

12

Алдехиди и кетони

- 12.1 Карбонилни соединенија
- 12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони
- 12.3 Синтеза на алдехиди и кетони
- 12.4 Реакции на алдехиди и кетони
- 12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

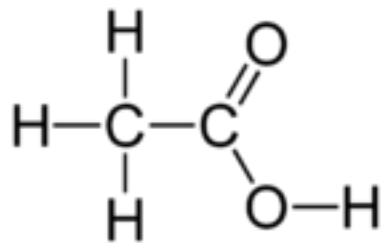
12.1

Карбонилни соединенија

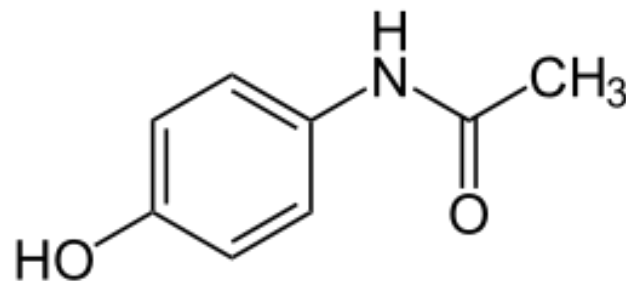
12.1 Карбонилни соединенија

Карбонилни соединенија

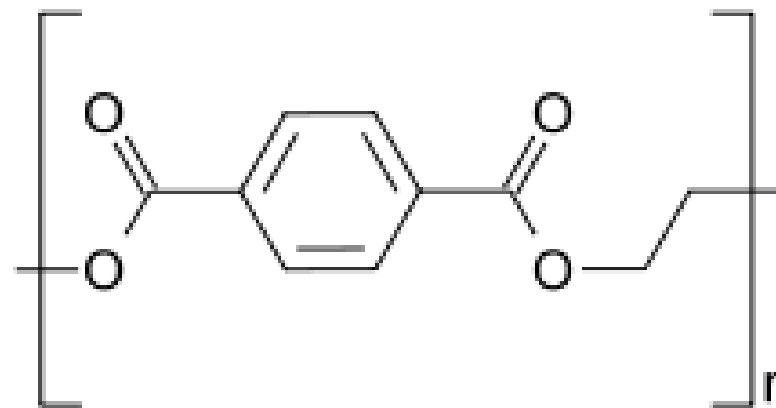
- Карбонилната група (**C=O**) е најважната функционална група во органската хемија.
- Карбонилните соединенија се широко распространети во природата: во составот на биомолекулите, како фармацевтски препарати и синтетски производи од секојдневниот живот.



Оцетна киселина



Ацетаминофен - парацетамол



Полиетилен терефталат - PET

12.1 Карбонилни соединенија

Карбонилни соединенија

- За карбонилните соединенија заедничко е постоењето на ацил остатокот, $R-C=O$, сврзан за C, H, O, X, S или некој друг супституент.

Некои видови карбонилни соединенија

Класа	Општа формула	Класа	Општа формула
кетони	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$	алдехиди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$
карбоксилни киселини	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	ацил хлориди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$
естери	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$	амиди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$

12.1 Карбонилни соединенија

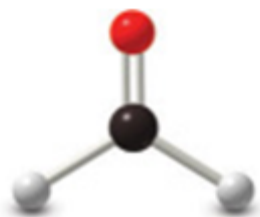
Класификација на карбонилни соединенија

Според видот на хемиските реакции во кои учествуваат:

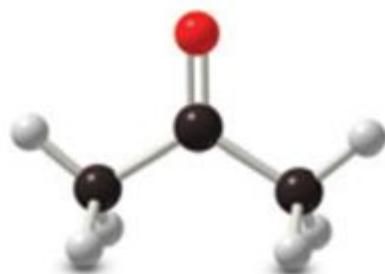
А) реакции на нуклеофилна адиција: **алдехиди и кетони**

- хемиски реагенси, растворувачи, мономери, адхезиви...
- интермедијари на метаболизмот и биосинтезата.

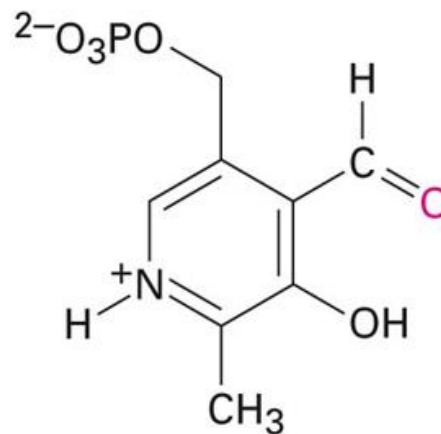
Б) реакции на нуклеофилна ацил супституција: **карбоксилни киселини и нивните деривати**: естери, ацил хлориди, анхидриди и амиди



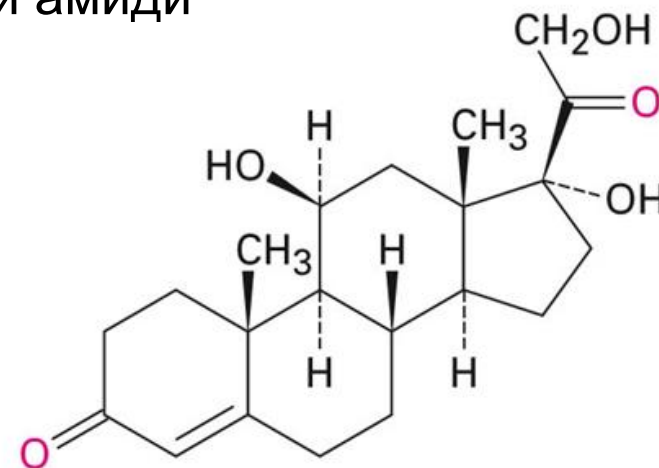
формалдехид
 $[\text{CH}_2=\text{O}]$



ацетон
 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}]$



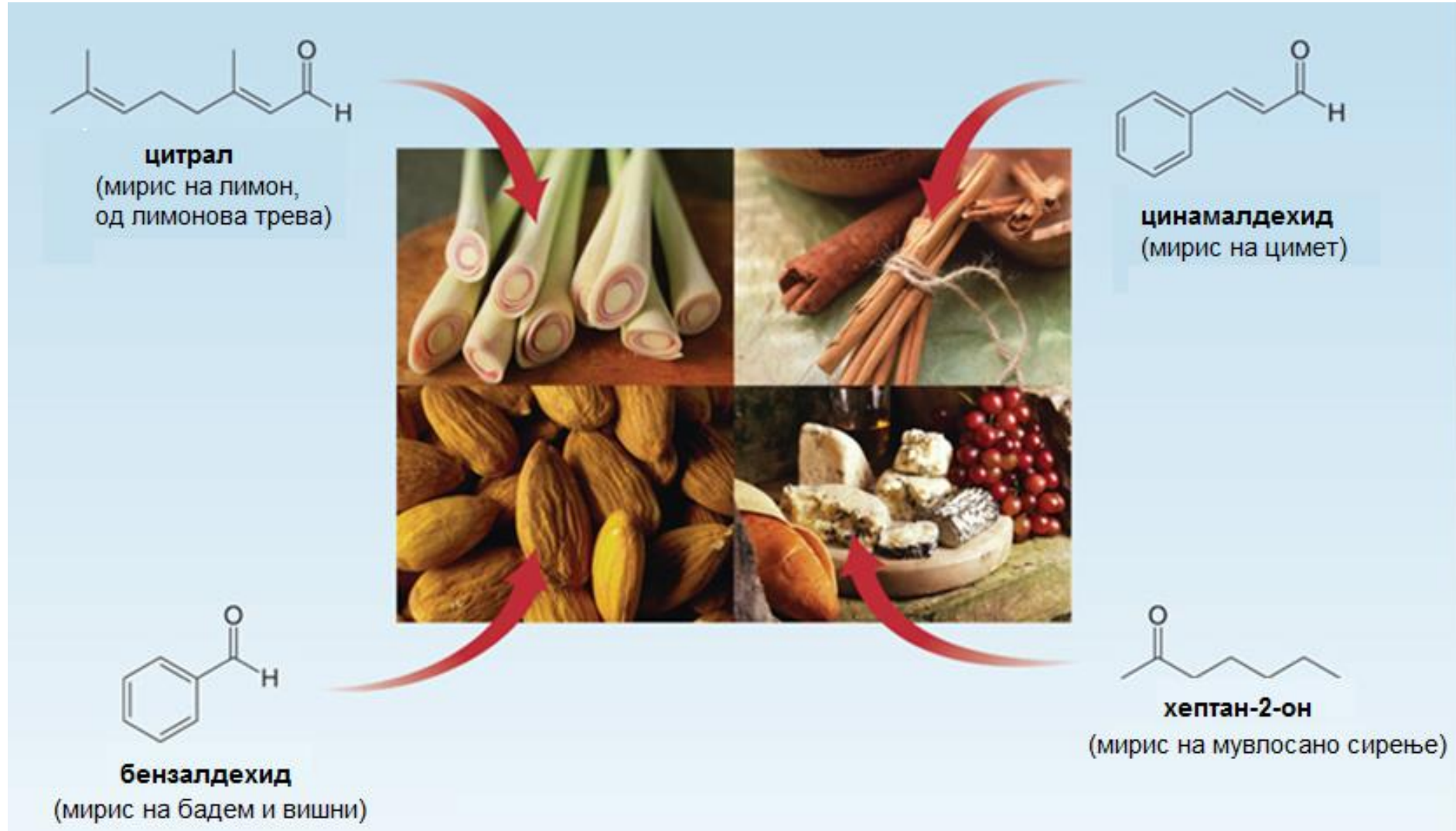
пиридоксал
фосфат



хидрокортизон

12.1 Карбонилни соединенија

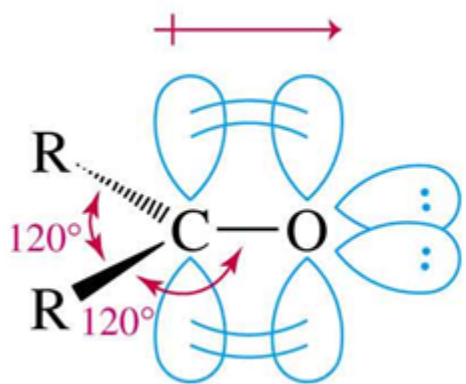
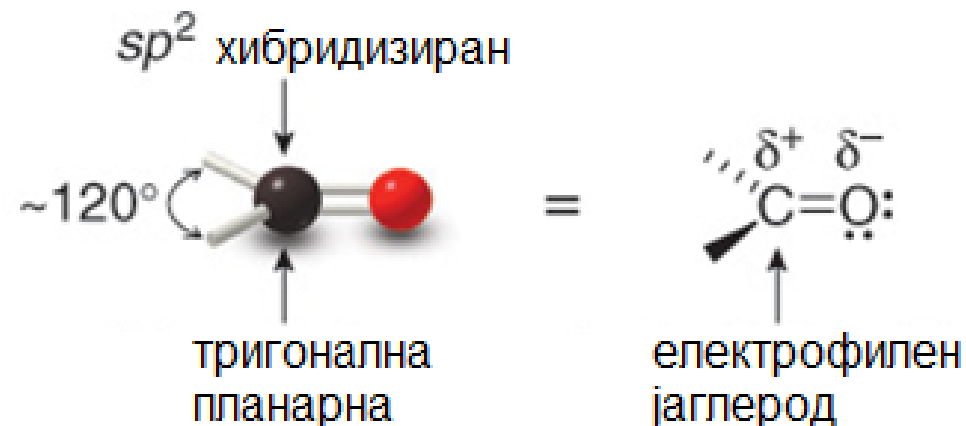
Алдехиди и кетони – носители на арома



