ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας, Γεωπονική Σχολή

Αναλυτική & Οργανική Χημεία

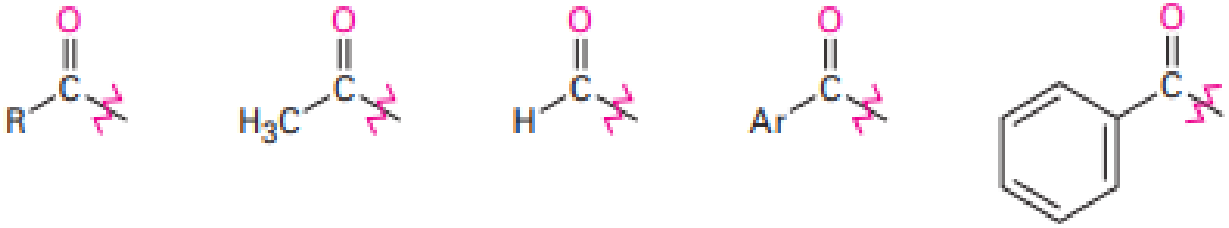
7η Ενότητα

Καρβονυλικές ενώσεις: Αλδεΰδες – Κετόνες

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)

Καρβονυλικές ενώσεις

- Σημαντικότατη κατηγορία ενώσεων. Βρίσκονται στη φύση παντού, (ως βιολογικές ενώσεις, φαρμακευτικά προϊόντα κ.λ.π.) Όλες περιέχουν μια ακυλομάδα (R-C=O), συνδεδεμένη με κάποιον υποκαταστάτη.

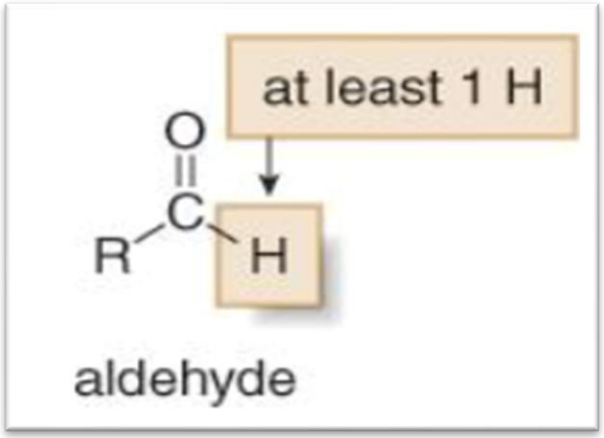


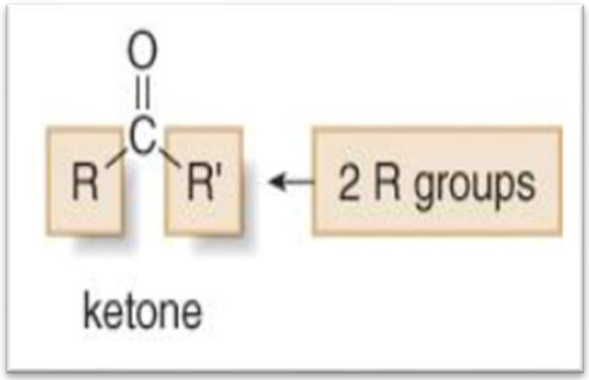
An acyl group (R = alkyl, alkenyl) | Acetyl | Formyl | Aroyl (Ar = aromatic) | Benzoyl

- Κάποιες κοινές κατηγορίες καρβονυλικών ενώσεων, είναι αυτές που αναγράφονται στον Πίνακα που ακολουθεί

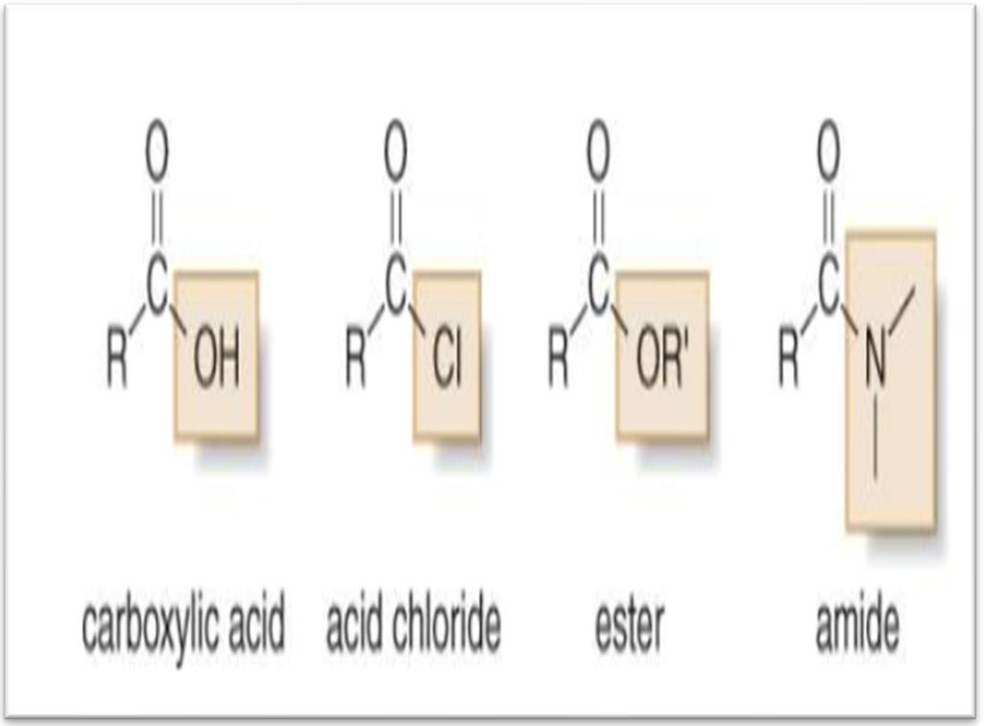
Class	General Formula	Class	General Formula
ketones		aldehydes	
carboxylic acids		acid chlorides	
esters		amides	

Ενώσεις στις οποίες η ακυλομάδα είναι συνδεδεμένη με άτομο –Η ή άτομο -C



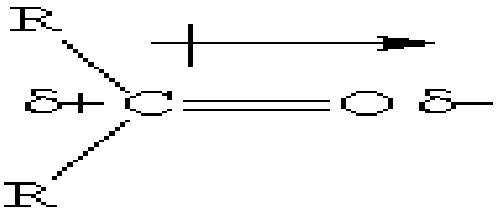


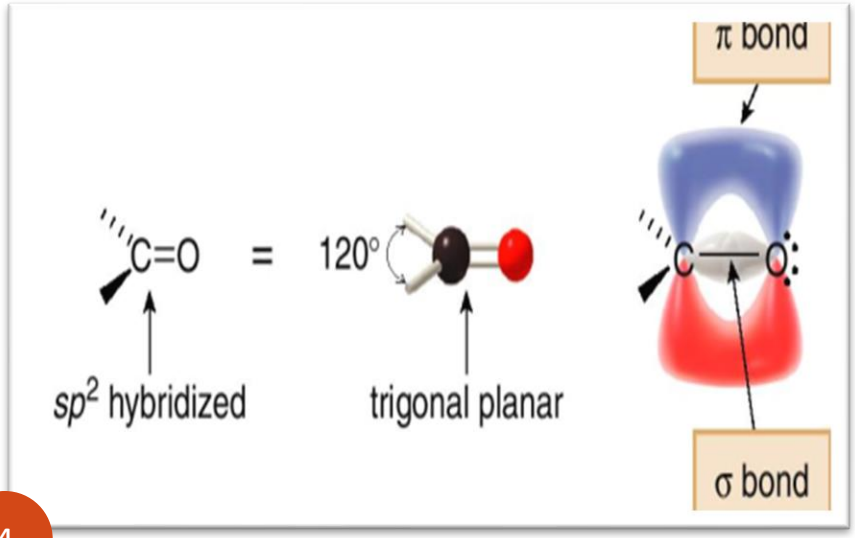
Ενώσεις στις οποίες η ακυλομάδα είναι συνδεδεμένη με ετεροάτομο(N, O, S, Cl)

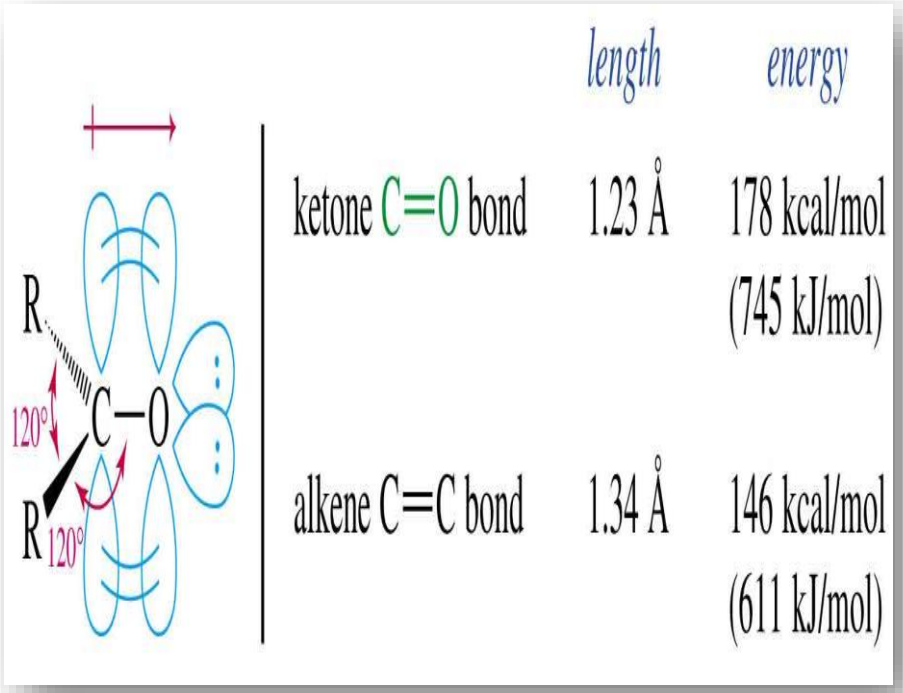


Δομή καρβονυλίου

- Οι καρβονυλικοί άνθρακες είναι υβριδισμένοι sp^2, τριγωνικοί επίπεδοι και γωνίες δεσμών που είναι ~120°
- Ο δεσμός C=O στο καρβονύλιο είναι πολικός, έχει μικρότερο μήκος και μεγαλύτερη ισχύ από το δεσμό C=C των αλκενίων.



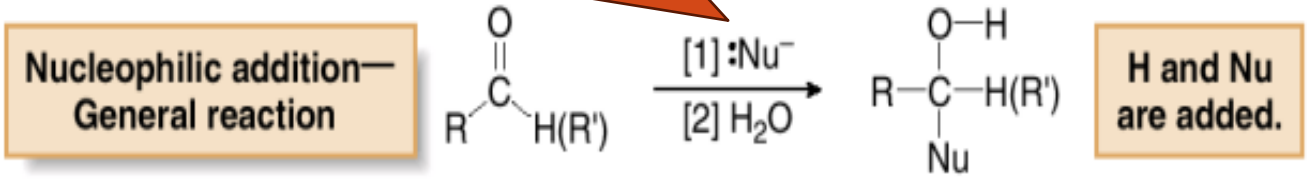




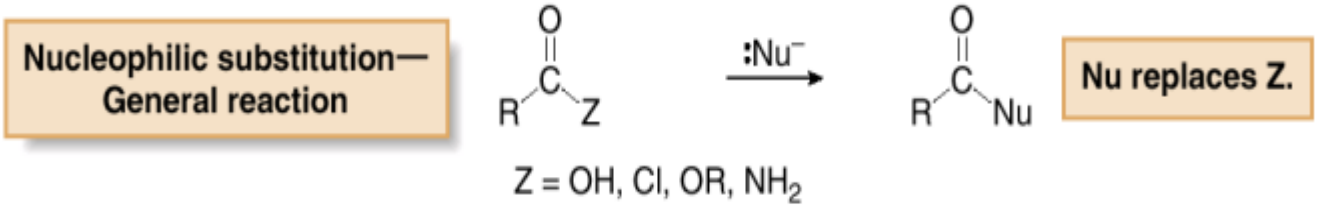
Πυρηνόφιλη προσθήκη (Nucleophilic Addition) και πυρηνόφιλη υποκατάσταση (Nucleophilic substitution), καρβονυλικών ενώσεων

