Альдегиды и кетоны

I Номенклатура и изомерия

Номенклатура альдегидов

1. Тривиальная (эмпирическая):

$$H-C=O$$
 муравьиный альдегид H $CH_3-C=O$ уксусный альдегид H $CH_3-CH_2-C=O$ пропионовый альдегид H $CH_3-CH_2-C=O$ масляный альдегид H $CH_3-CH_2-CH_2-C=O$ масляный альдегид H $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C=O$ валериановый альдегид H $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C=O$ капроновый альдегид H $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C=O$ капроновый альдегид H

2. Рациональная:

$$H - C = O$$
 формальдегид | H

$$\mathbf{CH_3} - \mathbf{C} = \mathbf{O}$$
 ацетальдегид \mid \mathbf{H}

$${
m CH_3-CH_2-C}={
m O}$$
 метилуксусный альдегид $|$ Н

$$\delta$$
 γ β α $CH_3 - CH - CH_2 - CH - C = O$ α , γ — диметилвалериановый альдегид $\begin{vmatrix} & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$

3. Систематическая (ИЮПАК):

$$CH_3 - CH_2 - C = O$$
 пропаналь $|$ H

Номенклатура кетонов

1. Тривиальная:

$$CH_3-C-CH_3$$
 ацетон \parallel

2. Рациональная:

$$\mathbf{CH_3} - \mathbf{C} - \mathbf{CH_3}$$
 диметилкетон \parallel

$$CH_3 - CH_2 - C - CH_3$$
 метилэтилкетон \parallel

$$CH_3 - CH_2 - C - CH_2 - CH_3$$
 диэтилкетон \parallel

3. Систематическая (ИЮПАК):

II Способы получения

1.Окисление или каталитическое дегидрирование:

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 - CH_2 & [O] & CH_3 - C = O \\
 & | & | & + H_2 \\
OH & H
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|cccc} CH_3-CH_2 & 200^{\circ}C & CH_3-C=O \\ & & & & | & & + H_2 \\ OH & Cu & H & & \end{array}$$

2. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных:

3. Пиролиз карбоновых кислот и их солей:

$$CH_3 - C = O$$

$$O \qquad \longrightarrow \qquad CH_3 - C - CH_3 + CaCO_3$$

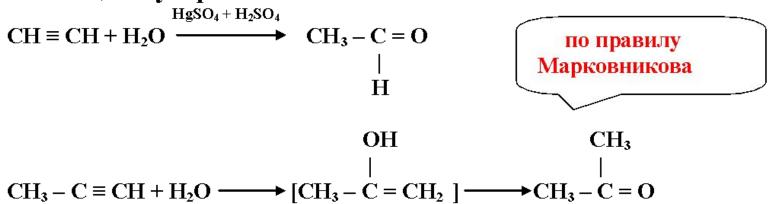
$$CH_3 - C = O$$

$$O \qquad O$$

$$CH_3 - C = O$$

кальциевая соль уксусной кислоты (ацетат кальция)

4. Реакция Кучерова:



5. Реакция оксосинтеза:

$$CH_{3} - CH = CH_{2} + CO + H_{2} \xrightarrow{100^{\circ} - 200^{\circ}C} CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - C = O$$

$$| H$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - C = O$$

$$| H$$

$$CH_{3} - CH - CH_{3}$$

$$| C = O$$

6. реакция Гаттермана – Коха:

$$+ CO + HCl \xrightarrow{AlCl_3} \bigcirc -C = O \\ + HCl$$

Ш Химические свойства

1. Реакции нуклеофильного присоединения:

Механизм реакции

1) реакции с синильной кислотой:

2) реакции с гидросульфитом натрия:

$$O^-$$
 OH O^+ O^- OH O^+ $O^ O^+$ O^+ $O^ O^+$ $O^ O^+$ O^+ $O^ O^+$ O^+ $O^ O^+$ O^+ O^+

 $_{2}$ $_{1}$ | $CH_{3}-CH-SO_{3}Na$ (гидроксисульфонаты) 1- гидроксиэтансульфонат натрия -1

3) реакции со спиртом (только для альдегидов):

$$O^{-}$$
 $CH_{3} - C = O$ + $CH_{3}OH \longrightarrow CH_{3} - CH \longrightarrow CH_{3} - CH - OH$
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}
 OCH_{3}

4) реакции с реактивом Гриньяра:

5) реакции с аммиаком:

реакции с аммиаком у альдегидов и кетонов идут по разному

а) альдегиды

$$CH_3 - C = O + NH_3 \longrightarrow CH_3 - CH \longrightarrow CH_3 - CH \longrightarrow H$$

$$CH_3 - CH \longrightarrow CH_3 - CH \longrightarrow H_2O$$

$$H \longrightarrow NH_3^+ \qquad NH_2$$

$$CH_3 - CH = NH$$

имины, этанальдимин, ацетальдимин

(NH – имино группа)

б) кетоны

4-амино-4-метилпентанон-2

6) реакции с производными аммиака:

$$CH_3-CE-O$$
 + NH_2-NH_2 — $CH_3-CH=N-NH_2$ — $CH_3-CH=N-N=CH-CH_3$ | гидразин этанальгидразон азины (этанальдазин)

этанальфенилгидразон

2. Реакции конденсации:

1)альдольная конденсация:

2)кротоновая конденсация:

OH
$$CH_3-CH-CH_2-C=O \xrightarrow{\begin{subarray}{c} t \\ -H_2O \end{subarray}} CH_3-CH=CH-C=O \\ & | H_2O \end{subarray}$$

$$& | H_3 \end{subarray}$$
 кротоновый альдегид
$$& | Gyteh-2-ajh$$

3) конденсация Канниццаро (только для альдегидов):