12.1 Карбонилни соединенија

Структура на карбонилна група

- Јаглеродниот атом од карбонилната група е sp^2 хибридиран: карбонилната група има тригонална планарна геометрија.
- C=O врската е пократка, посилна и пополарна од C=C врската кај алкените, а карбонилниот јаглерод станува електрофилен.



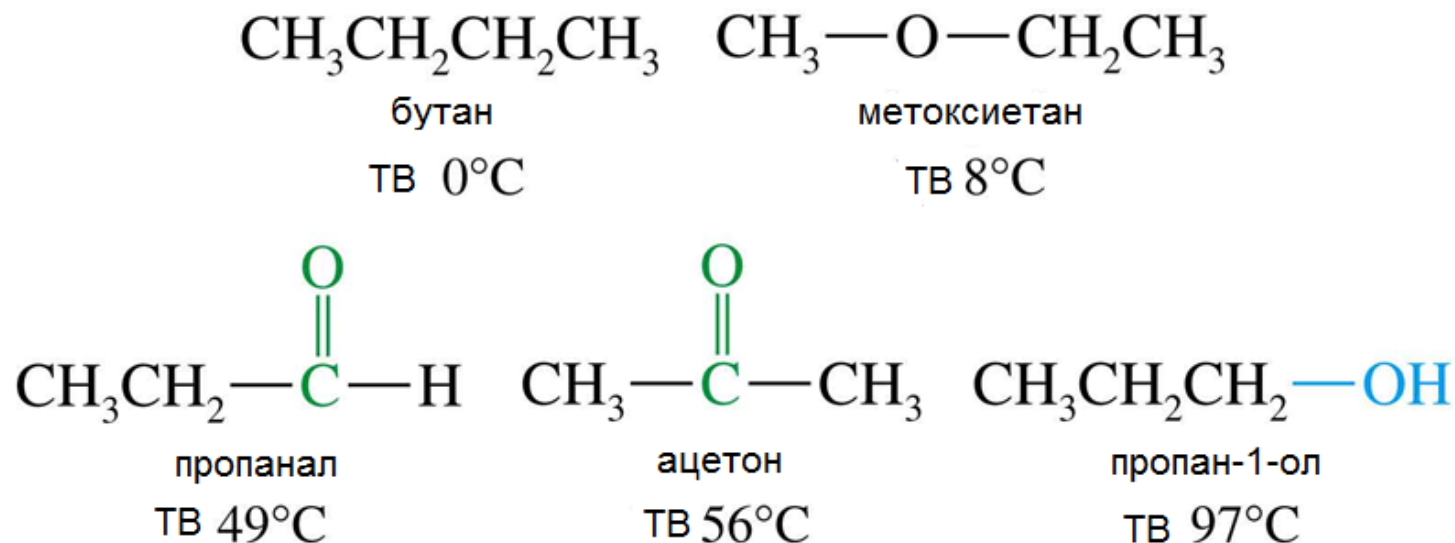
		должина	енергија
кетон	$\text{C}=\text{O}$	1.23 Å	178 kcal/mol (745 kJ/mol)
алкен	$\text{C}=\text{C}$	1.34 Å	146 kcal/mol (611 kJ/mol)

12.1 Карбонилни соединенија

Физички својства на алдехиди и кетони

Температура на вриење и топење

- Кај соединенија со споредливи молекулски маси, ТВ и ТТ го следат вообичаениот тренд – посилни интермолекуларни сили, повисоки ТВ и ТТ.
- Алдехидите и кетоните се пополярни од алканите и етерите, имаат повисоки ТВ и ТТ.
- Не можат да образуваат водородни врски меѓу себе, ТВ се пониски од оние на алкохолите.



12.1 Карбонилни соединенија

Физички својства на алдехиди и кетони

Растворливост

- Слободниот електронски пар од карбонилниот кислород може да учествува во образување на водородна врска со соединенија со —OH и —NH група.
- Претставуваат добри растворувачи за алкохолите и амините.
- RCHO и RCOR со помалку од 5 C атоми се растворливи во вода, поради способноста за образување на водородни врски со H_2O .
- Ацетонот и ацеталдехидот се мешаат со вода.
- RCHO и RCOR со повеќе од 5 C атоми се нерастворливи во вода, поради уделот на неполярната алкил група која е нерастворлива во вода.

12.2

Номенклатура на алдехиди и кетони

12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони

Супститутивни имиња на алдехиди

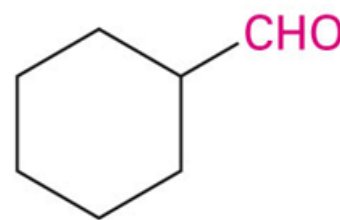
- За основна се избира низата што содржи **–CHO** група.
- Нумерирањето почнува од карбонилниот C-атом.
- На основниот јаглеродород му се додава наставката **–ал**.
- Ако алдехидната група **–CHO** е поврзана за прстен се користи суфиксот **–карбалдехид**.
- Алдехидната група има предимство пред двојните и тројните врски. Наставката **–ал** се пишува после наставките **–ен** и **–ин**. (енал, инал)



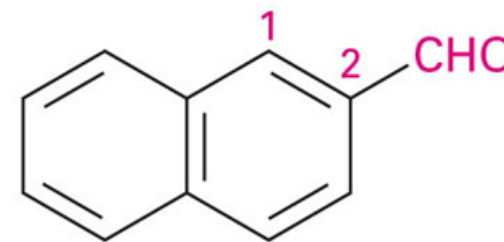
етан**ал**
(ацеталдехид)



пропан**ал**
(пропионалдехид)



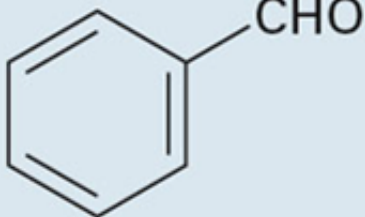
циклохексанкарбалдехид



нафтален-2-карбалдехид

12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони

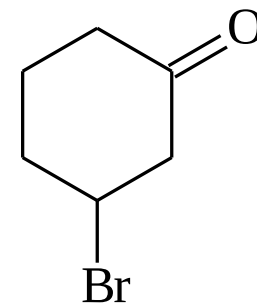
Некои едноставни алдехиди

Формула	Тривијално име	Системско име
HCHO	Формалдехид	Метанал
CH_3CHO	Ацеталдехид	Етанал
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$	Акролеин	Пропенал
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	Кротоналдехид	Бут-2-енал
	Бензалдехид	Бензенкарбалдехид

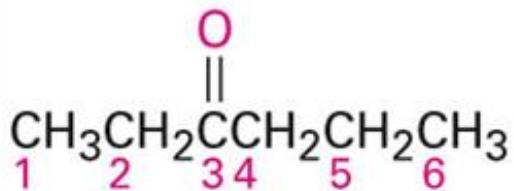
12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони

Супститутивни имиња на кетони

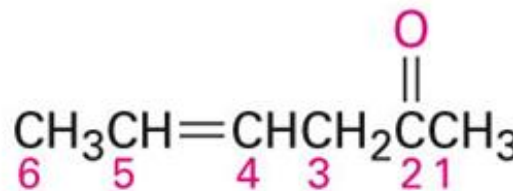
- За основа се избира најдолгата низа што го содржи карбонилниот С-атом.
- Нумерирањето започнува од крајот на низата, така што карбонилниот С-атом да добие понизок локант.
- На името на основниот јаглеродород се додава суфиксот **–он**.
- Локантот се пишува непосредно пред суфиксот **–он**.
- Цикличните кетони се именуваат како циклоалканони.
- Нумерирањето секогаш започнува од карбонилниот С-атом.
- Останатите атоми во прстенот се нумерираат така што супституентот да добие најмал локант.



