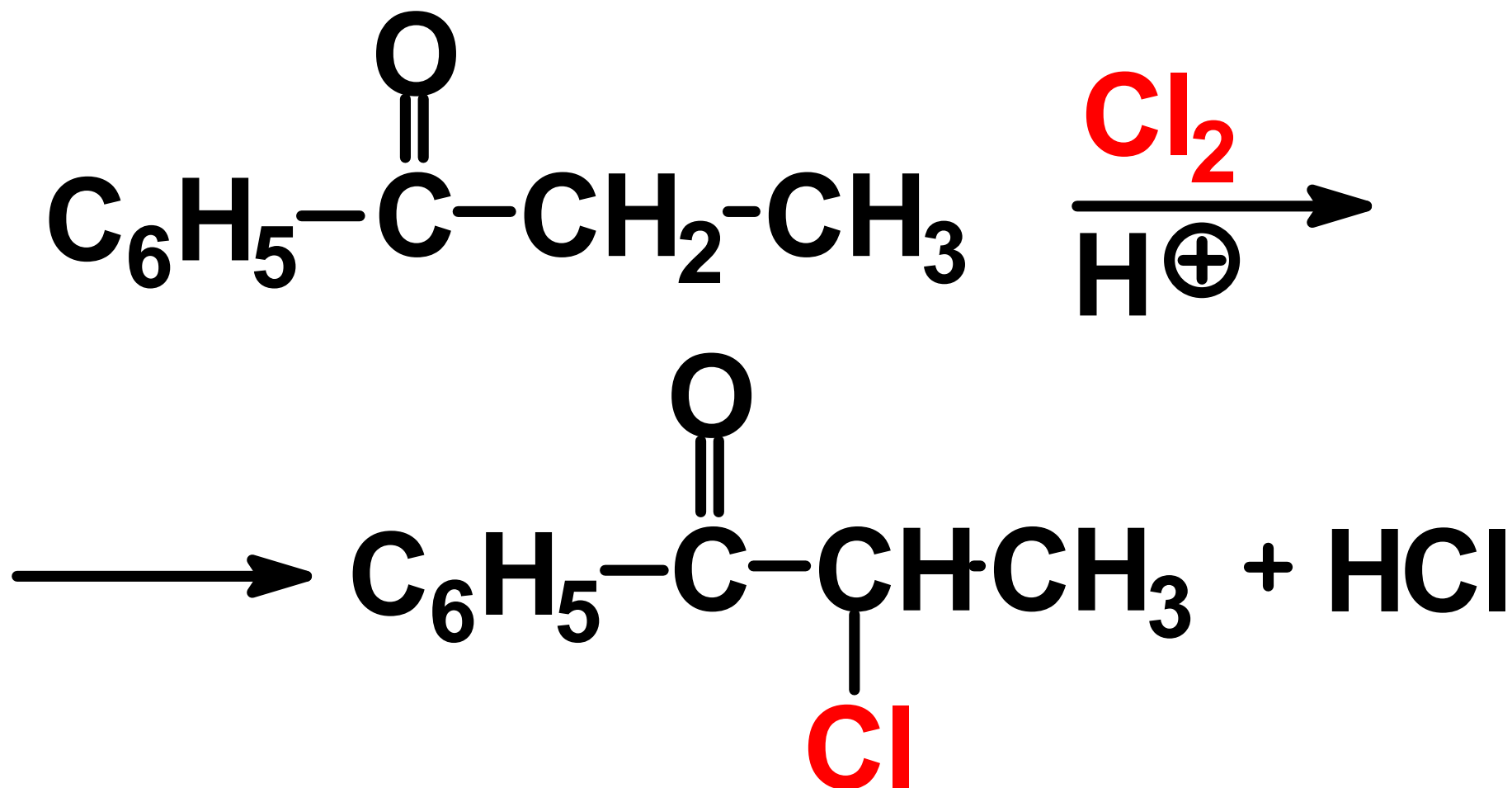
коричный альдегид, 60%

2). Диспропорционирование-самоокисление и самовосстановление - реакция Канниццаро:

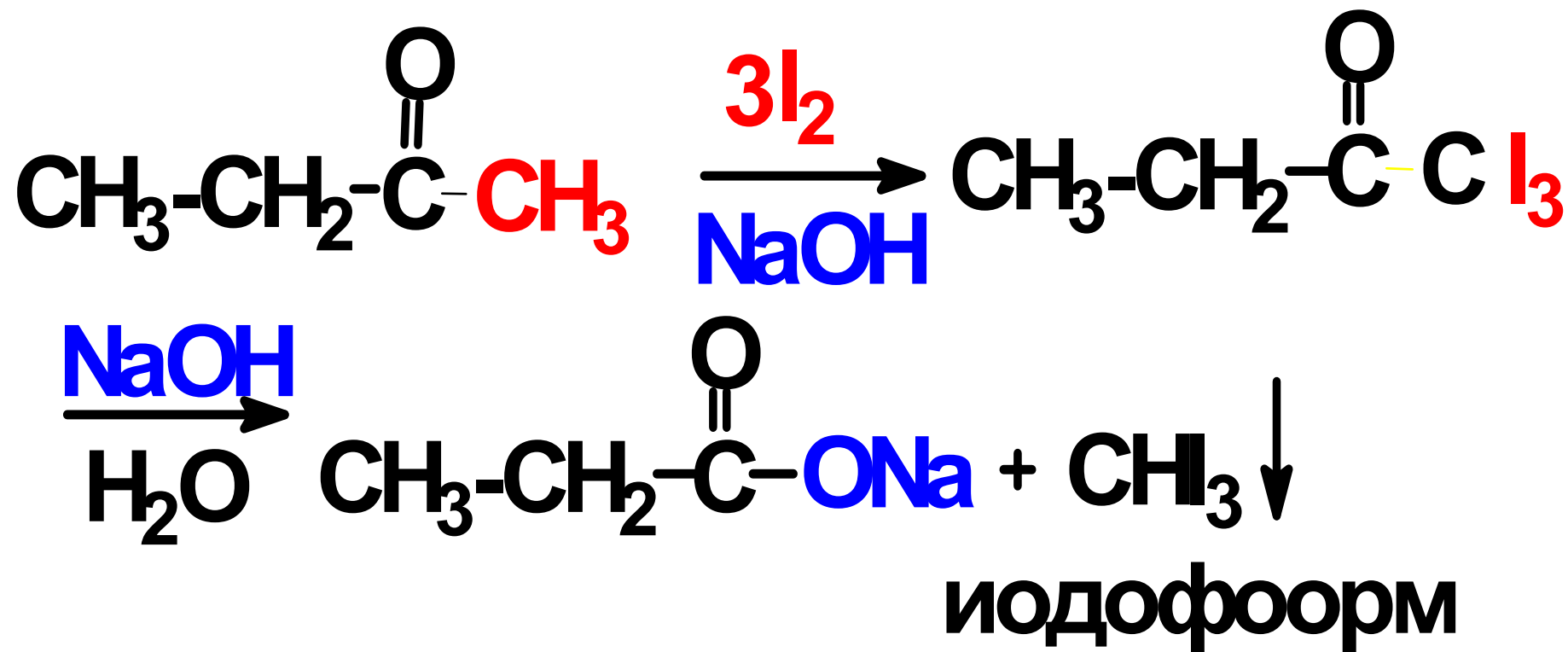


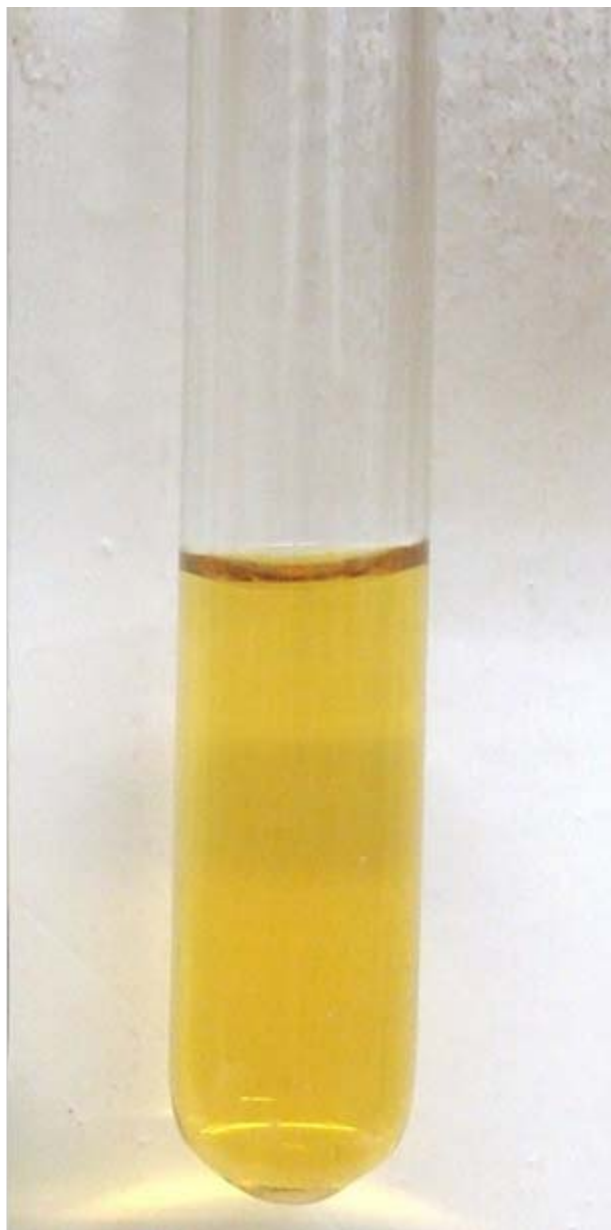
5. Реакции по алифатическому R.

1). Галогенирование в α -положение.