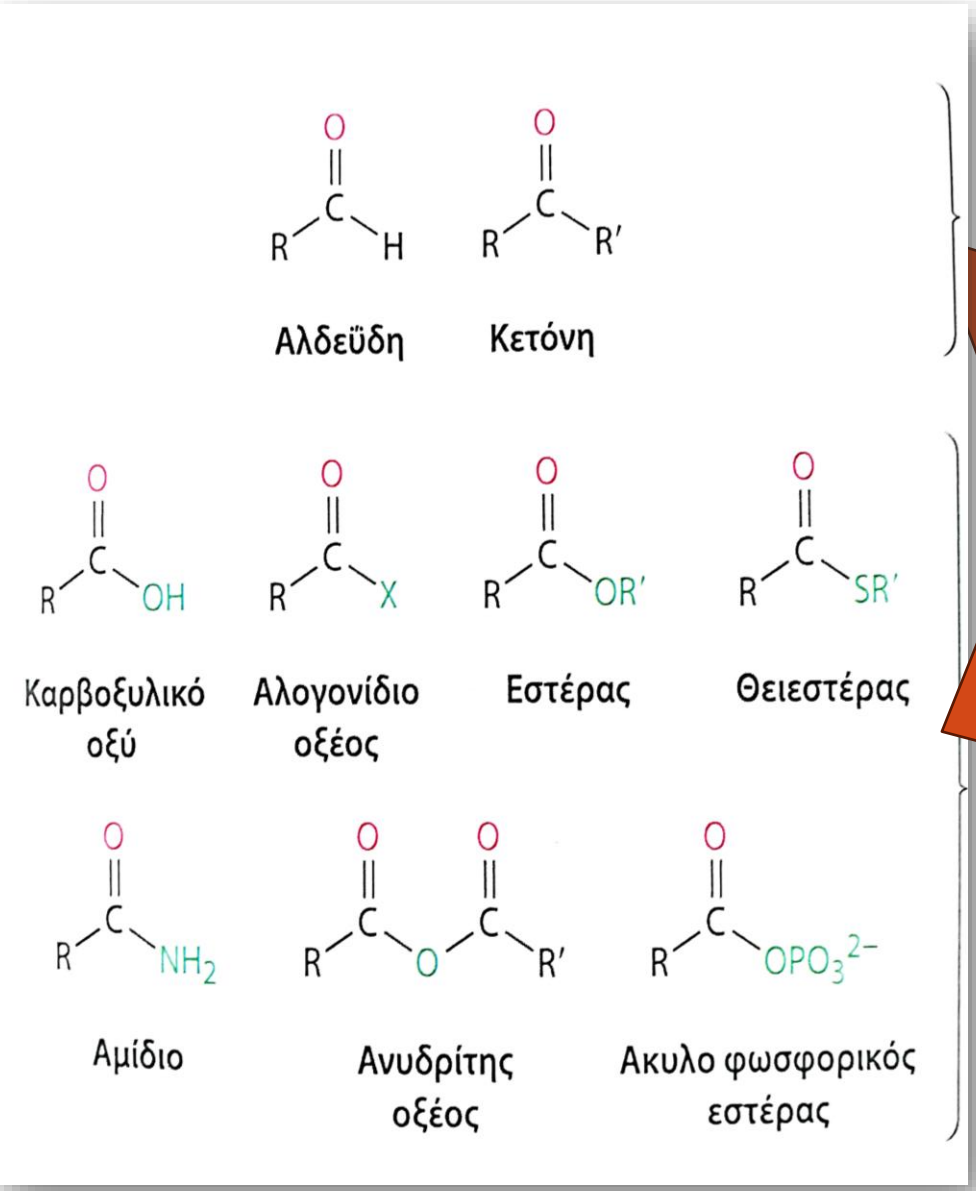
- Οι αλδεΰδες και οι κετόνες υφίστανται πυρηνόφιλη προσθήκη

Όπου :Nu⁻ πυρηνόφιλο αντιδραστήριο



- Οι καρβονυλικές ενώσεις που περιέχουν αποχωρούσα ομάδα, υφίστανται πυρηνόφιλη υποκατάσταση

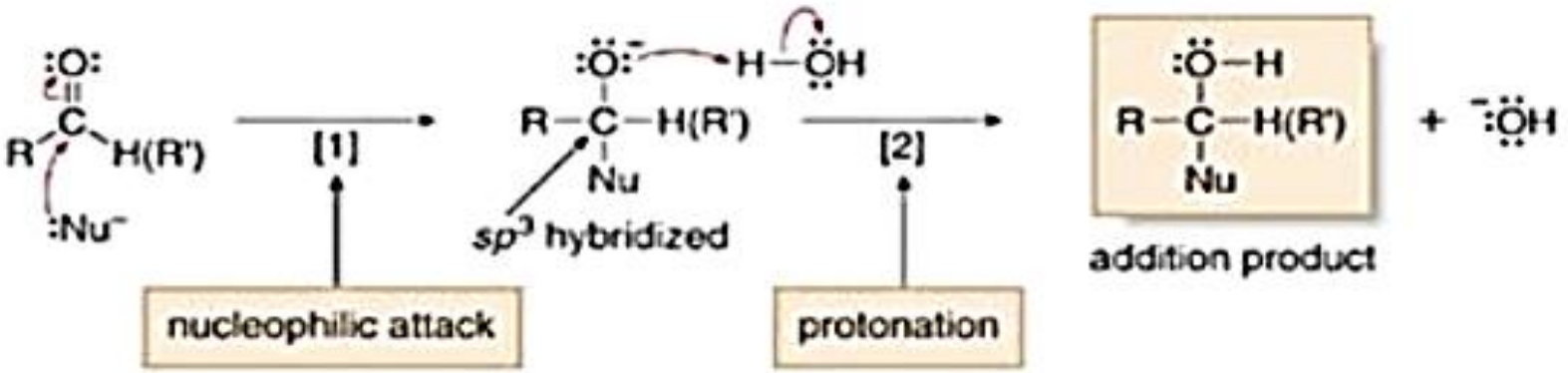


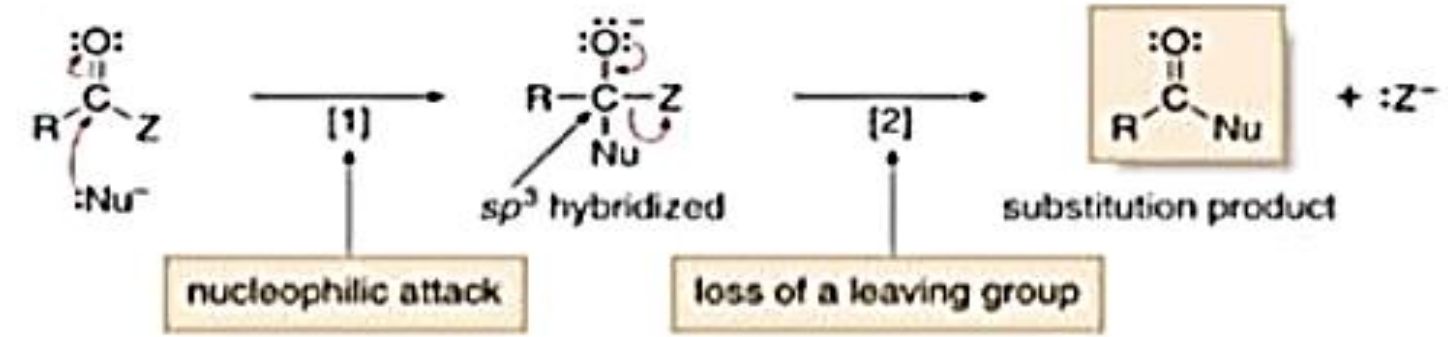


Οι υποκαταστάτες –R΄ και –H στις ενώσεις αυτές δε δρουν ως αποχωρούσες ομάδες σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Οι υποκαταστάτες –OH, -X, OR΄, -SR, $-NH_2$, -OCOR΄, και OPO_3^{2-} σε αυτές τις ενώσεις, μπορούν να δράσουν ως αποχωρούσες ομάδες σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

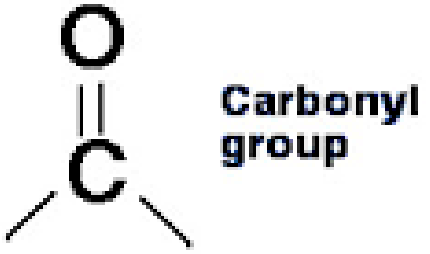
Γενικές αντιδράσεις καρβονυλικών ενώσεων

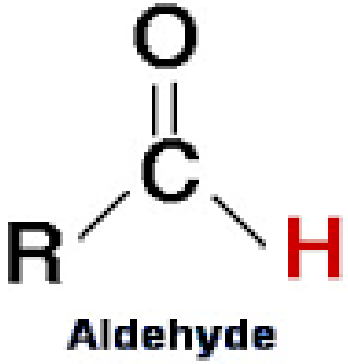


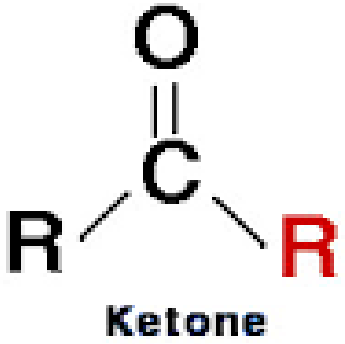


Αλδεΰδες - Κετόνες

- Οι αλδεΰδες και οι κετόνες, ανήκουν στις καρβονυλικές ενώσεις.
- Οι αλδεϋδες έχουν γενικό τύπο RCHO.
- Οι κετόνες έχουν γενικό τύπο RCOR.



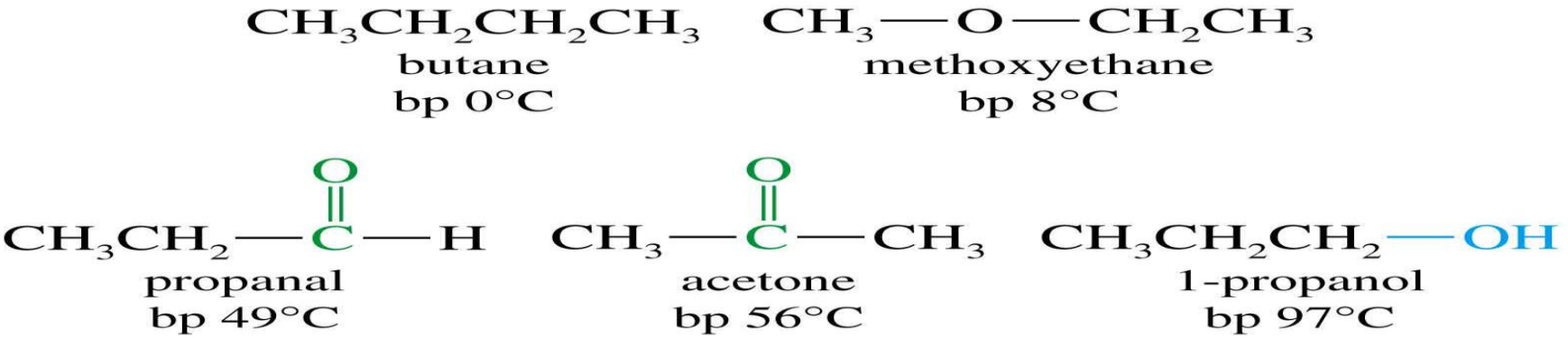




http://biology.reachingfordreams.com/chemistry-cheat-sheet/organic-chemistry/32-aldehydes-and-ketones