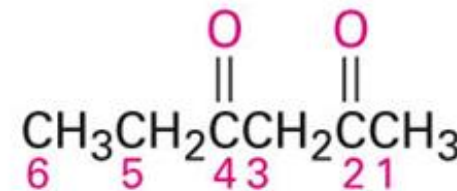
3-бромциклохексанон



хексан-3-он



хекс-4-ен-2-он

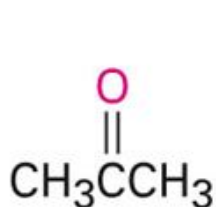
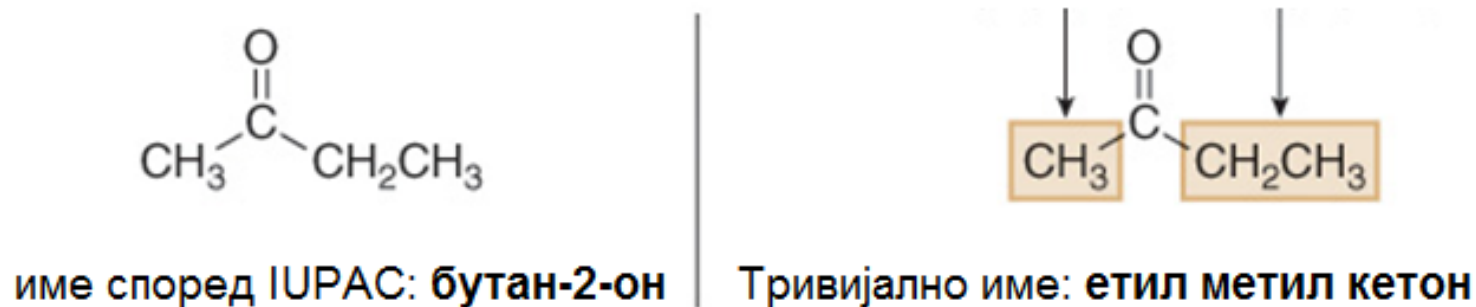


хексан-2,4-дион

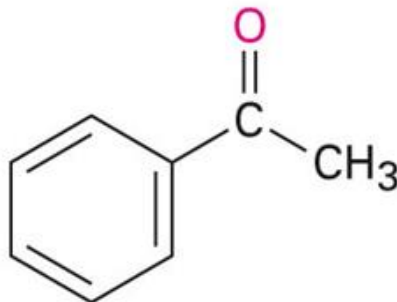
12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони

Адитивни и тривијални имиња на кетони

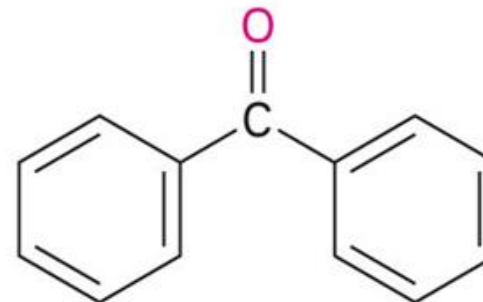
- Тривијалните имиња на кетоните се образуваат со именување на алкил супституентите по азбучен редослед и додавање на зборот “кетон”.
- Општо прифатени се несистемските имиња за некои кетони, како:



Ацетон



Ацетофенон

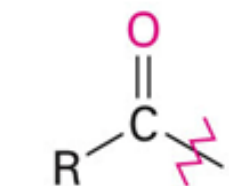


Бензофенон

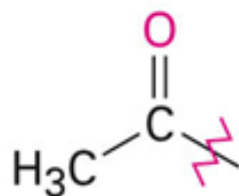
12.2 Номенклатура на алдехиди и кетони

Кетони и алдехиди како супституенти

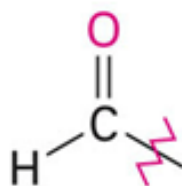
- Групата $R-C=O$ се именува како **ацил група**.
- Суфиксот е **-ил**, а за основа се зема името на карбоксилната киселина.
- Во присуство на групи со поголем ранг, карбонилната група се именува како супституент, со **оксо-**.



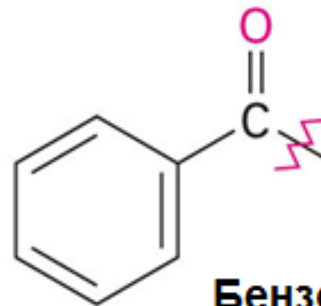
Ацил група



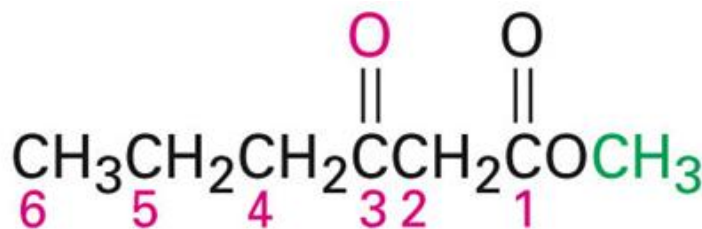
Ацетил



Формил



Бензоил



метил 3-оксохексаноат

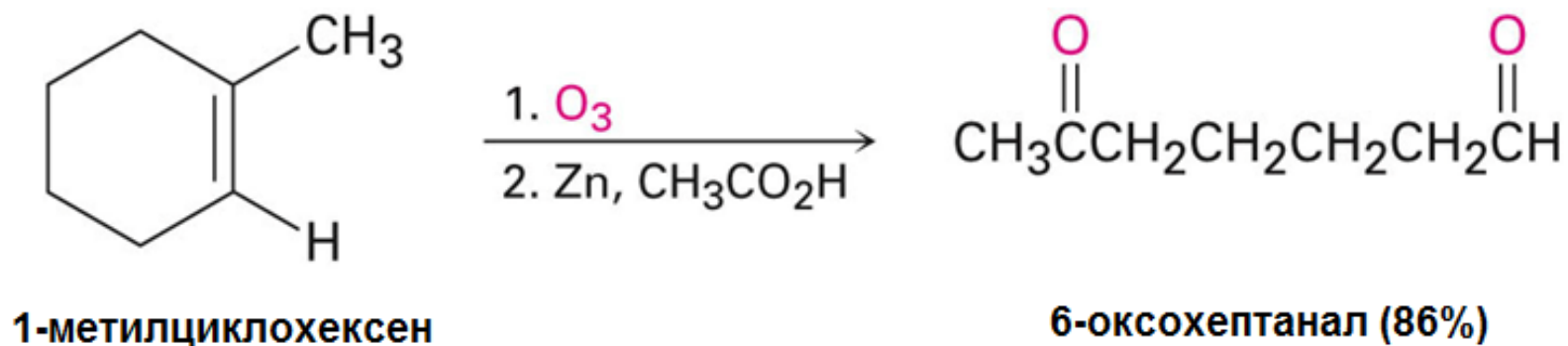
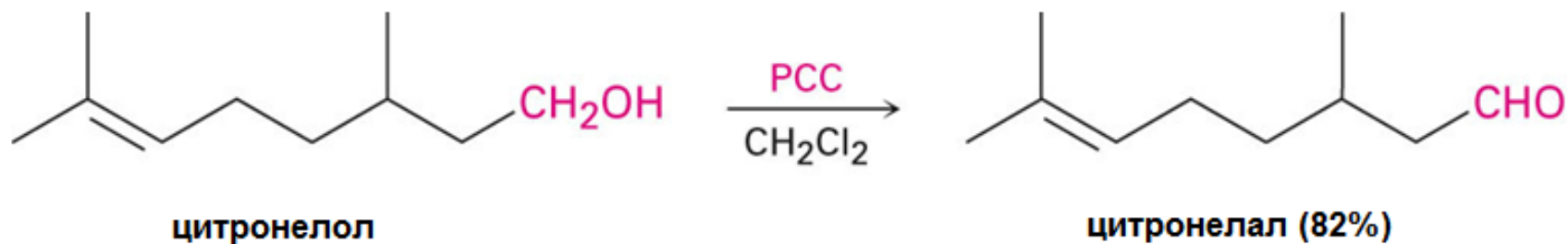
12.3

**Синтеза на алдехиди и
кетони**

12.3 Синтеза на алдехиди и кетони

Синтеза на алдехиди

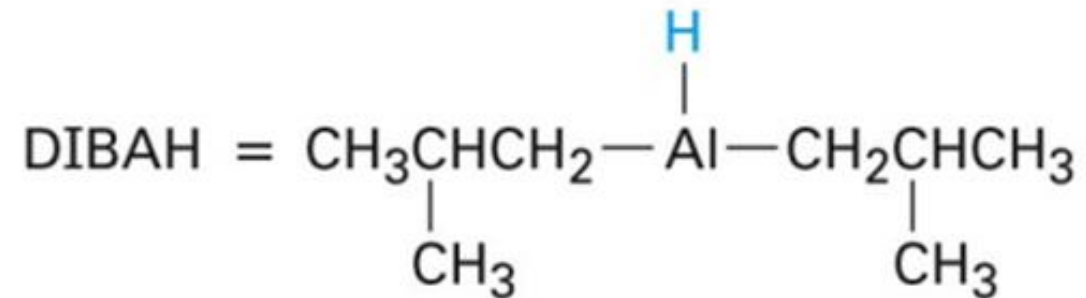
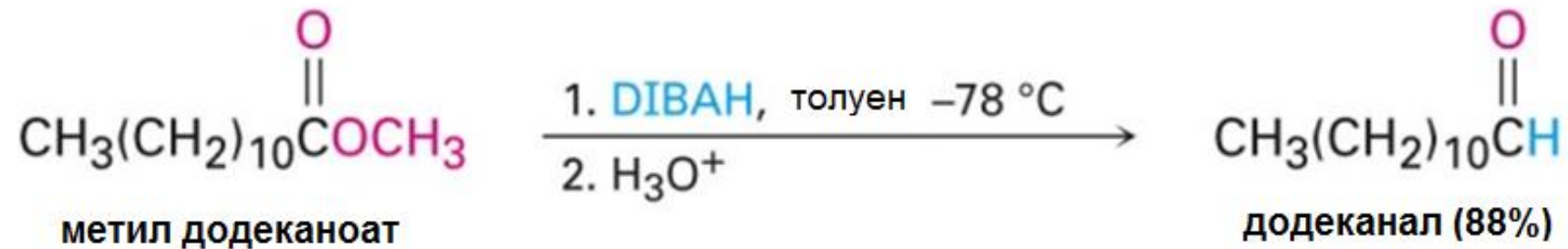
- Оксидација на примарни алкохоли со пиридиниум хлорохромат (pyridinium chlorochromate = **PCC**).
- Озонолиза на алкени со винилен водород.