В реакцию вступают только те альдегиды, у которых нет атома H в α – положении

$$\begin{array}{ccc} H-C=O & \xrightarrow{NaOH} & H-C=O+CH_3OH \\ & & & | & & | \\ H & & & ONa \end{array}$$

4) конденсация Тищенко (только для альдегидов):

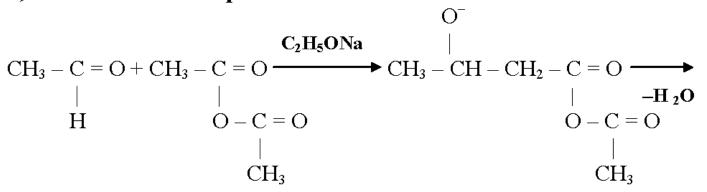
этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)

5) конденсация Кляйзена:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C = O \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} + CH_3 - C = O \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} + C_2H_5ONa \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} - CH - CH_2 - C = O \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} - H_2O \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} CH = CH - C = O \\ | \\ H \end{array}$$

коричный альдегид

6) конденсация Перкина:

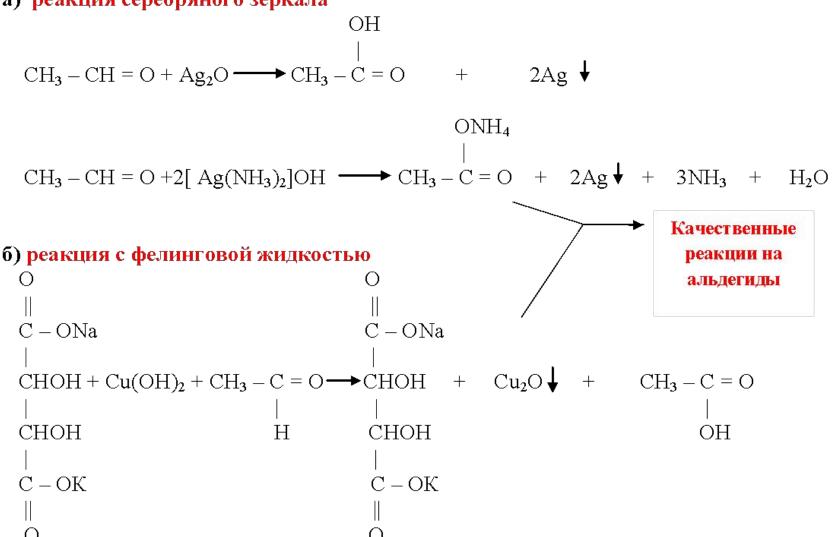


ангидрид уксусной кислоты

3. Реакции окисления:

1) окисление альдегидов

а) реакция серебряного зеркала



соль винной кислоты

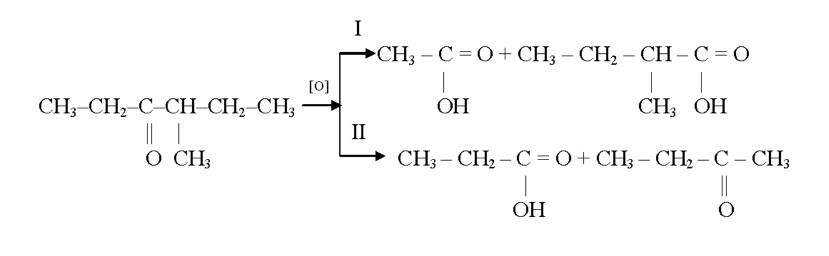
в) реакция сфуксинсернистой кислотой:

2) окисление кетонов:

$$CH_3 - C - CH_3 \xrightarrow{[O]} H - C = O + CH_3 - C = O$$

$$|| \qquad | \qquad |$$

$$O \qquad OH \qquad OH$$



Правило Попова — расщепление происходит в большей степени при наименее гидрогенизированном углеродном атоме

4. Реакции восстановления:

$$CH_{3} - C - CH_{3} \xrightarrow{[H]} CH_{3} - CH - CH_{3}$$

$$|| \qquad \qquad | \qquad \qquad |$$

$$O \qquad \qquad OH$$

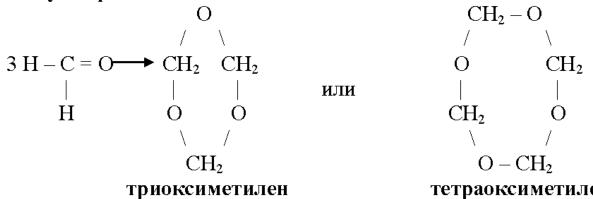
$$CH_{3} - C = O \xrightarrow{[H]} CH_{3} - CH_{2} - OH$$

$$| \qquad \qquad |$$

$$H$$

5. Реакции полимеризации (только для альдегидов):

Могут образоваться циклические соединения



тетраоксиметилен

6. Реакция замещения:

$$CH_3 - CH_2 - C = O + Cl_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } CH_3 - CH - CH + HCl$$

$$H$$

$$\begin{array}{c|c}
C & C1 \\
\parallel & | \\
CH_3 - C + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - CH + POCl_3 \\
\mid & | \\
H & C1
\end{array}$$

$$Cl$$

$$CH_3 - C - CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3 - C - CH_3 + POCl_3$$

$$\parallel$$

$$Cl$$

$$Cl$$