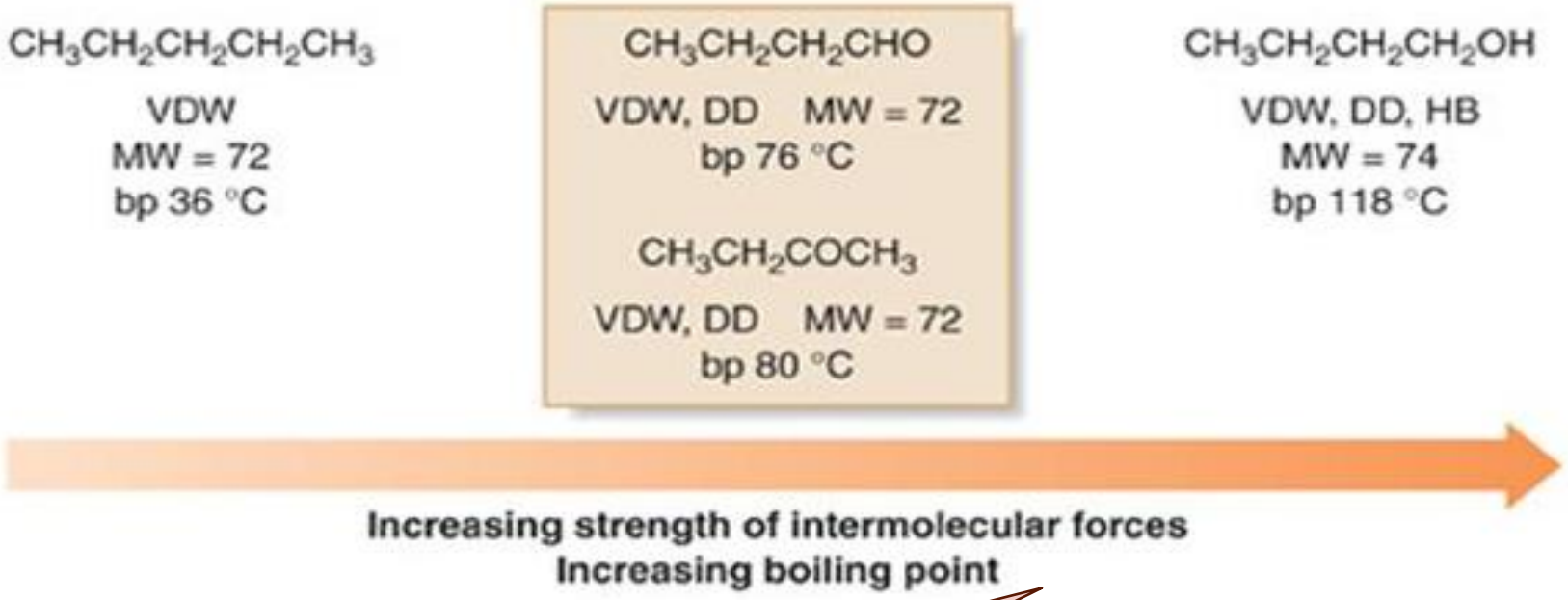
Φυσικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

- Ως συνέπεια της πολικότητας του καρβονυλίου, τόσο οι αλδεΰδες όσο και οι κετόνες, εμφανίζουν υψηλότερα σημεία ζέσεως από τα αλκάνια παρόμοιου Mr, εφόσον αναπτύσσουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από αυτά.
- Ωστόσο επειδή δεν σχηματίζουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, τα σημεία ζέσεώς τους είναι χαμηλότερα από αυτά των αντίστοιχων αλκοολών.



http://www.kau.edu.sa/GetFile.aspx?id=194106&fn=Ketones%20and%20Aldehydes.ppt

Συγκρίνοντας ενώσεις με παρόμοιες τιμές μοριακού βάρους (MW), σε όσες εμφανίζονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις,(intermolecular forces) τα ΣΤ(melting point mp) και ΣΖ(boiling point bp) είναι υψηλότερα



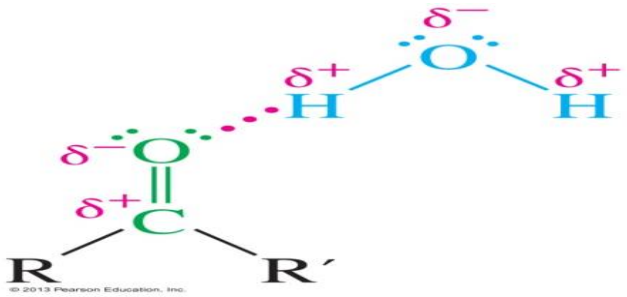
Όπου VDW: Δυνάμεις Van der Waals
DD Δυνάμεις Διπόλου-Διπολου
HB Δεσμός υδρογόνου

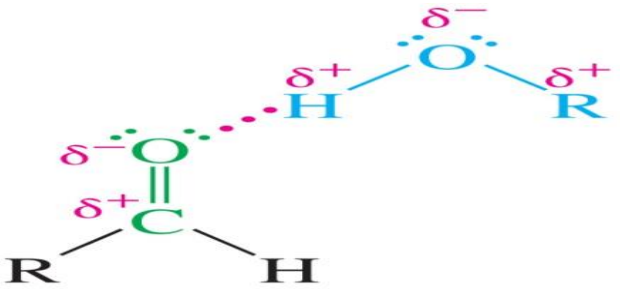
Διαλυτότητα αλδεϋδών (RCHO) και κετονών (RCOR)

- Είναι καλοί διαλύτες για τις αλκοόλες.
- Τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στο άτομο οξυγόνου της καρβονυλομάδας, μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου από O-H ή N-H.
- Η ακετόνη και η ακεταλδεΰδη είναι αναμίξιμες με το νερό.

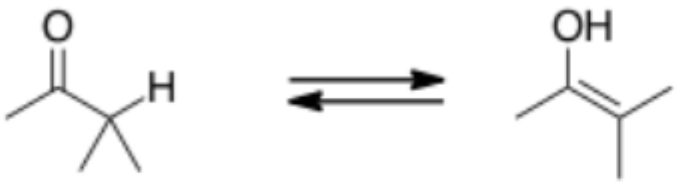
ΓΕΝΙΚΟΤΕΡΑ

- (RCHO) και RCOR είναι διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες ανεξαρτήτως μεγέθους
- (RCHO) και RCOR με περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα είναι αδιάλυτες στο νερό, διότι υπερισχύει ο υδρόφοβος χαρακτήρας της υδρογονανθρακικής αλυσίδας

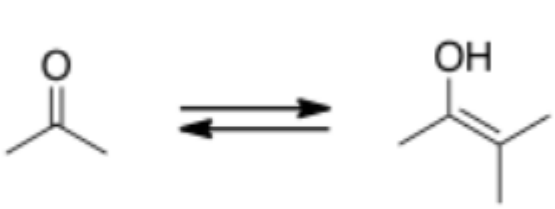




Ταυτομέρεια κετο- ενόλης



Keto tautomer Enol tautomer



99,9999999% 0,0000001%

99,9999% 0,0001%

Αλδεΰδες και κετόνες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον

formaldehyde

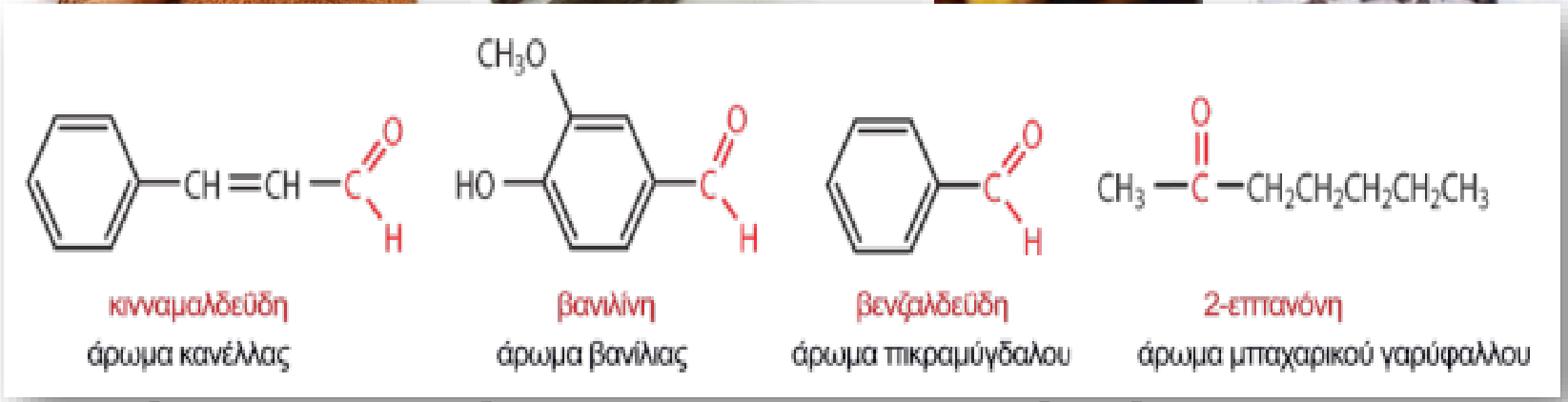
$CH_2=O$

acetone

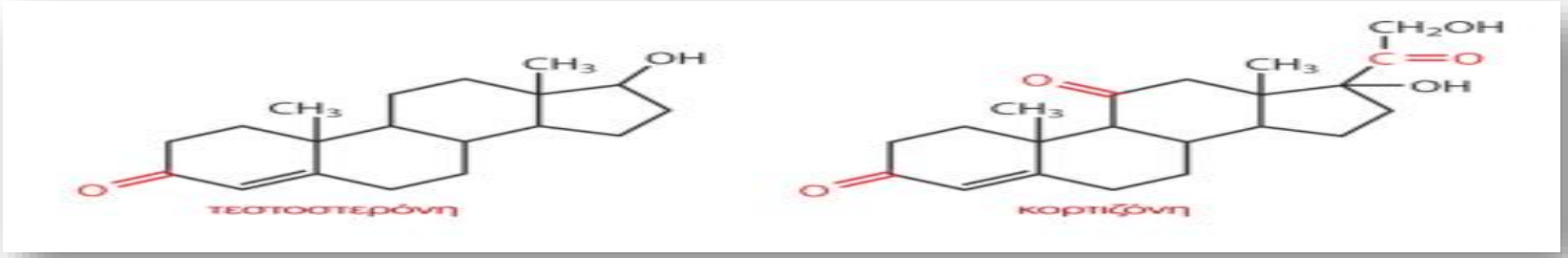
$(CH_3)_2C=O$

- Εξαιρετικά μεγάλη ποσότητες **φορμαλδεΰδης** παράγεται ετησίως από την οξείδωση της μεθανόλης Πωλείται ως υδατικό διάλυμα 37% που ονομάζεται φορμαλίνη και χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό αντισηπτικό και συντηρητικό για βιολογικά δείγματα. Η φορμαλδεϋδη είναι προϊόν ατελούς καύσης άνθρακα και είναι εν μέρει υπεύθυνη για τον ερεθισμό που προκαλείται από την αιθαλομίχλη
- Η **ακετόνη** είναι βιομηχανικός διαλύτης. Παράγεται επίσης in vivo κατά τη διάσπαση των λιπαρών οξέων. Οι διαβητικοί έχουν συχνά ασυνήθιστα υψηλά επίπεδα ακετόνης στο αίμα τους

Πολλές αλδεΰδες και κετόνες με χαρακτηριστική οσμή απαντώνται στη φύση

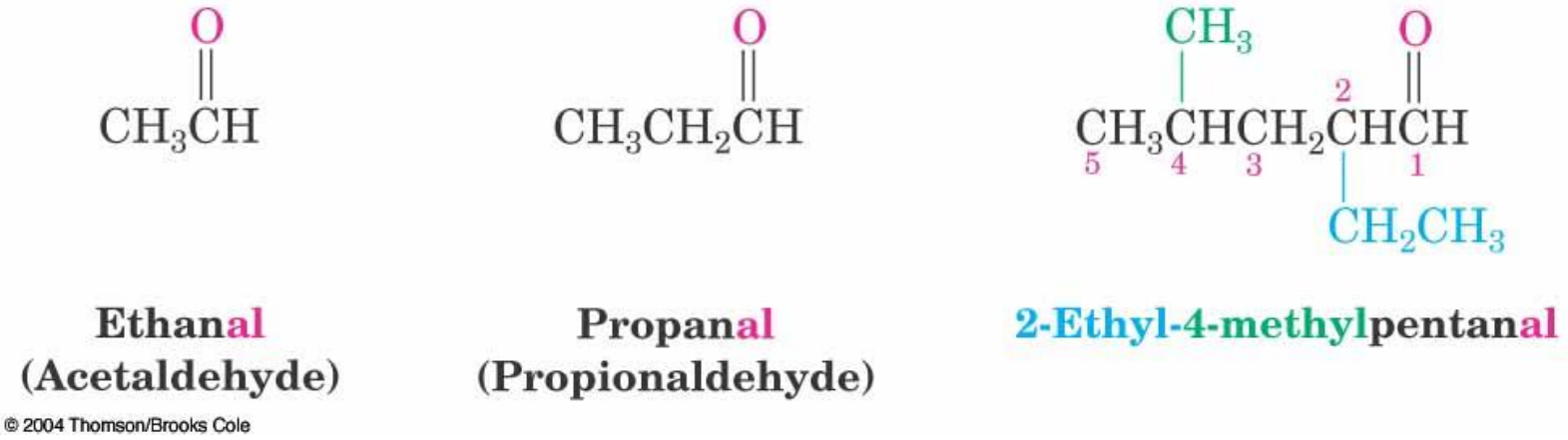


Υπάρχουν κετόνες με λειτουργικό ρόλο στον οργανισμό



Ονοματολογία αλδεϋδών

- Η ονοματολογία των αλδεϋδών προκύπτει με αντικατάσταση της κατάληξης –ιο των αντίστοιχων αλκανίων με την κατάληξη -άλη.
- Η κύρια αλυσίδα θα πρέπει να είναι εκείνη που θα περιέχει την ομάδα –CHO και ο άνθρακας της ομάδας αυτής θα πρέπει να παίρνει την αρίθμηση 1.