12.3 Синтеза на алдехиди и кетони

Синтеза на алдехиди

- Редукција на естери со DIBAH (диизобутилалуминиум хидрид)



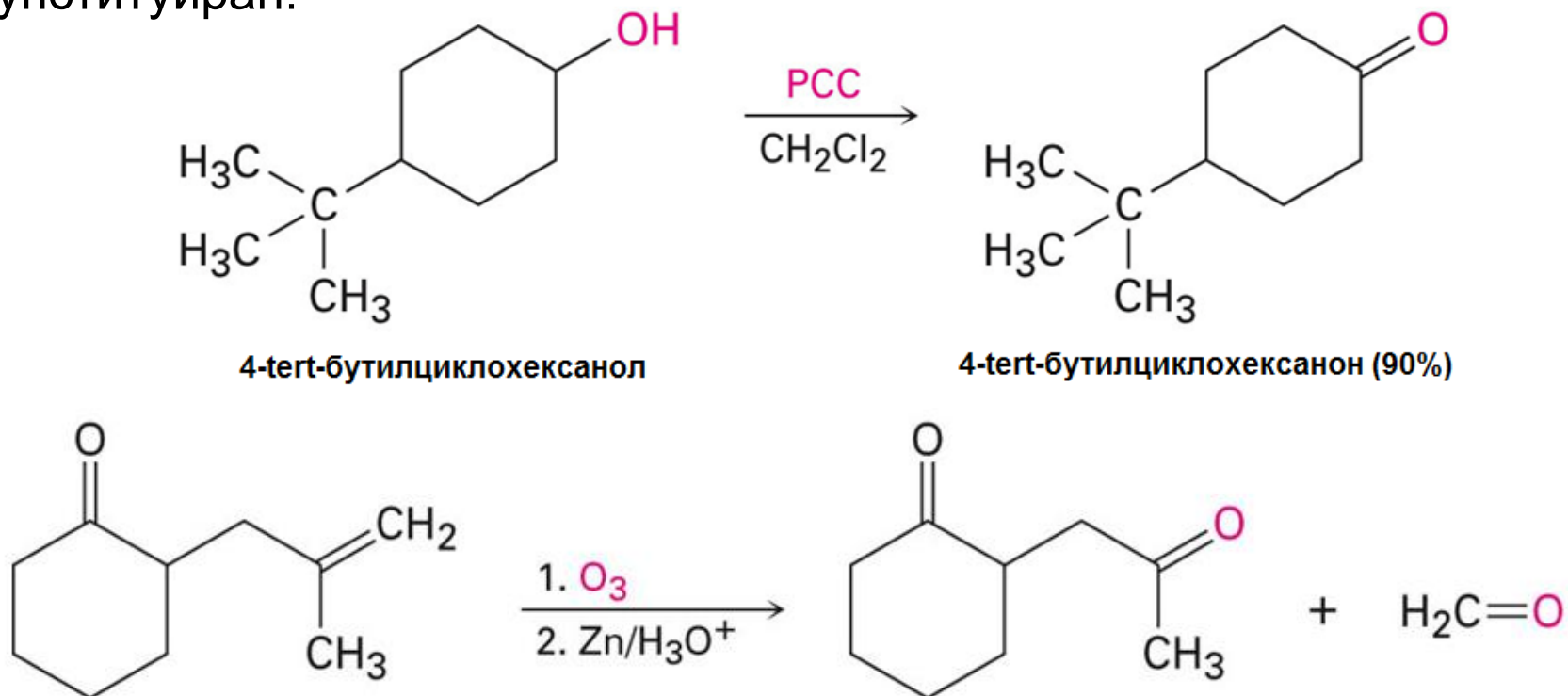
12.3 Синтеза на алдехиди и кетони

Синтеза на кетони

- Оксидација на секундарни алкохоли

- Оксидациски средства: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , CrO_3 ...

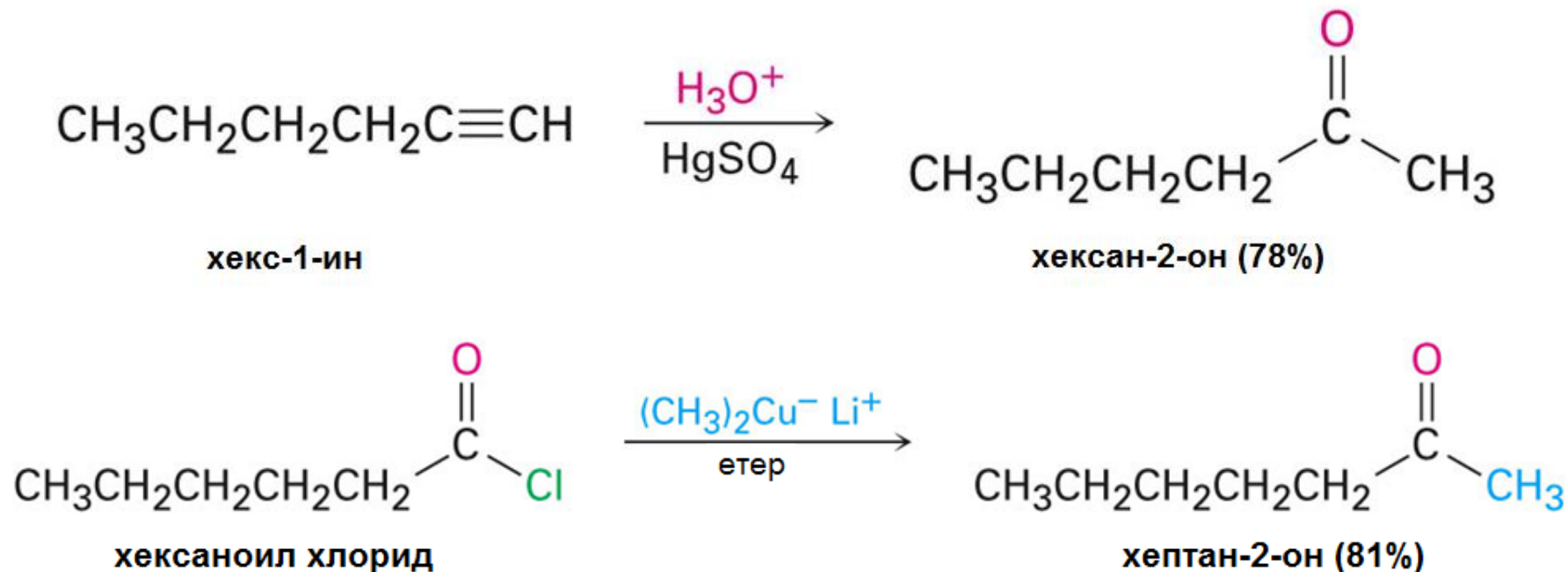
- Озонолиза на алкени, кога еден од незаситените јаглеродни атоми е дисупституиран:



12.3 Синтеза на алдехиди и кетони

Синтеза на кетони

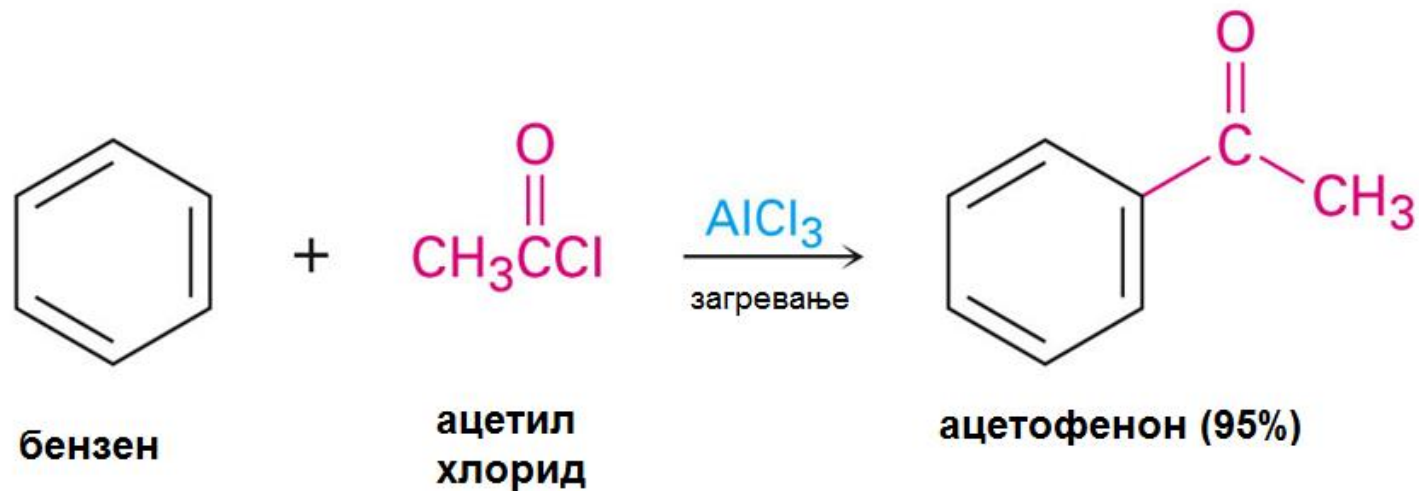
- Оксимеркурирање на терминални алкини (адисија на вода на тројна врска во присуство на Hg_2^+).
- Gilman-ова реакција на ацил хлориди.



12.3 Синтеза на алдехиди и кетони

Синтеза на кетони

- **Friedel-Crafts**-ово ацилирање на ароматични соединенија со ацил хлорид, во присуство на AlCl_3 како катализатор:



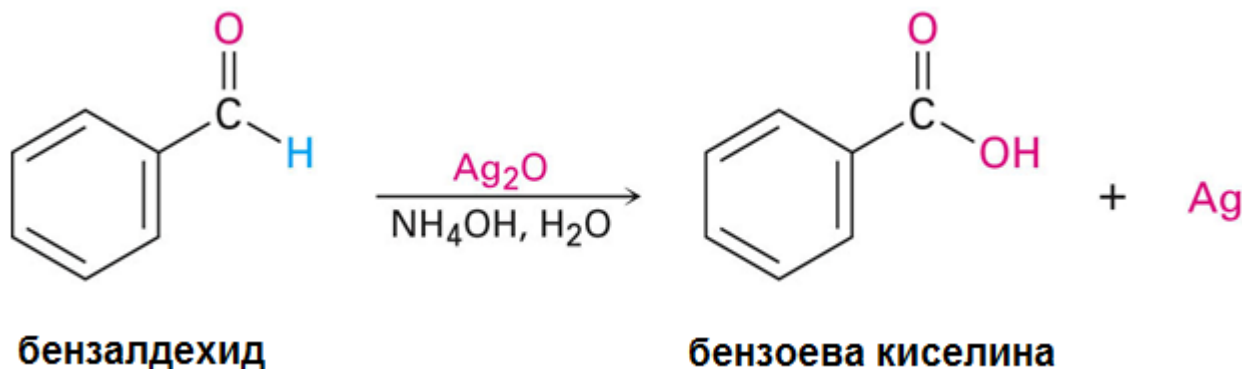
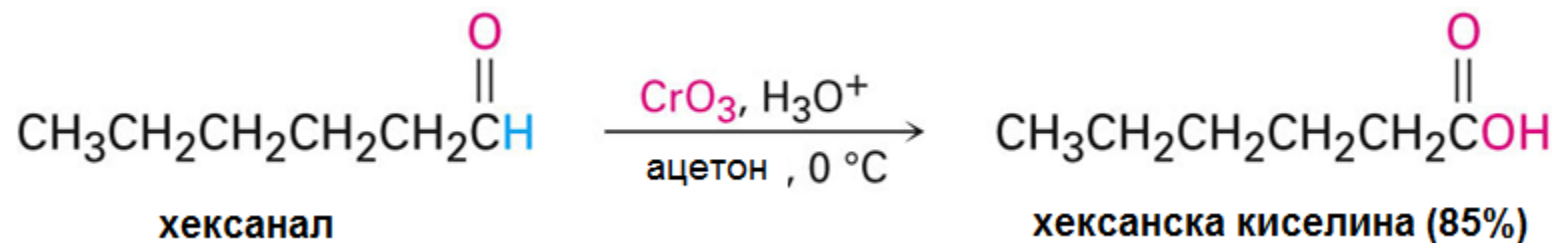
12.4