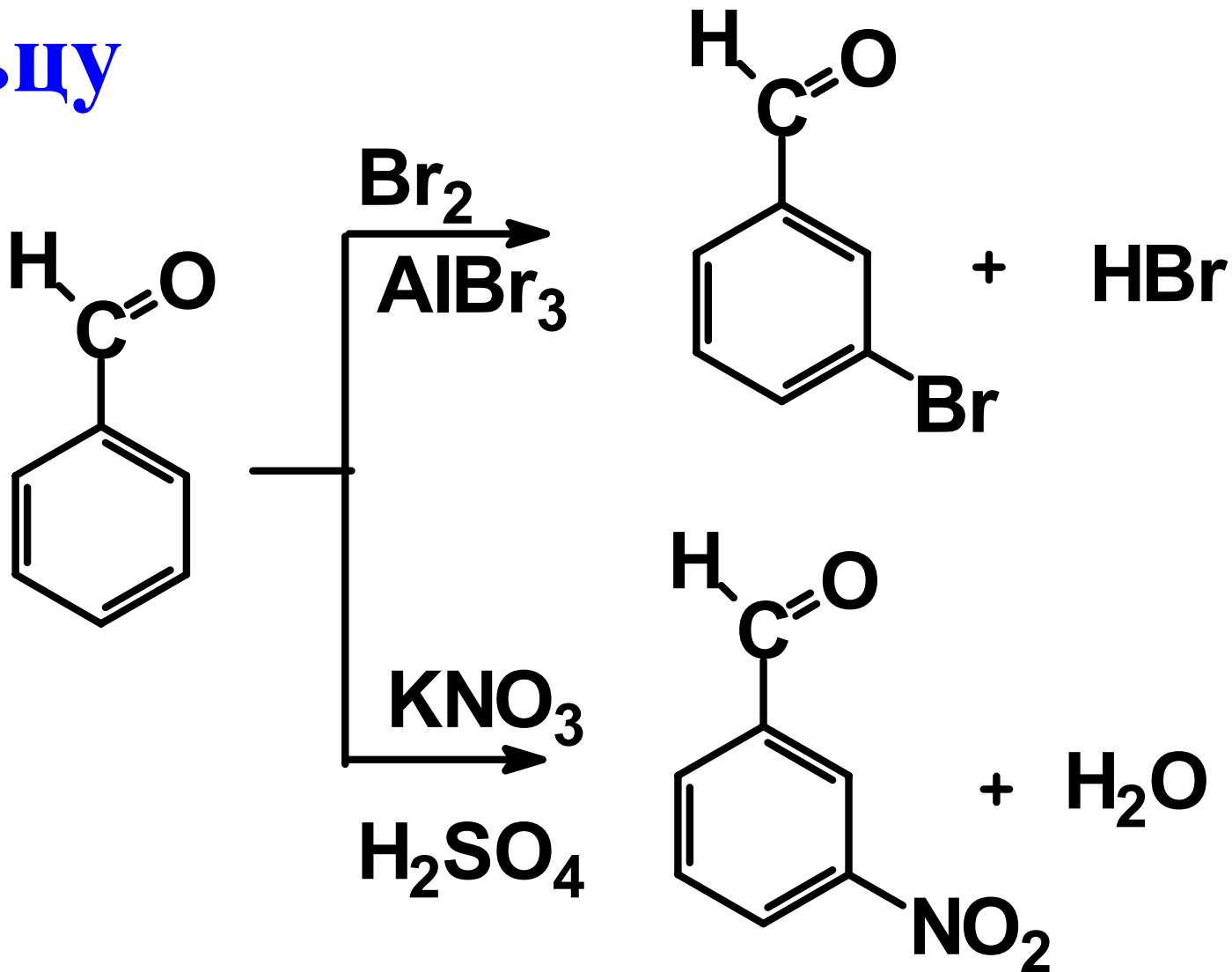


Галоформная реакция:





2) Реакции по ароматическому кольцу



Отдельные представители:

Метаналь- 40% раствор –

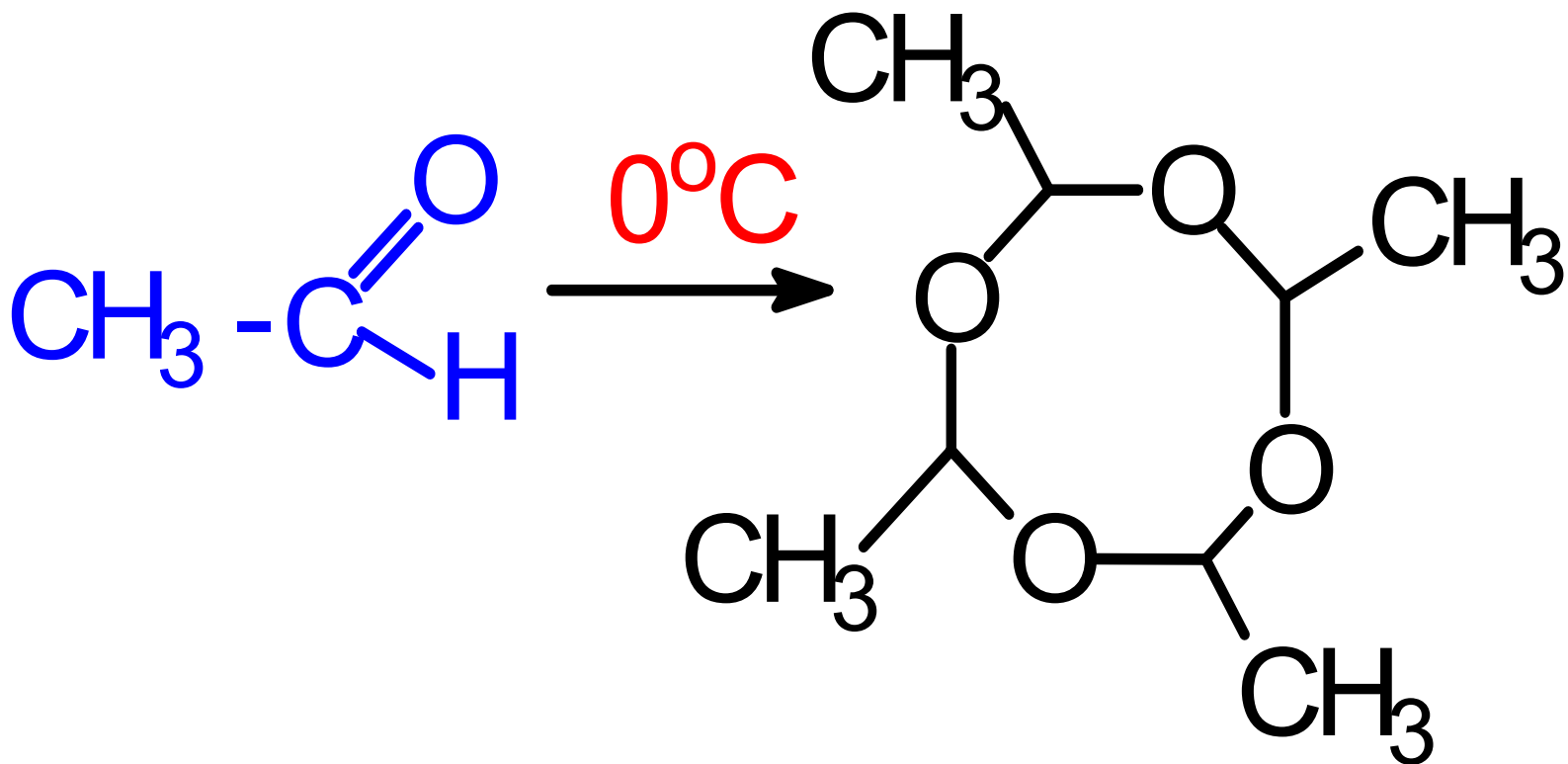
формалин: 1)дезинфицирующее средство,

2) для хранения медицинских препаратов

3) в производстве

фенолформальдегидной смолы

Уксусный альдегид – жидкость с резким запахом, $T_{кип} 21^{\circ}\text{C}$, тетрамер-сухое топливо

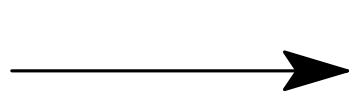
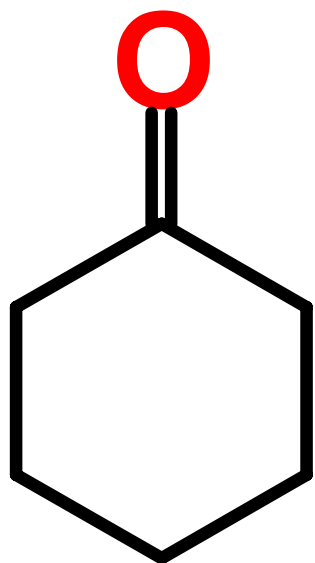


метальдегид

Ацетон –растворитель лаков и красок

Бензальдегид- входит в состав глюкозида амигдалин, содержится в горьком миндале, обладает слезоточивым действием, применяют в синтезе коричной кислоты и альдегида, трифенилметановых красителей

Циклогексанон – применяют в
производстве капролактама и
адипиновой кислоты



адипиновая кислота