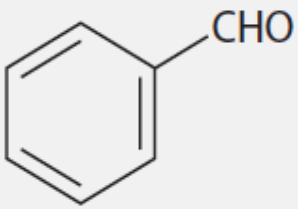


© 2004 Thomson/Brooks Cole

Ονοματολογία αλδεϋδών

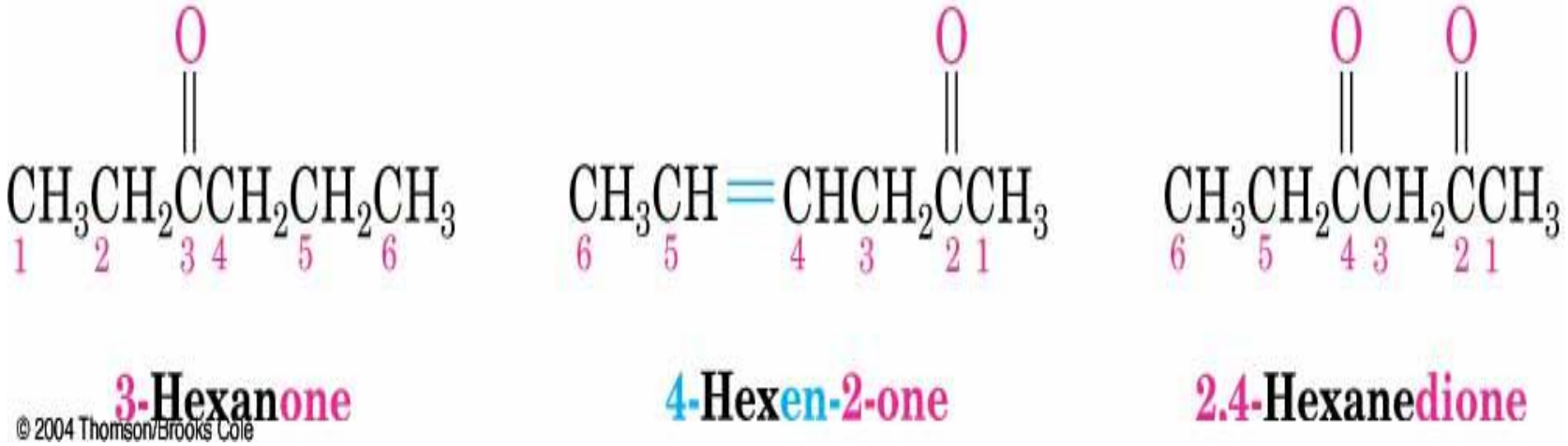
- Εάν η ομάδα -CHO είναι προσαρτημένη σε δακτύλιο, χρησιμοποιείται το επίθεμα –καρβαλδεΰδη.

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

Χημικός τύπος	Εμπειρική ονομασία	Συστηματική ονομασία
HCHO	Φορμαλδεΰδη	Μεθανάλη
CH_3CHO	Ακεταλδεΰδη	Αιθανάλη
$H_2C{=}CHCHO$	Ακρολεΐνη	Προπενάλη
$CH_3CH{=}CHCHO$	Κροτοναλδεΰδη	2-Βουτενάλη
	Βενζαλδεΰδη	Βενζολοκαρβαλδεΰδη

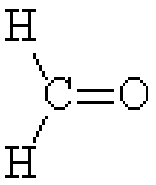
Ονοματολογία κετονών

- Η ονοματολογία των κετονών προκύπτει με αντικατάσταση της κατάληξης –ιο των αντίστοιχων αλκανίων, με την κατάληξη -όνη.
- Η κύρια αλυσίδα θα πρέπει να είναι εκείνη που θα περιέχει την κετονομάδα και ο άνθρακας της ομάδας αυτής θα πρέπει να παίρνει τη μικρότερη δυνατή αρίθμηση.

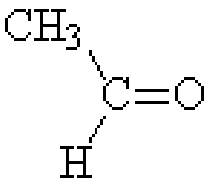


© 2004 Thomson/Brooks Cole

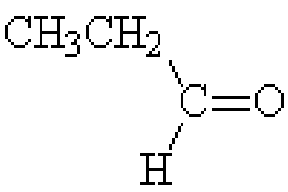
Κοινές ονομασίες αλδεϋδών και κετονών



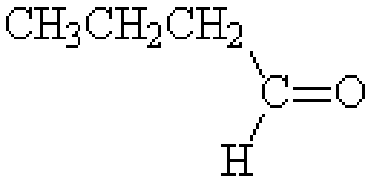
formaldehyde
(methanal)



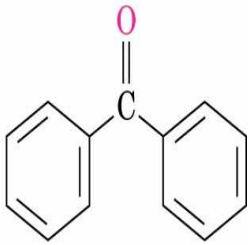
acetaldehyde
(ethanal)



propionaldehyde
(propanal)

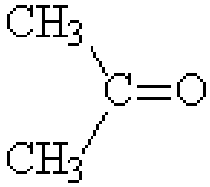


butyraldehyde
(butanal)

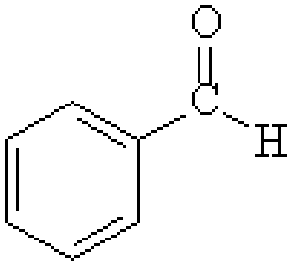


Benzophenone

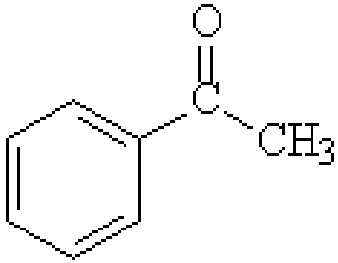
© 2004 Thomson/Brooks Cole



acetone
(propanone)



benzaldehyde

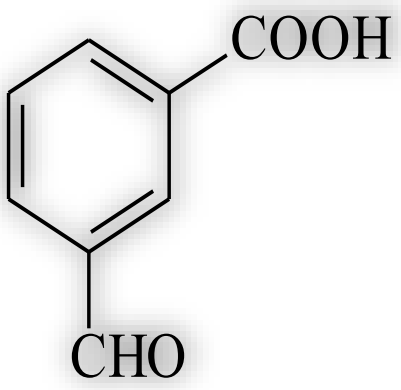


acetophenone

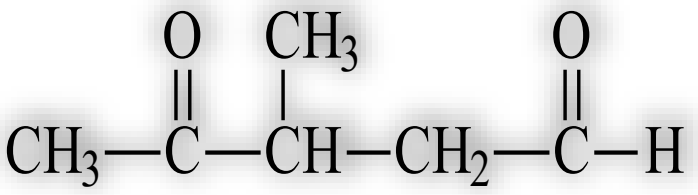
http://sydney.edu.au/science/chemistry/~george/aldehydes.html

Η ομάδα RCO- ως υποκαταστάτης

- Ο όρος ακυλο και η κατάληξη –ύλιο, χρησιμοποιείται όταν η ομάδα RCO- αναφέρεται ως υποκαταστάτης.
  - Σε ένα μόριο με λειτουργική ομάδα υψηλότερης προτεραιότητας, το C = O αναφέρεται ως οξο-
  - Η προτεραιότητα της αλδεΰδης είναι υψηλότερη από αυτή της κετόνης.
  - Η ομάδα –CHO είναι φορμυλο ομάδα ή φορμύλιο.



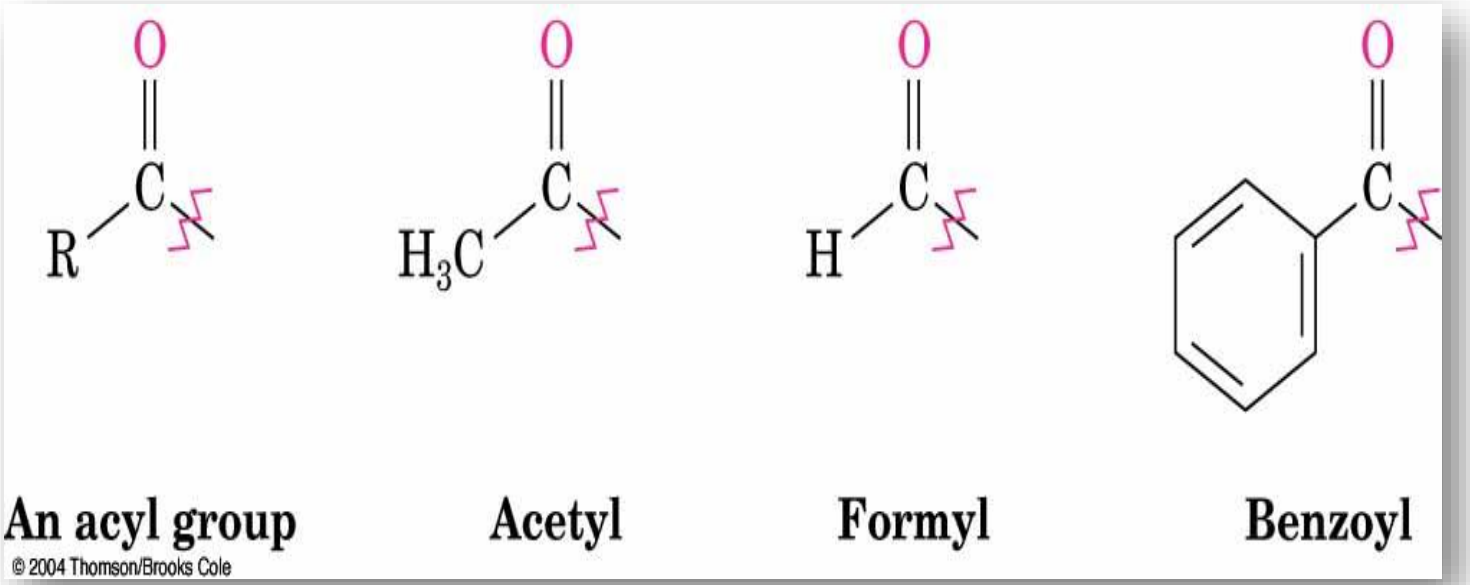
3- φορμυλο βενζοϊκό οξύ



3-μέθυλο-4-οξοπεντανάλη

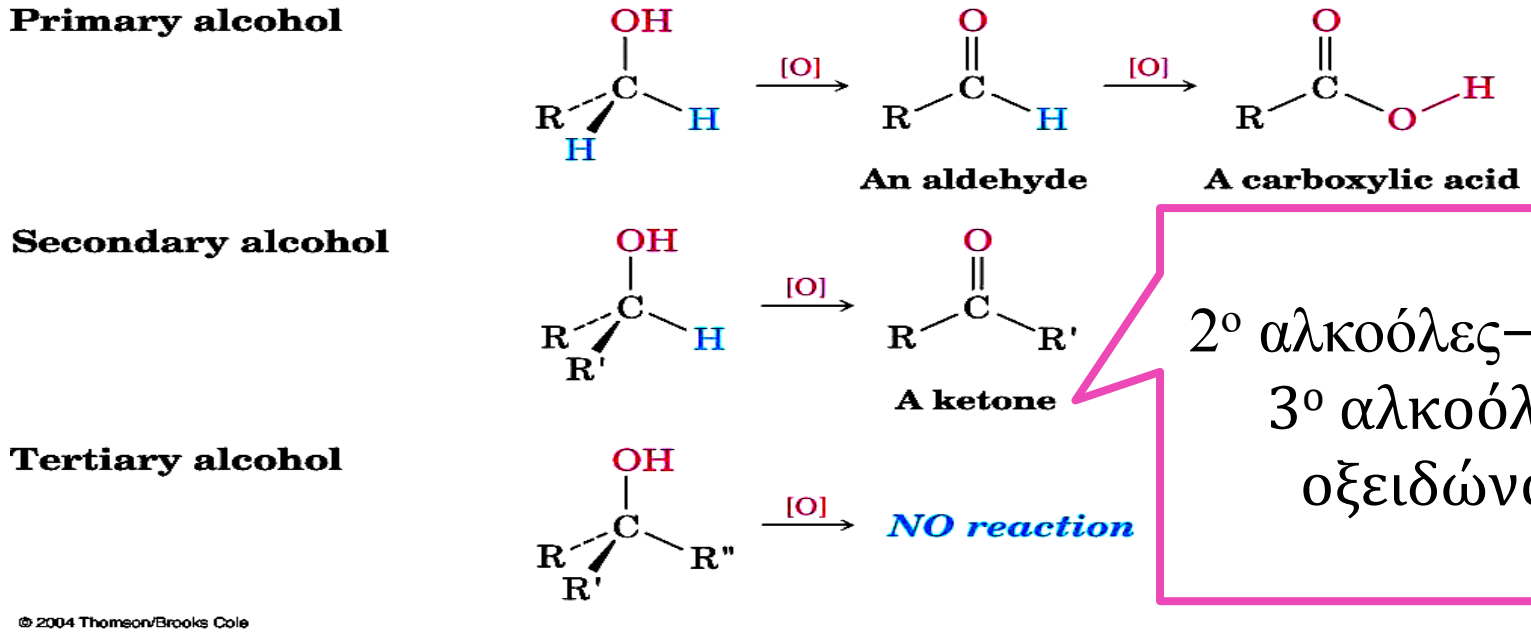
Η ομάδα RCO- ως υποκαταστάτης

- Η ομάδα CH_3CO- είναι ακετυλο ομάδα ή ακετύλιο.
- Η ομάδα –CHO είναι φορμυλο ομάδα ή φορμύλιο.
- Η ομάδα C_6H_5CO- είναι βενζοϋλο ομάδα ή βενζύλιο.



Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών: α) Οξείδωση αλκοολών

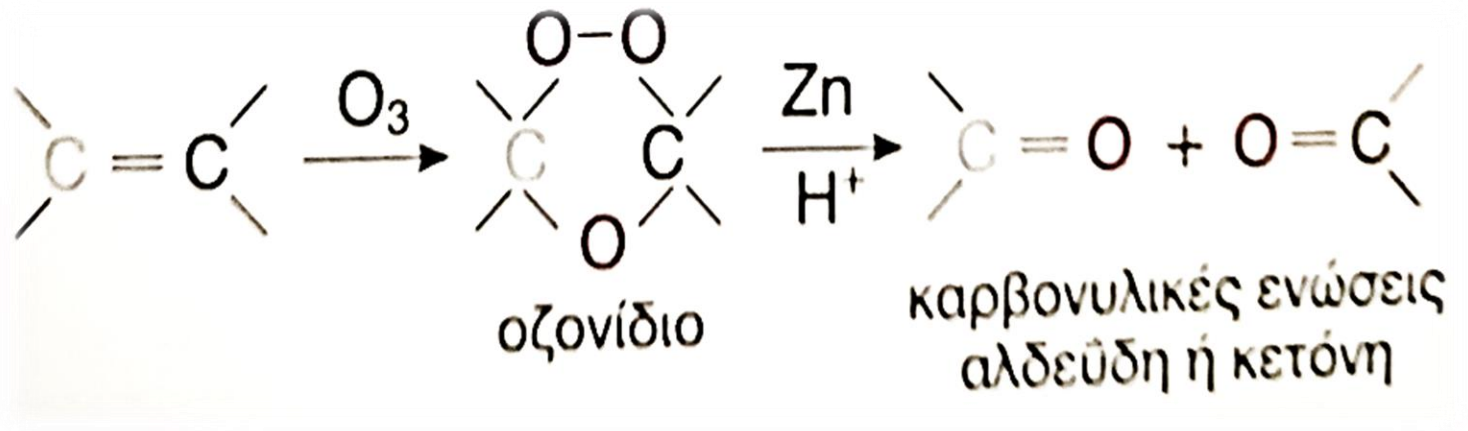
- Οι 1ο αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεΰδες, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς καρβοξυλικά οξέα.
- Η ισχύς του οξειδωτικού είναι αυτή που καθορίζει αν το τελικό προϊόν θα είναι αλδεΰδη ή καρβοξυλικό οξύ. Οξειδωτικά ισχυρά όπως το $Na_2Cr_2O_7$, το $KMnO_4$ και το CrO_3, δίνουν καρβοξυλικό οξύ, ενώ η χλωροχρωμική πυριδίνη (PCC), δίνει αλδεΰδη.



2ο αλκοόλες→ κετόνες
3ο αλκοόλες δεν οξειδώνονται

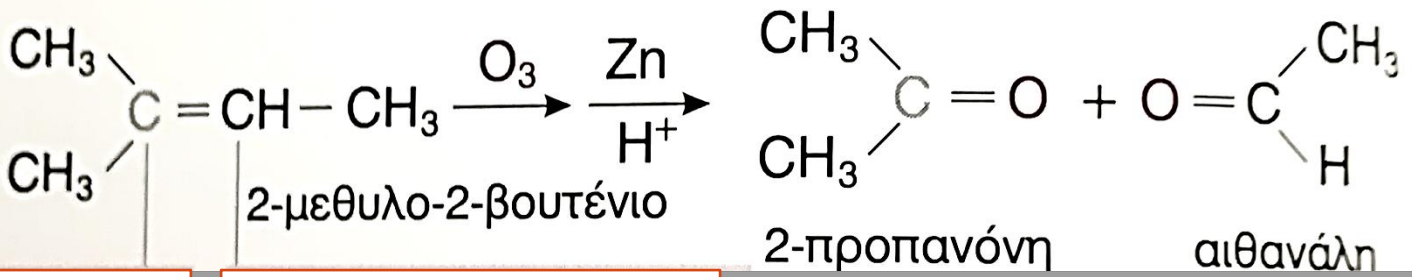
Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών: β) Οξείδωση αλκενίων

- Οζονόλυση αλκενίων



Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις , Αθ. Σταμούλης, 2008

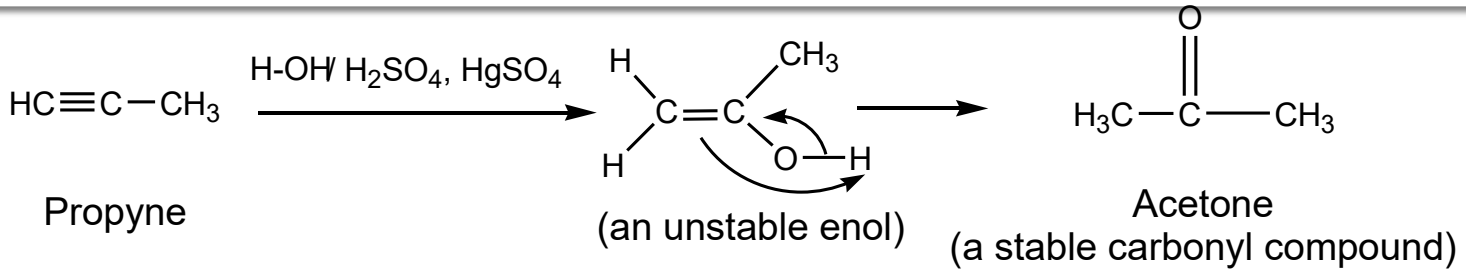
Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις , Αθ. Σταμούλης, 2008



Αυτός ο C του δ.δ. δεν έχει Η άρα θα σχηματιστεί κετόνη.

Αυτός ο C του δ.δ. δεν έχει Η άρα θα σχηματιστεί αλδεΰδη.

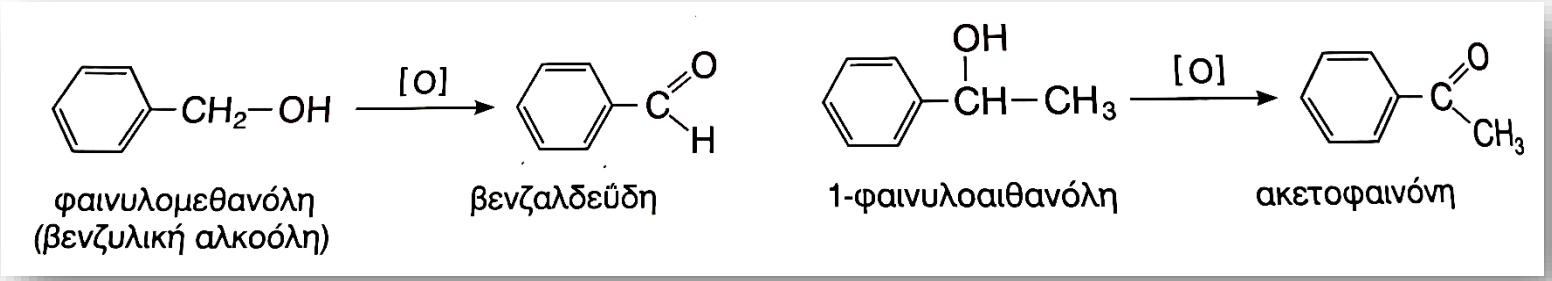
Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών: γ) Ενυδάτωση αλκυνίων



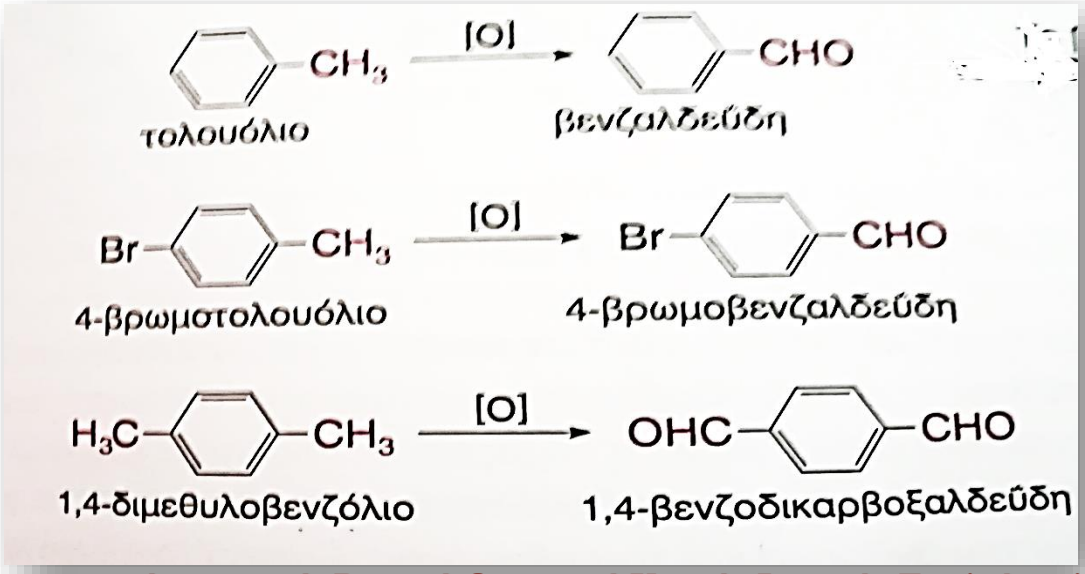
http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lecture_8_._aldehydes_and_ketones_108_chem_1436-1437_from_shatha_1.pptx

Μέθοδοι σύνθεσης αρωματικών αλδεϋδών και κετονών

1. Συντίθενται όπως οι αλειφατικές από 1ο ή 2ο αλκοόλες και με χρήση ήπιων οξειδωτικών όπως για παράδειγμα το MnO_2.



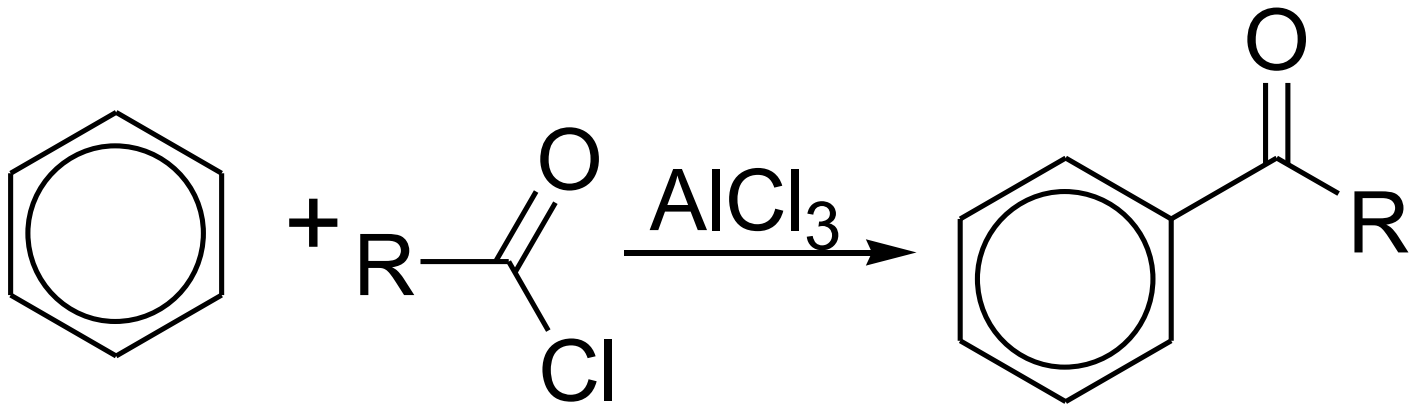
2. Με οξείδωση μεθυλοβενζολίων



Εικόνες προερχόμενες από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις , Αθ. Σταμούλης, 2008

Μέθοδοι σύνθεσης αρωματικών αλδεϋδών και κετονών

3. Με Friedel-Crafts ακυλίωση αρωματικών ενώσεων, κατά την οποία εισάγεται ακυλομάδα στον αρωματικό δακτύλιο κι έτσι σχηματίζεται κετόνη.