**Реакции на алдехиди и
кетони**

12.4 Реакции на алдехиди и кетони

Оксидација на алдехиди

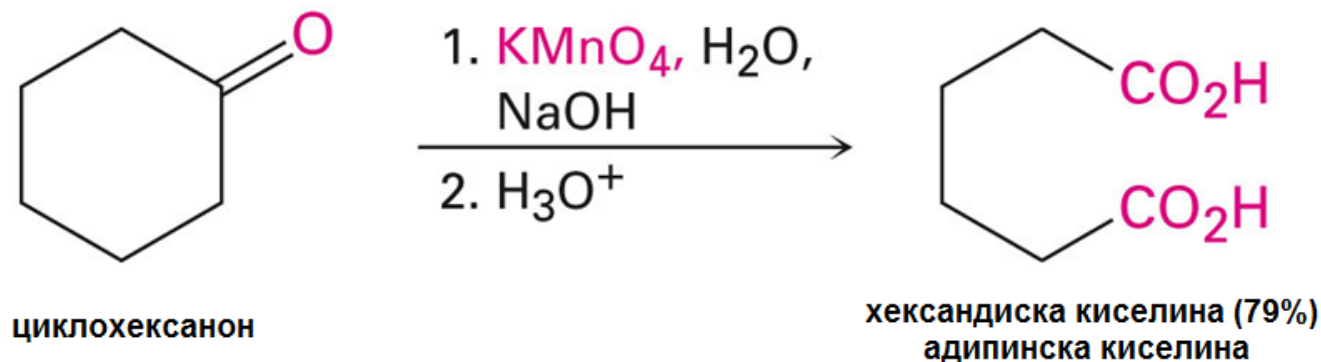
- Карактеристична реакција за алдехиди.
- Оксидација до карбоксилни киселини
 - Во кисела средина со CrO_3
 - Во базна средина со Толенсов реагенс (Ag_2O)



12.4 Реакции на алдехиди и кетони

Оксидација на кетони

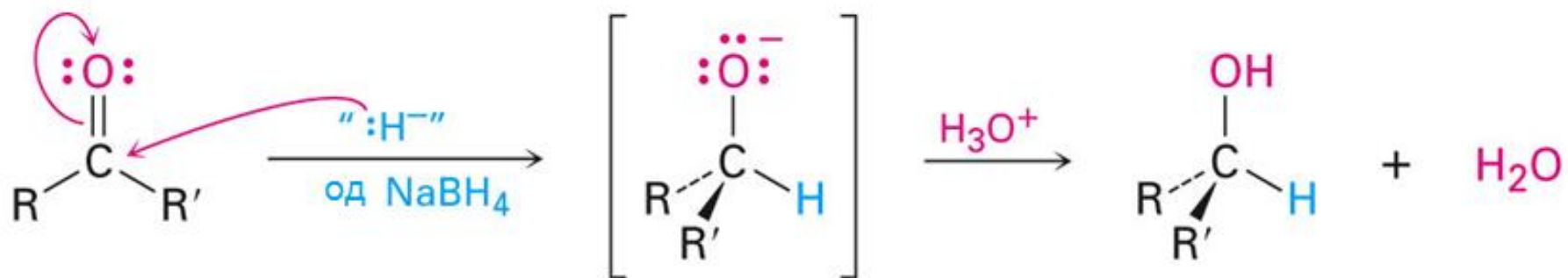
- Оксидацијата се одвива тешко, во енергични услови.
- Применлива е кај симетрични кетони.
- Реакцијата се одвива во врел алкален раствор на KMnO_4 .
- Продуктот е карбоксилна киселина, добиена со споро раскинување на C-C врска соседна на C=O.



12.4 Реакции на алдехиди и кетони

Редукција на алдехиди и кетони

- Реакција на адисија на хидрид јон на карбонилниот C-атом.
- Доаѓа до конверзија на C=O во CH-OH.
- Најчести редукциски средства се **LiAlH₄** и **NaBH₄**.
- Адисијата на хидрид јон е проследена со протонирање, со што се добива **алкохол**.



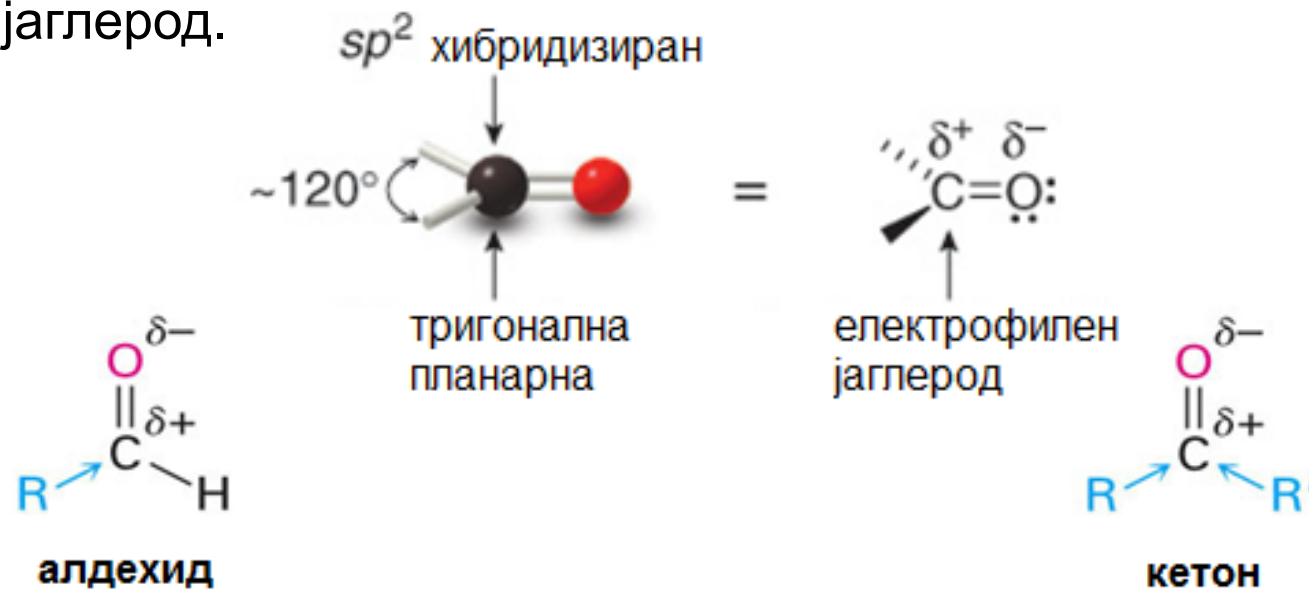
12.5

**Нуклеофилна адиција на
карбонилна група**

12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Електрофилен карактер на карбонилниот С атом

- Поради електронегативниот кислород, C=O врската е поларна, а карбонилниот С-атом со помала електронска густина се однесува како електрофил.
- Карбонилната група кај алдехидите е пополаризирана од онаа кај кетоните.
- Кетоните имаат дополнителна алкил група, која индуктивно го стабилизира карбонилниот јаглерод.



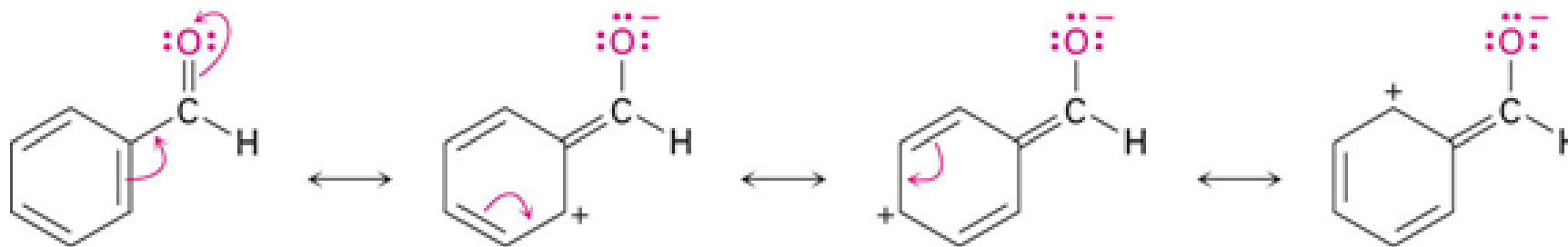
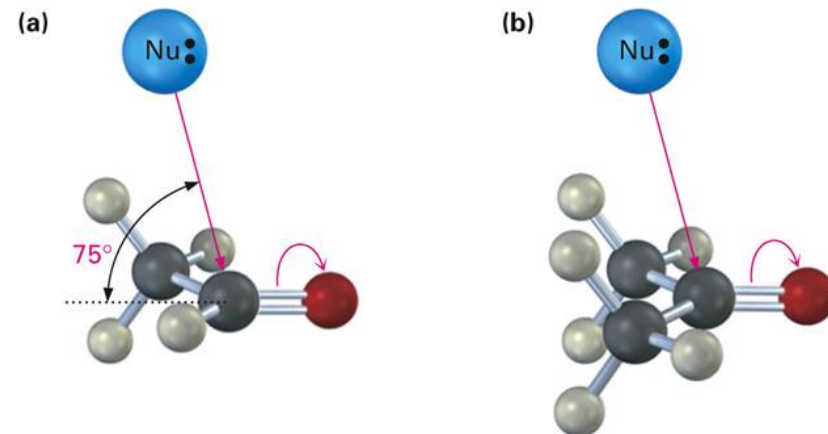
(помала стабилизација на δ^+ , пореактивен)

(поголема стабилизација на δ^+ , помалку реактивен)

12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Релативна реактивност на алдехиди и кетони при реакции на нуклеофилна адиција

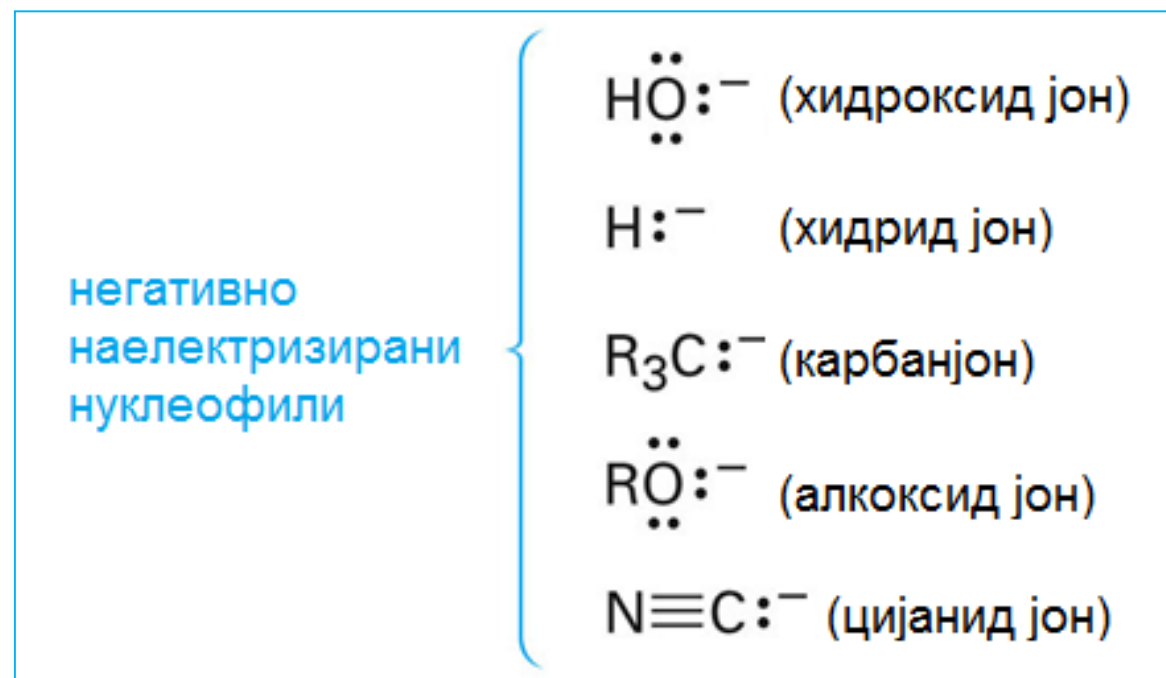
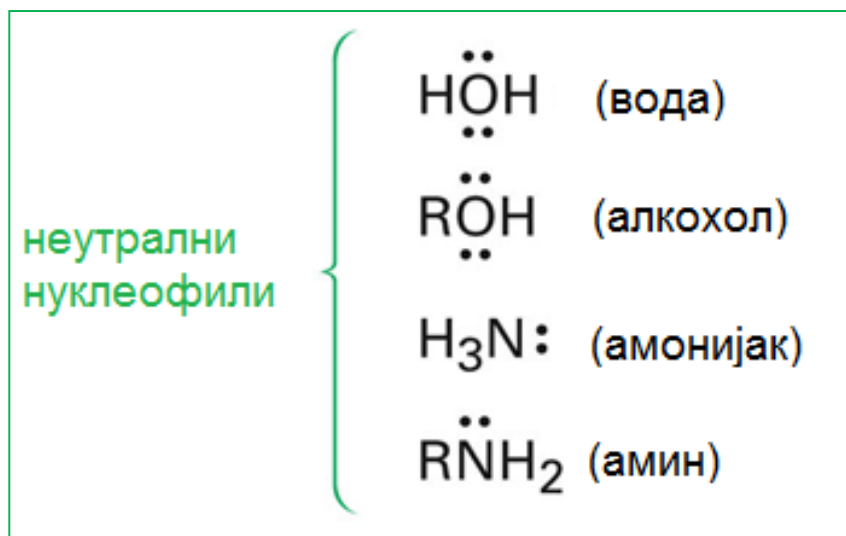
- Алдехидите (a) се пореактивоспособни од кетоните (b) при реакциите на нуклеофилна адиција.
 - Причина: Стерните пречки кај алдехидите во нивната преодна состојба се помали.
- Ароматичните алдехиди се помалку реактивни од алифатичните.
 - Причина: Електрон-донорниот резонантен ефект на ароматичниот прстен го намалува електрофилниот карактер на карбонилната група.



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Нуклеофили

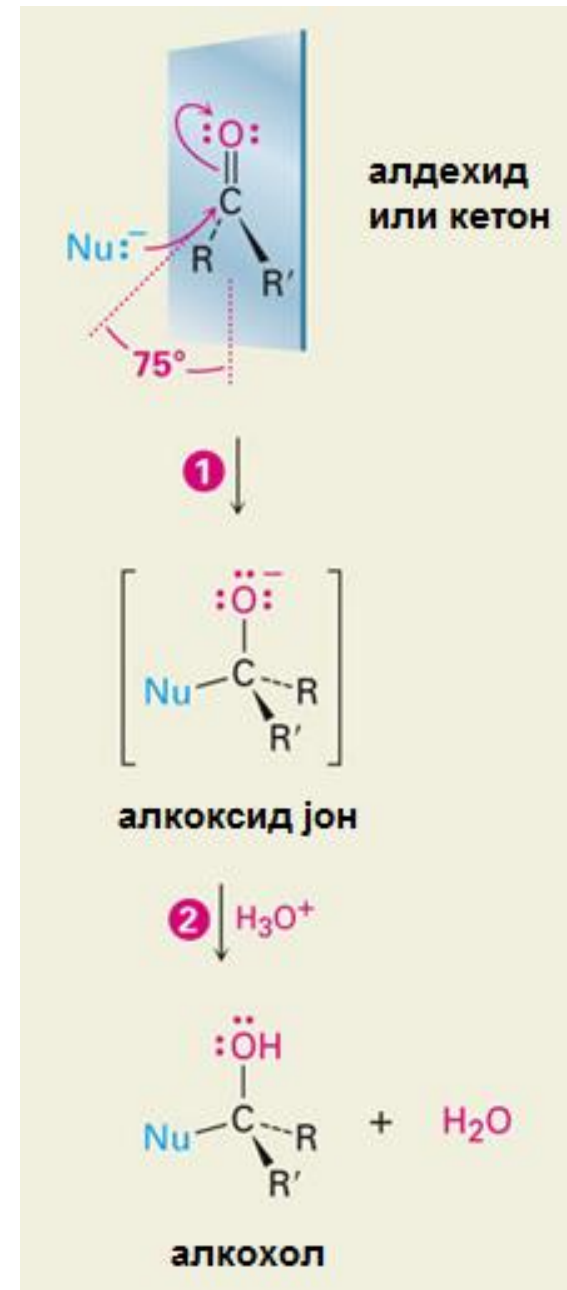
- Нуклеофилите се неутрални (:Nu) или негативно наелектризирани (:Nu-) честички.



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

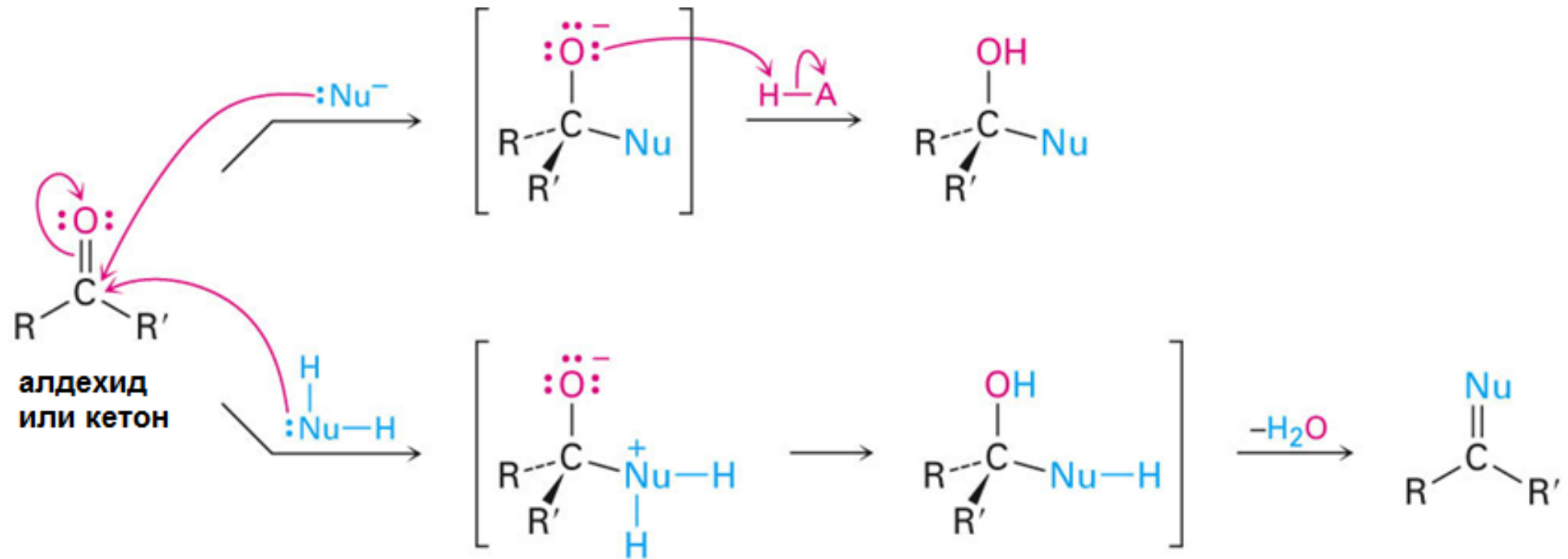
Нуклеофилна адиција

- Нуклеофилот Nu^- приоѓа кон рамнината на карбонилната група под агол од 75° .
- Како интермедијар се формира тетраедарски алкоксиден јон.
- Со протонирање на алкоксидниот интермедијар се добива адиционен продукт неутрална молекула на алкохол.