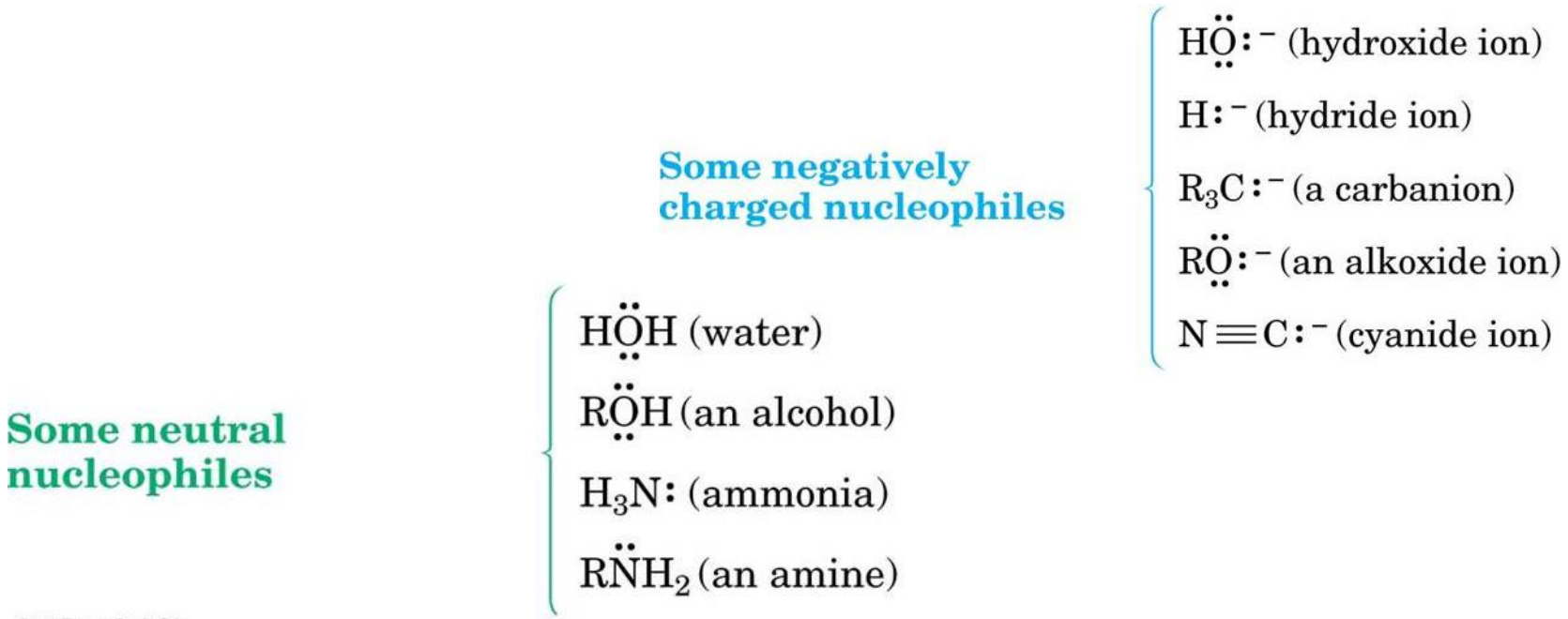


http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lecture_8_._aldehydes_and_ketones_108_chem_1436-1437_from_shatha_1.pptx

Χημικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ

Πυρηνόφιλα (Nucleophiles)είναι δυνατόν να είναι ουδέτερες ενώσεις (: Nu) ή αρνητικά φορτισμένες (: Nu^-)



© 2004 Thomson/Brooks Cole

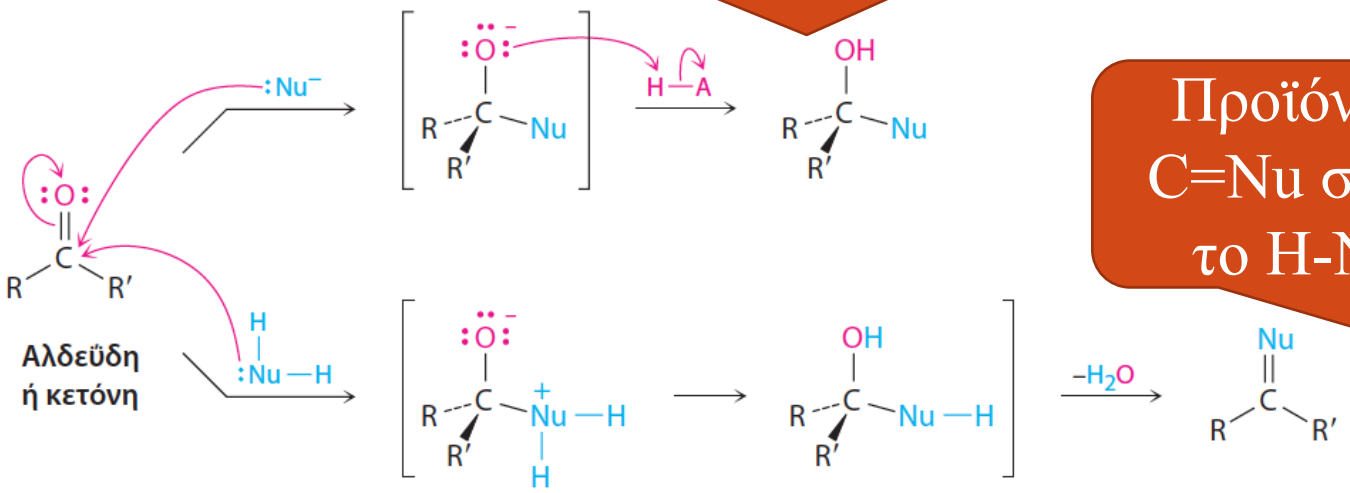
Χημικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ

Ενώσεις όπως τα πυρηνόφιλα, οι οποίες έχουν μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, είναι δυνατόν να προσβάλλουν τον C του καρβονυλίου.

Αλκοόλη σχηματίζεται όταν το H-Nu είναι HCN, ROH, $LiAlH_4$, $NaBH_4$ R-MgX

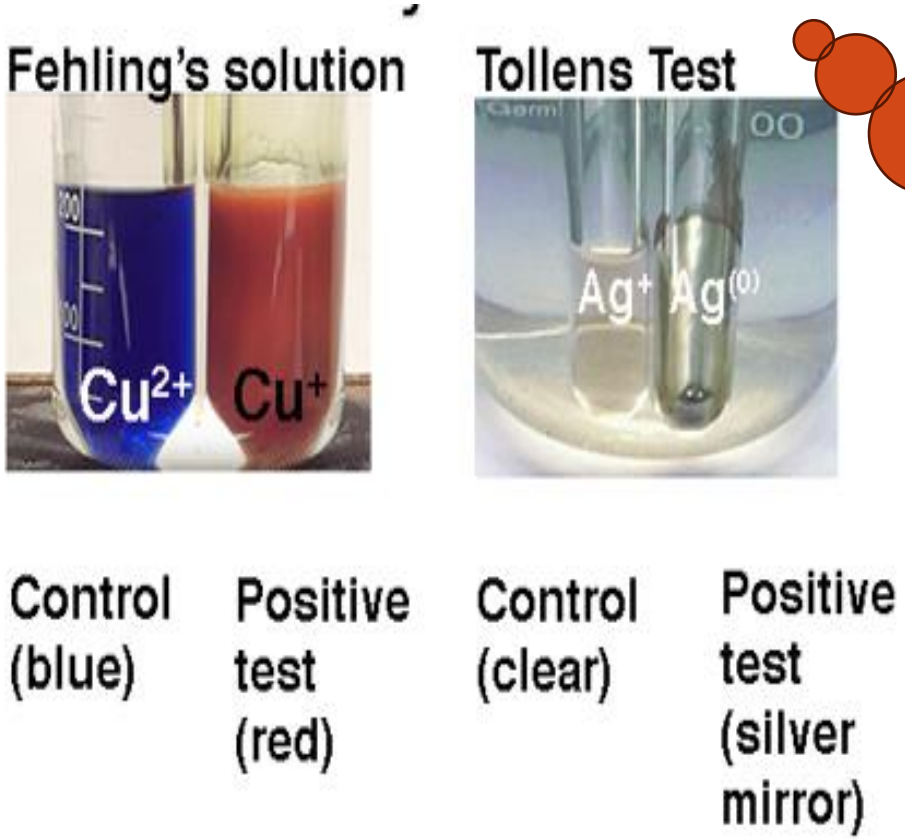
Προϊόν με διπλό δεσμό C=Nu σχηματίζεται όταν το H-Nu είναι H_2N-Y



Οξείδωση αλδεϋδών

- Η οξείδωση προς καρβοξυλικά οξέα, είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα των αλειφατικών μα και των αρωματικών αλδεϋδών. Οι κετόνες δεν οξειδώνονται.
- Επειδή οι αλδεΰδες οξειδώνονται εύκολα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ήπια οξειδωτικά όπως το αντιδραστήριο Fehling, (βασικό διάλυμα ιόντων χαλκού) και το αντιδραστήριο Tollens, (διάλυμα ιόντων $Ag(NH_3)_2^+$).
- Τα αντιδραστήρια Fehling και Tollens, ως ήπια οξειδωτικά, οξειδώνουν μόνο την αλδεϋδομάδα σε αντίθεση με τα ισχυρά οξειδωτικά και επιπρόσθετα τα προϊόντα οξείδωσης που προκύπτουν είναι και χαρακτηριστικά, (κόκκινο χρώμα με Fehling και καθρέπτης με Tollens) άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση των αλδεϋδών.

Οξείδωση αλδεϋδών Ανίχνευση αλδεϋδών



Οι αλδεϋδες οξειδώνονται σε καρβοξυλικά οξέα (οι κετόνες δεν οξειδώνονται), ακόμη και με ήπια οξειδωτικά τα οποία δεν οξειδώνουν τις αλκοόλες.

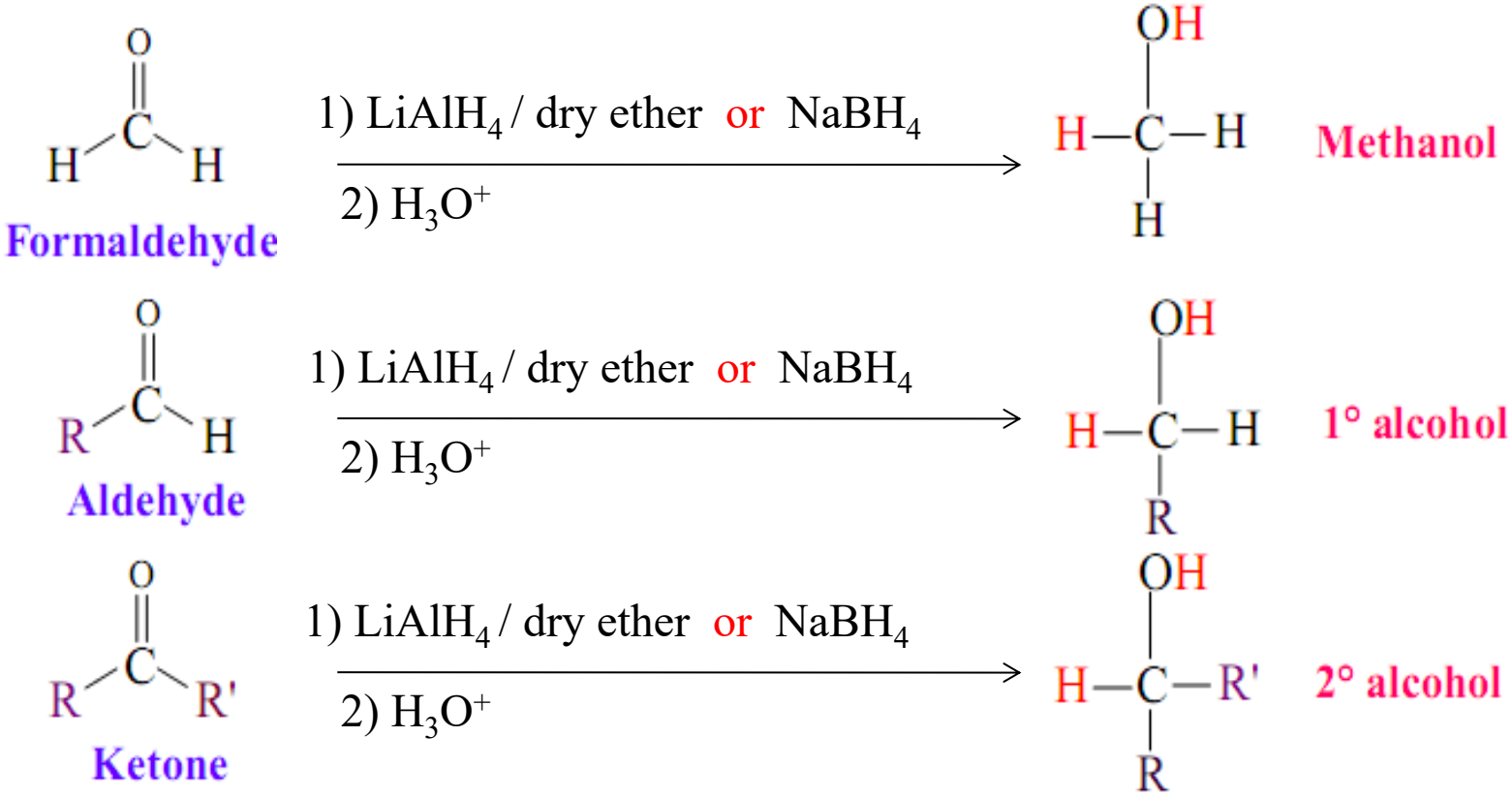
https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/12/reducing-sugars/