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

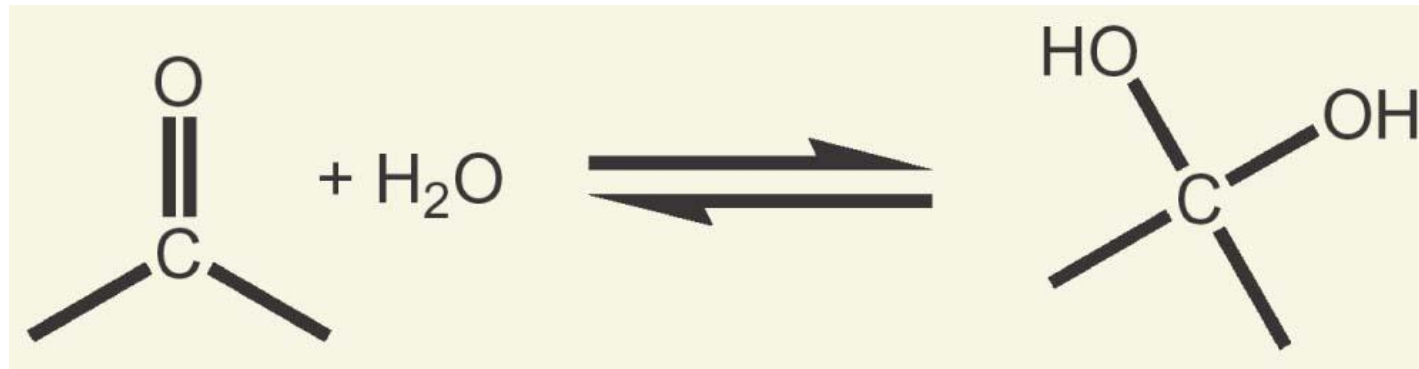
Варијанти на нуклеофилна адиција



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

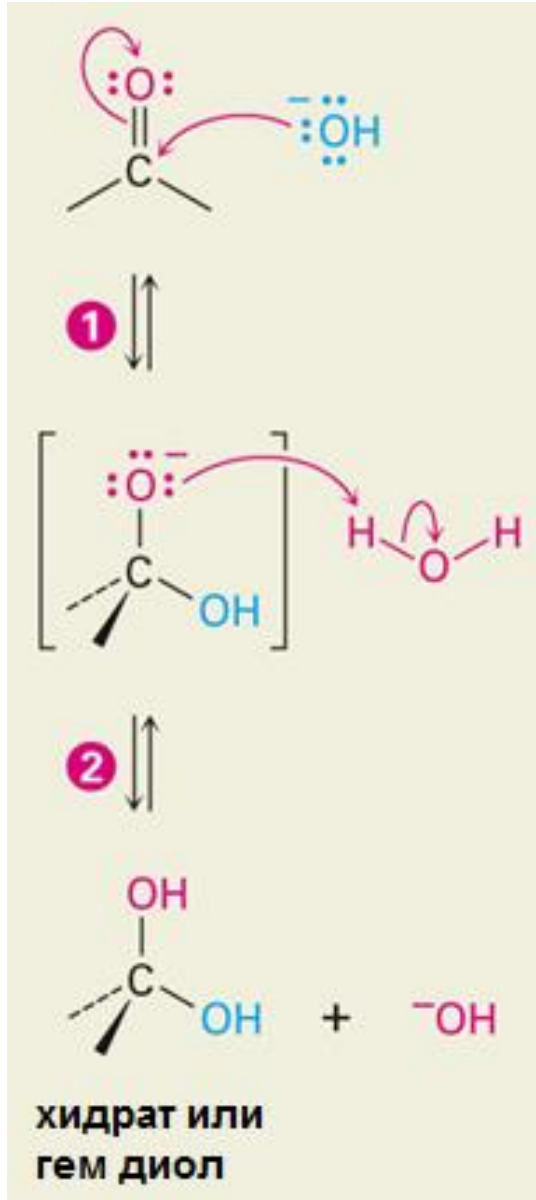
Адиција на вода (хидратација)

- Алдехидите и кетоните стапуваат во реакција со вода (хидратација).
- Продуктот е **1,1-диол** (гем диоли).
- Реакцијата е реверзибилна (повратна), од гем диолот може да се елиминира вода и да се добие карбонилното соединение.

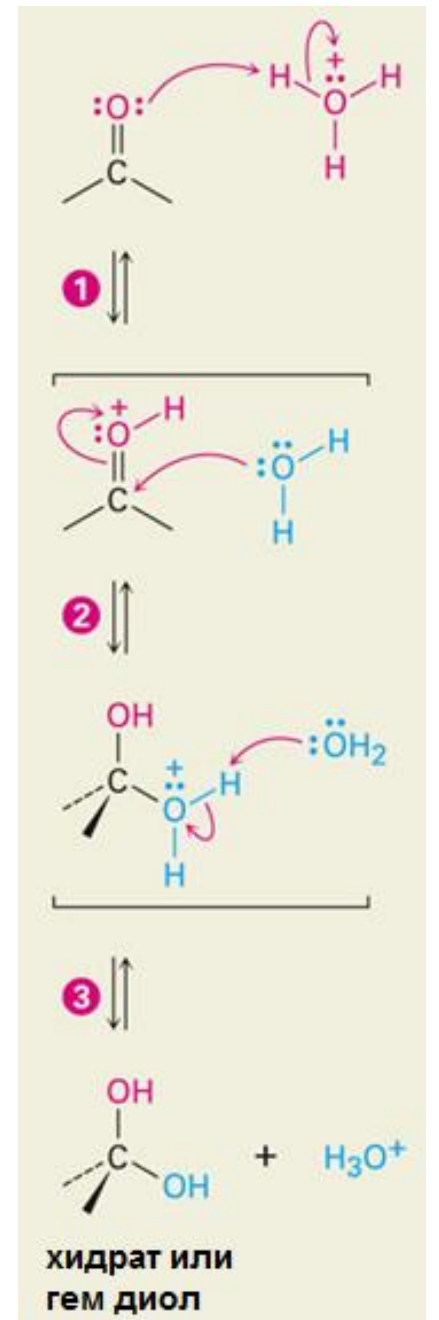


12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Адиција на вода (хидратација)



- **Базно-катализирана хидратација:**
 - Нуклеофил е хидроксиден јон, посилен нуклеофил од водата.
 - Тетраедарскиот интермедијар алкоксид јон се протонира од водата и се добива гем диол.
- **Кисело-катализирана хидратација:**
 - Киселината го протонира карбонилниот О-атом, со што С-атомот станува поелектрофилен.
 - Адицијата на вода се одвива на електрофилниот карбонилен С-атом, по што следува дополнителен чекор на депротонирање.

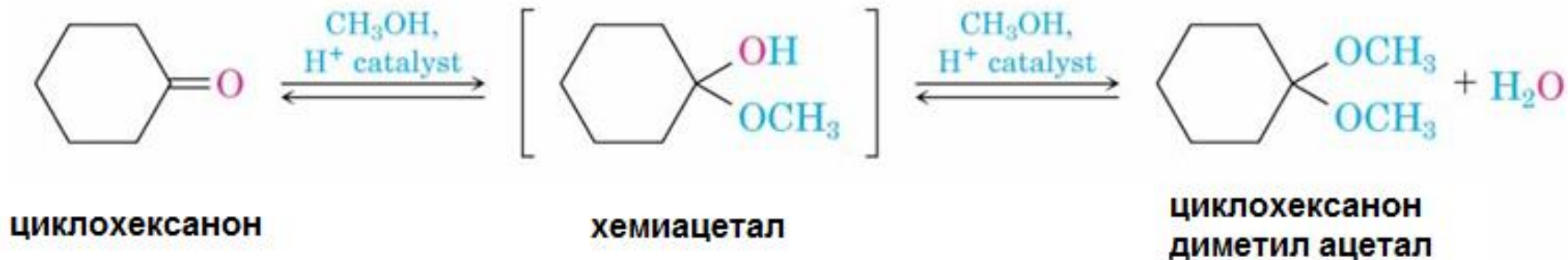


12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Адиција на алкохоли



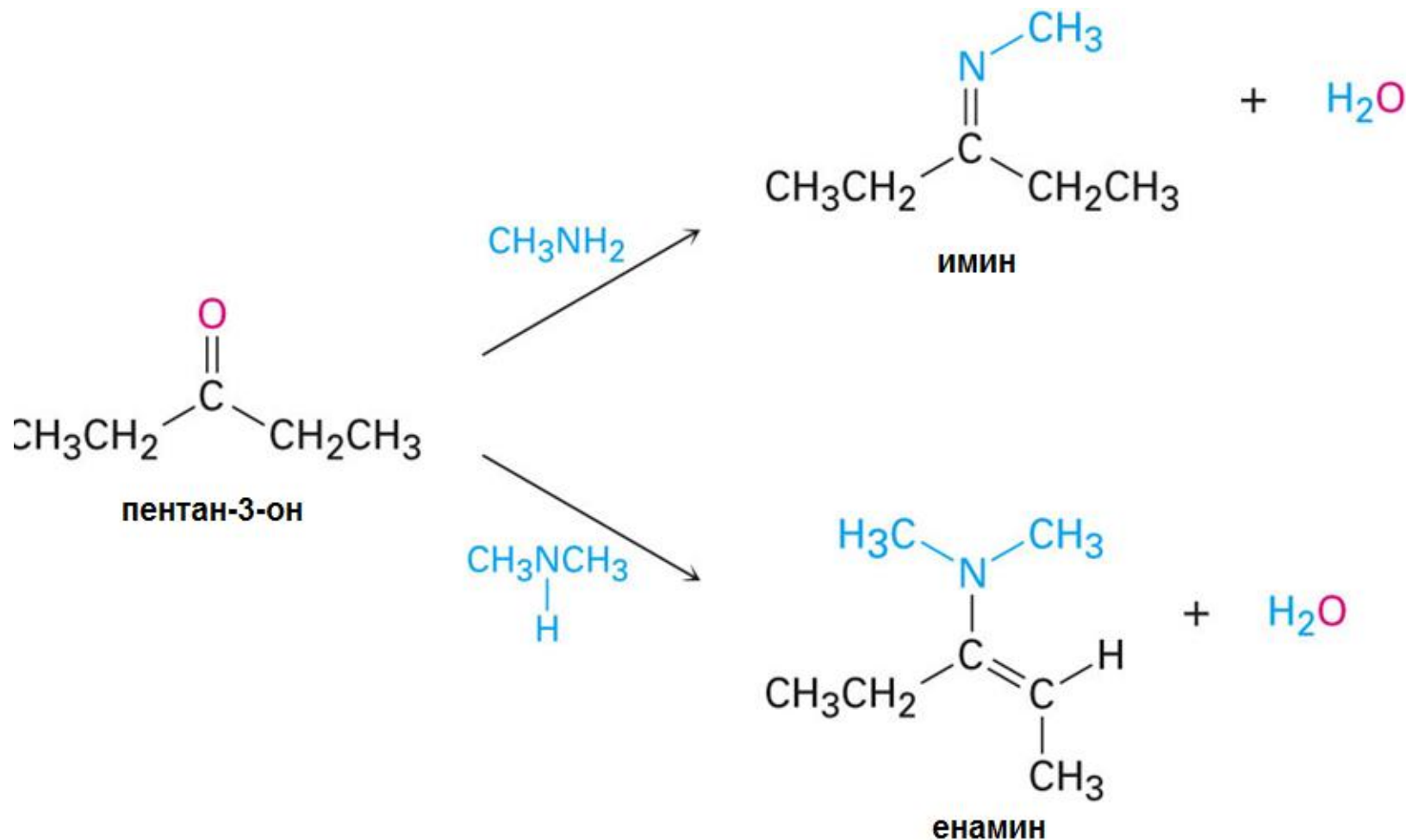
- Реакцијата е кисело-катализирана.
- Алкохолот врши нуклеофилен атак на карбонилниот С-атом и се добива интермедијар **хемиацетал**.
- Вториот еквивалент алкохол врши нуклеофилна супституција на протонираната хемиацетална хидроксилна група и се добива **ацетал**.
- Алдехидите при оваа реакција даваат **ацетали**, а продуктите од кетони се нарекуваат и **кетали**.



12.5 Нуклеофилна адисија на карбонилна група

Адиција на амини

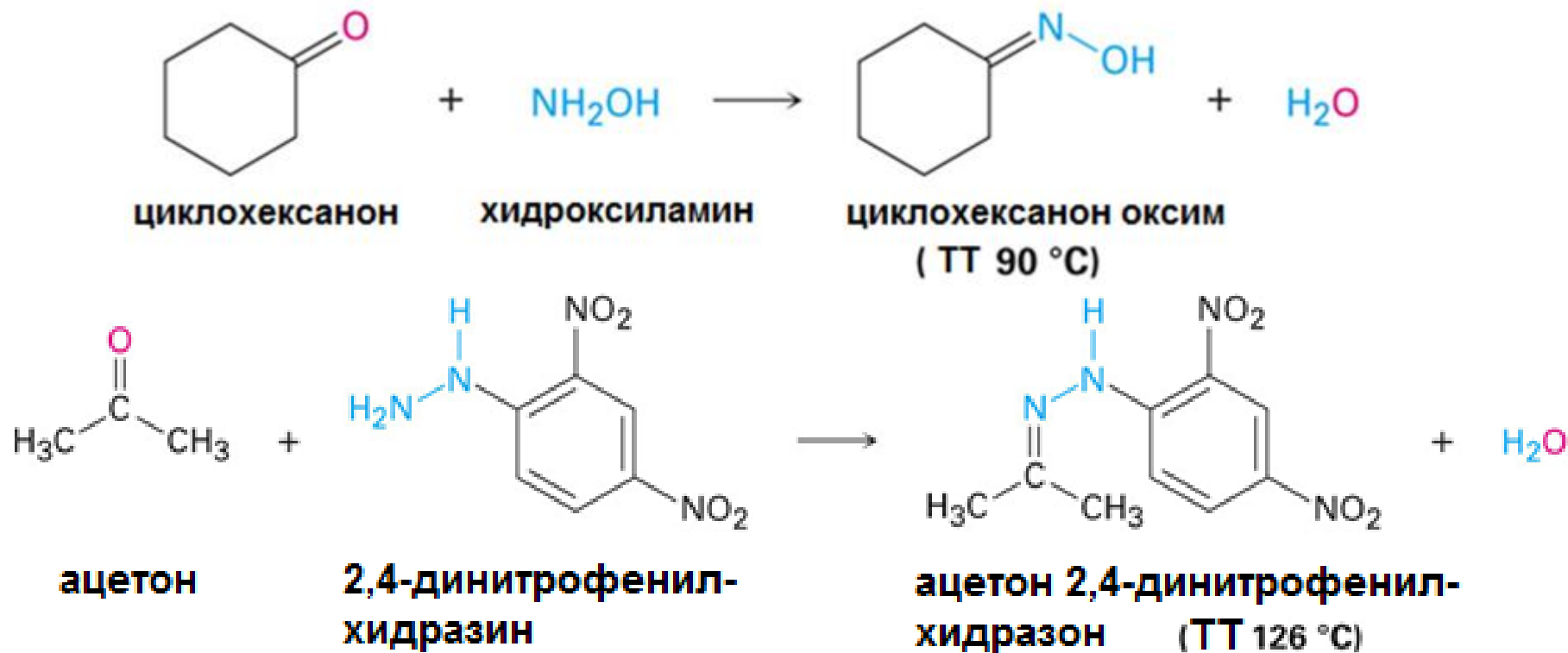
- При адирање на примарни амини RNH_2 кон карбонилната група $\text{C}=\text{O}$, се добиваат **имини** (по дехидратацијата).
- При адирање на секундарни амини R_2NH кон $\text{C}=\text{O}$ се добиваат **енамини** (по дехидратацијата).



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Реакција на алдехиди и кетони со азотни соединенија

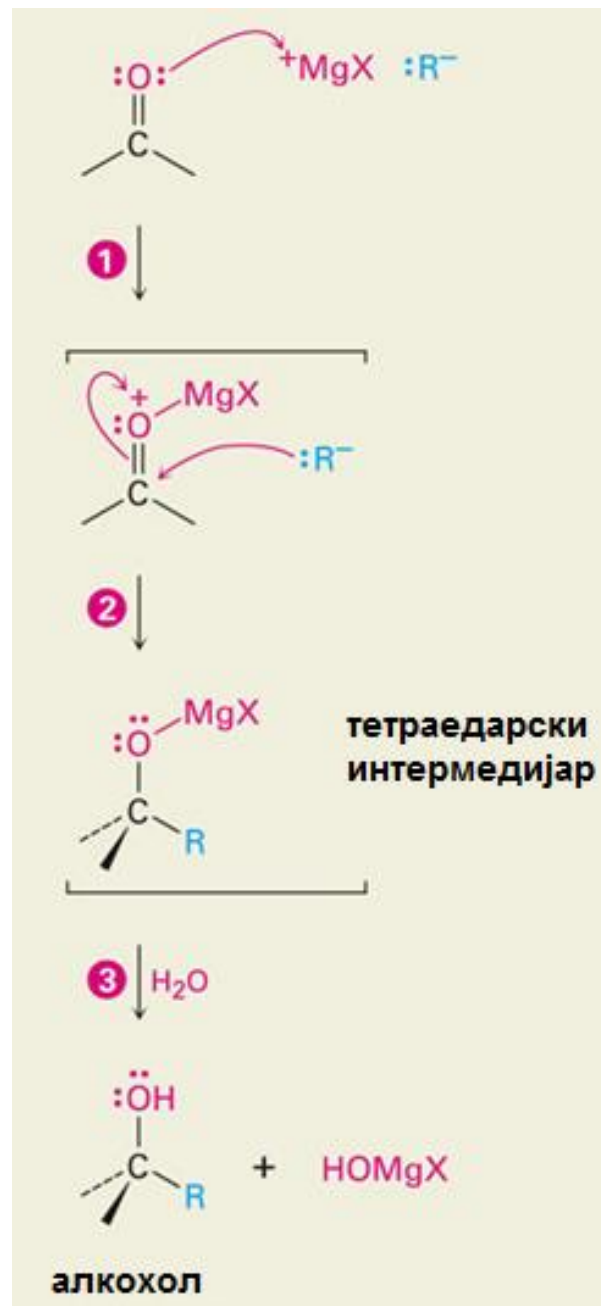
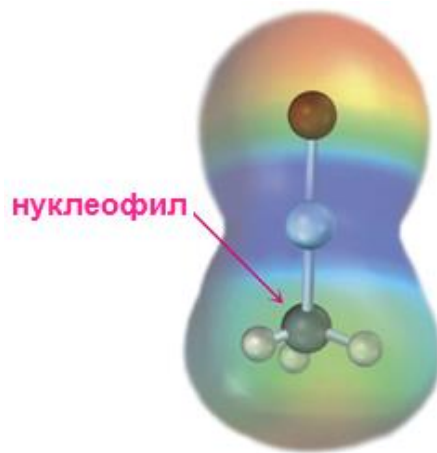
- При реакција со хидроксиламин се образуваат оксими,
- При реакција со 2,4-динитрофенилхидразин се формираат 2,4-динитрофенилхидразони.
- Овие супстанции се цврсти со остри ТТ.



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Адиција на Grignard-ов реагенс

- Грињардовиот реагенс е донор на нуклеофилен карбанјон R^- :
- При нуклеофилна адиција на $:R^-$ алкил групата на карбонилниот C-атом се образува тетраедарски магнезиум алкоксид интермедијар.**
- Во одвоен чекор на **хидролиза** се добива конечниот производ алкохол.
- Алдехидите и кетоните во реакција со Грињардов реагенс образуваат **алкохоли**.



12.5 Нуклеофилна адиција на карбонилна група

Јаглехидрати

- Јаглехидратите (шеќери) се полихидроксилни алдехиди и кетони, или соединенија кои може да хидролизираат до нив.
- Јаглехидратите се наоѓаат во циклична форма на хемиацетали (полуацетална).
- Прстенот е шестчлен (пиранозен), кога ОН групата на С5 е нуклеофилот кој се адира на карбонилниот С-атом (алдехидна група).
- Новата ОН група е полуацетална (хемиацетална) и може да се најде во екваторијална или аксијална положба (стереоизомери).