Αναγωγή αλδεϋδών και κετονών

Αναγωγή αλδεϋδών οδηγεί σε 1ο Αλκοόλες

Αναγωγή κετόνων οδηγεί σε 2ο αλκοόλες

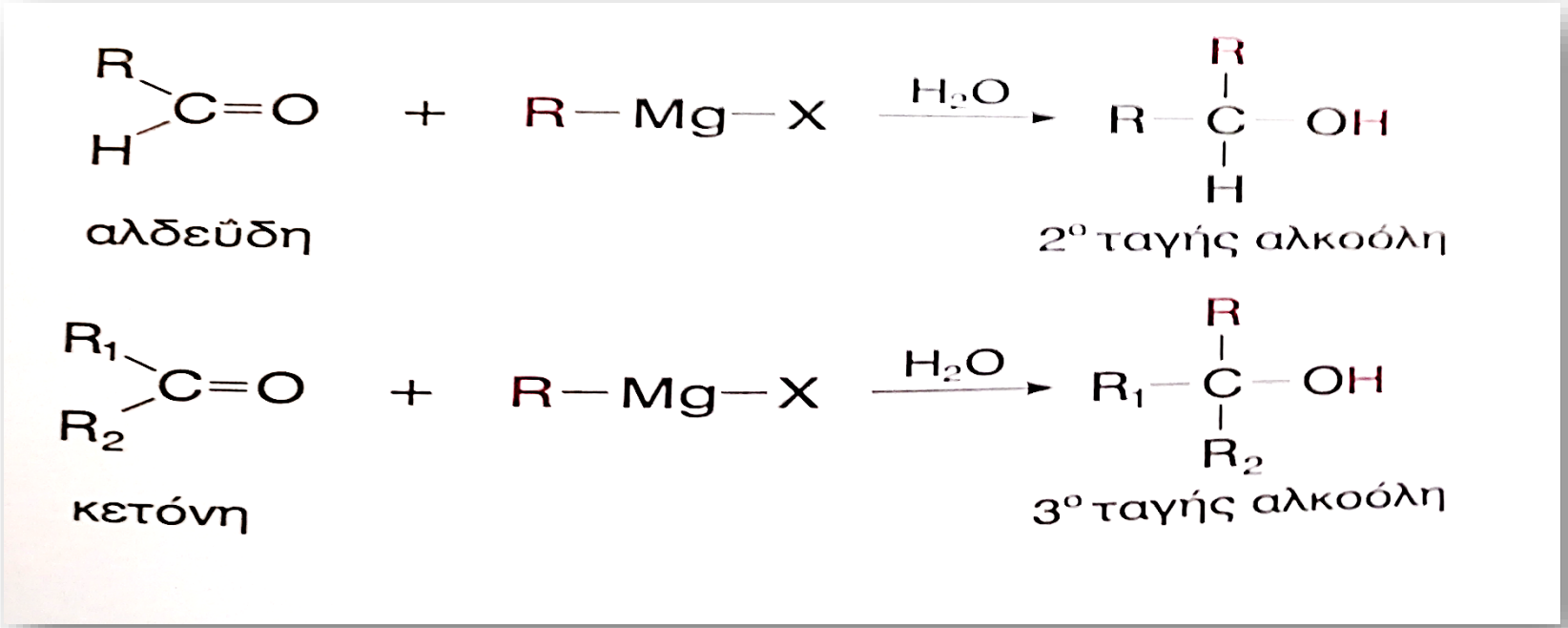
Η αναγωγή γίνεται με χρήση $LiAlH_4$ ή $NaBH_4$, ώστε να μην επηρεάζονται τυχόν διπλοί δεσμοί C=C στο μόριο



http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lecture_8_._aldehydes_and_ketones_108_chem_1436-1437_from_shatha_1.pptx

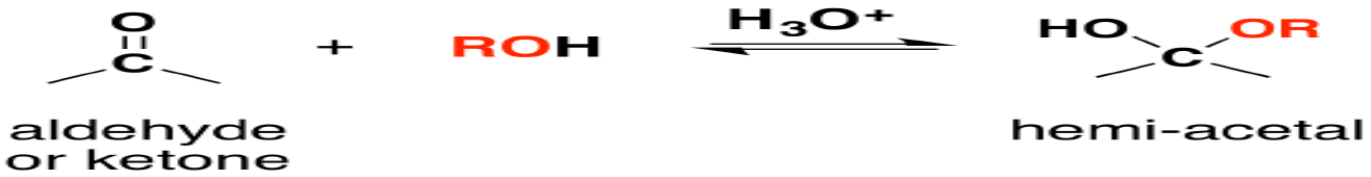
Αντίδραση με ενώσεις Grignard

Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις , Αθ. Σταμούλης, 2008



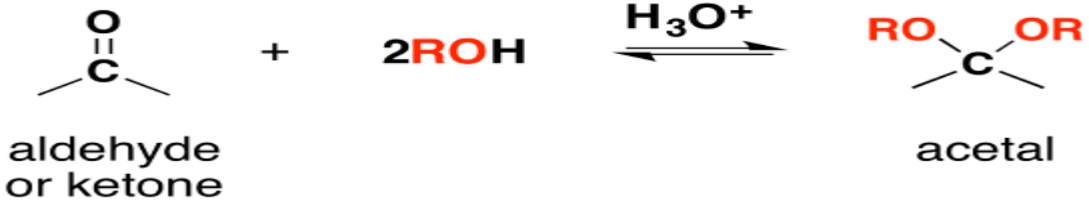
Προσθήκη αλκοολών σε αλδεΰδες και κετόνες

- **Ημιακετάλες σχηματίζονται όταν σε αλδεΰδες ή κετόνες προστίθεται ένα μόριο αλκοόλης.** Είναι ταυτόχρονα αλκοόλες και αιθέρες εφόσον στον ίδιο C συνδέεται και υδροξυλομάδα και αιθερομάδα. Είναι ασταθείς και δεν απομονώνονται συνήθως.



https://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactivity_of_Aldehydes_%26_Ketones/Addition_of_Alcohols_to_form_Hemiacetals_and_Acetals

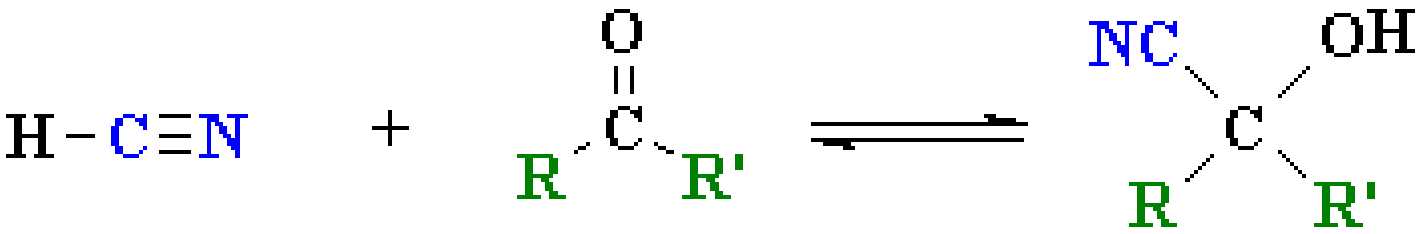
- **Κετάλες σχηματίζονται όταν σε αλδεΰδες ή κετόνες προστίθενται δύο μόρια αλκοόλης.** Έχουν δύο αιθερικές ομάδες και μπορούν ως σταθερές ενώσεις να απομονωθούν.



https://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactivity_of_Aldehydes_%26_Ketones/Addition_of_Alcohols_to_form_Hemiacetals_and_Acetals

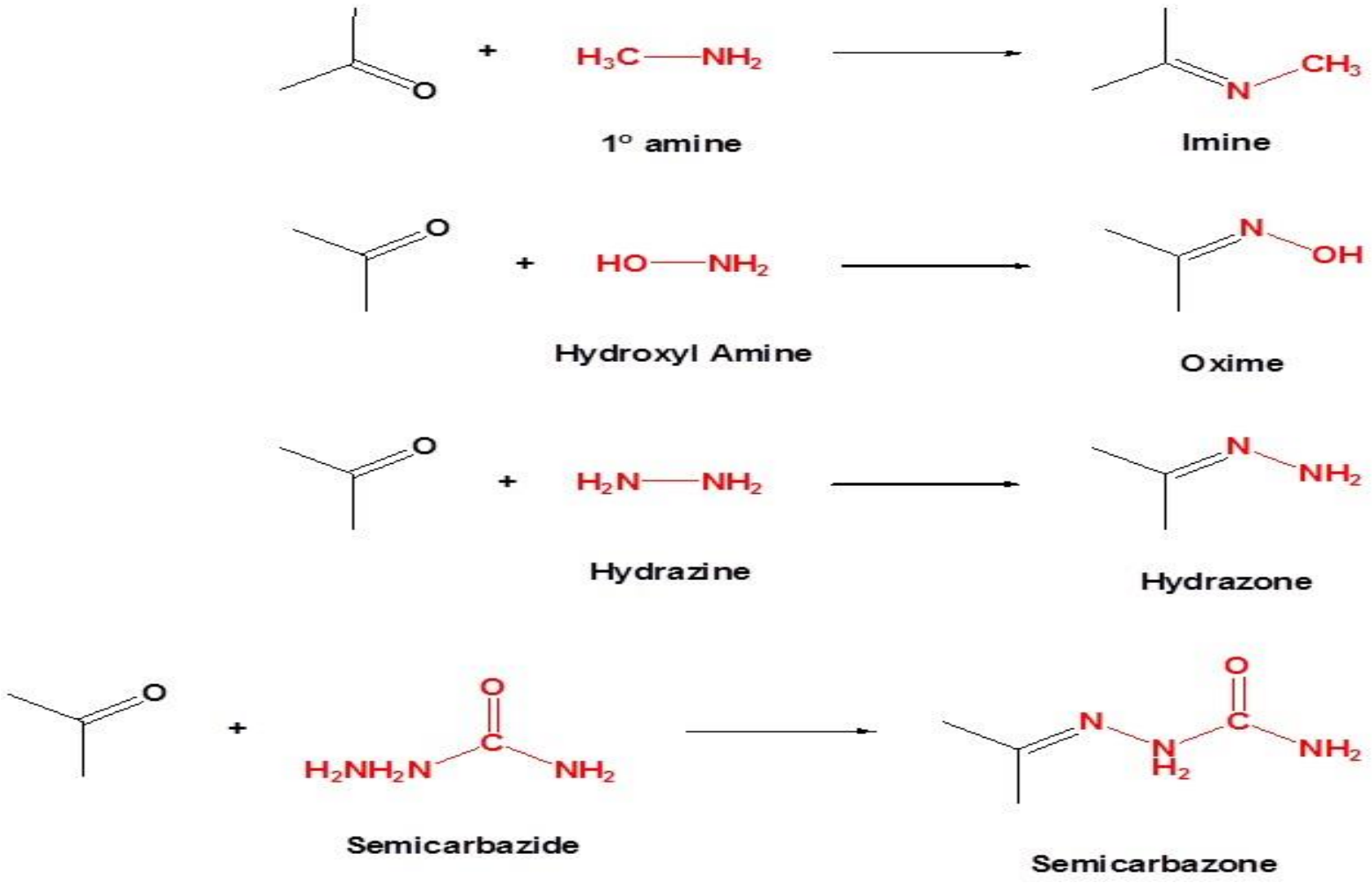
- Οι ημιακετάλες έχουν σημασία στη χημεία των υδατανθράκων.

Προσθήκη HCN σε αλδεΰδες και κετόνες σχηματισμός κυανυδρίνων



http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch17/ch17-3-2-1.html

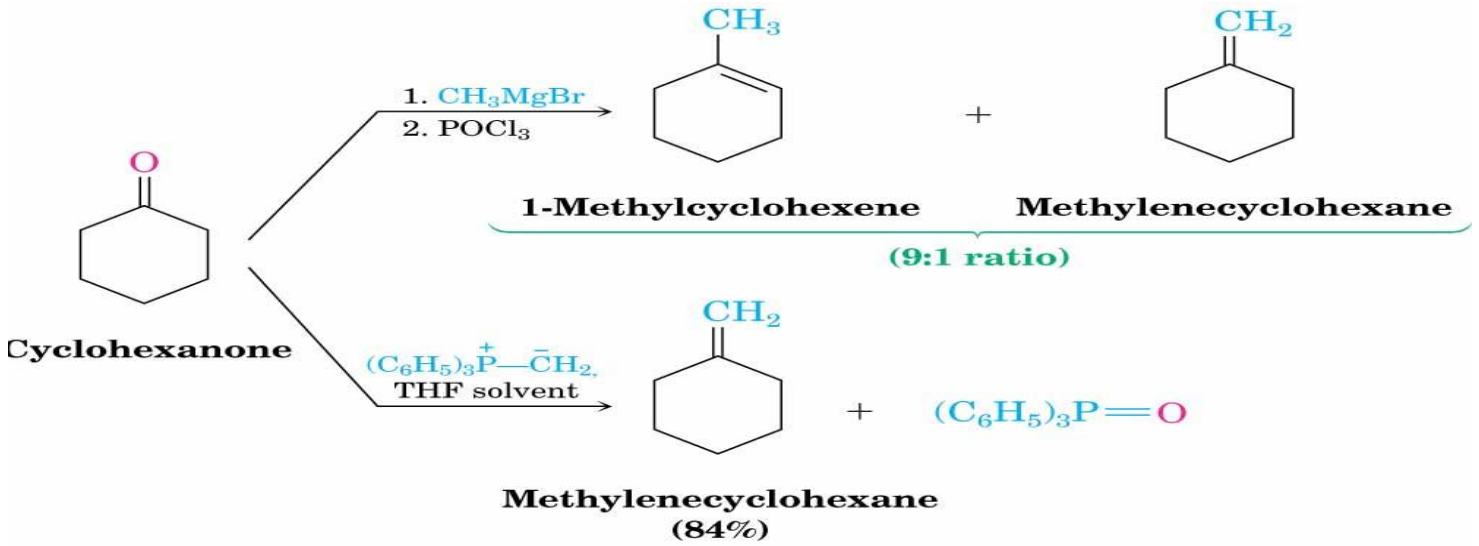
Προσθήκη αζωτούχων ενώσεων σε αλδεΰδες και κετόνες



https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Purdue/Purdue%3A_Chem_26605%3A_Organic_Chemistry_II_(Lipton)/Chapter_13._Addition-Elimination_Sequences/13.1%3A_Nucleophilic_Addition-Elimination/13.1.3_Reaction_of_Aldehydes_and_Ketones_with_Nitrogen_Nucleophiles

Αντίδραση Wittig

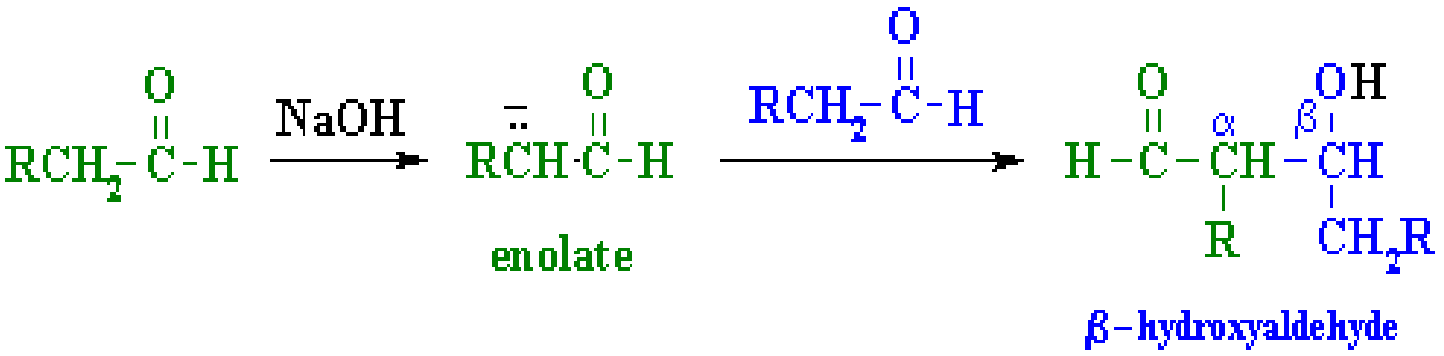
- Είναι από τις σημαντικότερες αντιδράσεις των καρβονυλικών ενώσεων. Οδηγεί σε σχηματισμό αλκενίου.
- Η αντίδραση κυκλοεξανόνης με τριφαίνυλοφωσφίνη, (Wittig), δίνει αλκένιο συγκεκριμένης δομής, ενώ προσθήκη CH_3MgBr σε κυκλοεξανόνη και η αφυδάτωση με $POCl_3$, δίνει ένα μίγμα δύο αλκενίων.



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Αλδολική συμπύκνωση

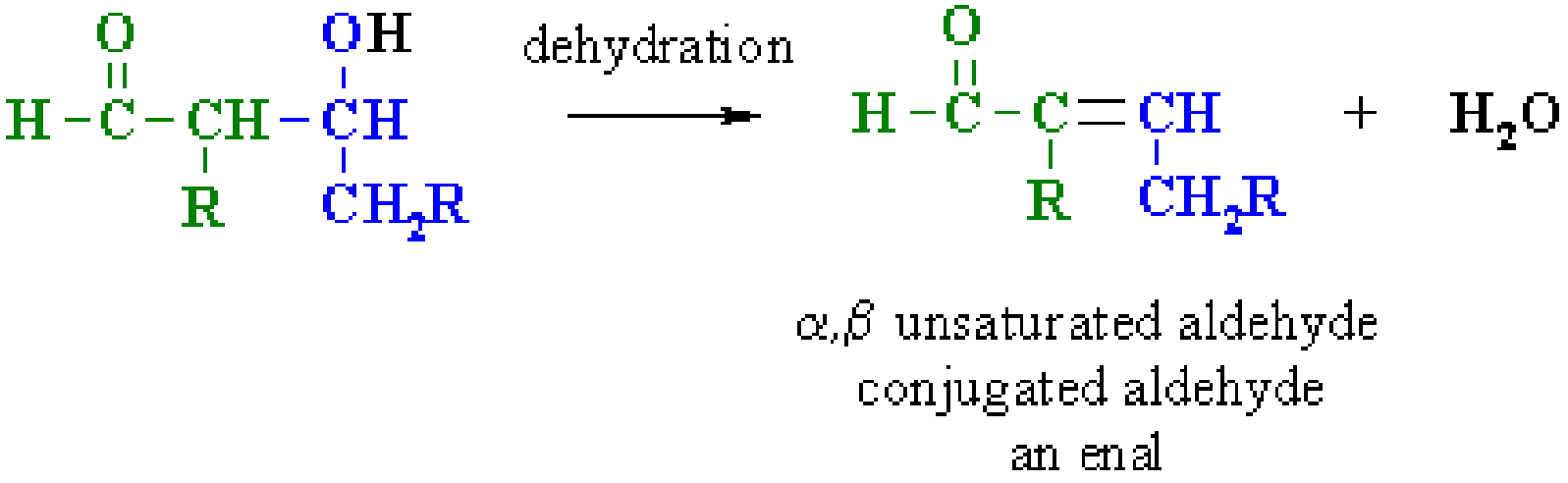
- Τέτοιου τύπου αντίδραση, δίνουν αλδεΰδες και κετόνες με α-άτομα υδρογόνου, δηλαδή υδρογόνα που συνδέονται με τον πρώτο άνθρακα μετά το καρβονύλιο, (α-άνθρακα).
- Τα α-άτομα υδρογόνου, είναι πιο όξινα, άρα αποσπώνται ευκολότερα με επίδραση βάσεων, σχηματίζοντας ενολικά ιόντα.
- Εάν σε αλδεΰδη ή κετόνη με α-Η προστεθεί βάση, δύο μόρια αυτής συνδέονται και σχηματίζεται μια αλδόλη, δηλαδή ένα μόριο που είναι και αλκοόλη και αλδεΰδη .



http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch18/ch18-3-4.html

Αλδολική συμπύκνωση

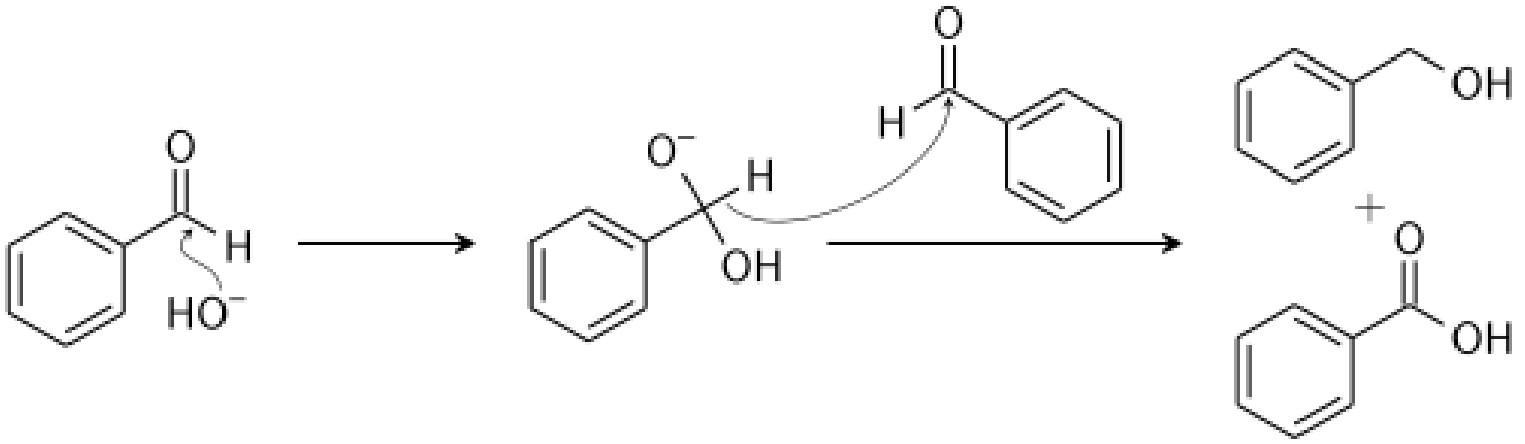
- Στη συνέχεια από την αλδόλη αποβάλλεται ένα μόριο νερού και δημιουργείται διπλός δεσμός C=C μεταξύ των μορίων που συμπυκνώθηκαν.
- Για την αφυδάτωση είναι δυνατόν να απαιτηθεί θέρμανση παρουσία οξέος ή βάσεως, ή αυτή να γίνει αυθόρμητα.



http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch18/ch18-3-4.html

Αντίδραση Cannizzaro

- Αλδεΰδες οι οποίες δεν διαθέτουν α-Η, δεν δίνουν αλδολική συμπύκνωση, αλλά την αντίδραση Cannizzaro.
- Κατά την αντίδραση αυτή, ένα μόριο αλδεΰδης υφίσταται αναγωγή σε αλκοόλη και το άλλο οξείδωση σε καρβοξυλικό οξύ.



https://en.wikipedia.org/wiki/Cannizzaro_reaction

Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- Χημεία Στοιχεία Γενικής Οργανικής και Βιολογικής Χημείας, Σπηλιόπουλος Ιωακείμ, Βάκρος Ιωάννης, Ξαπλαντέρη Μαρία, 2015, Εκδόσεις Κάλλιπος
- http://biology.reachingfordreams.com/chemistry-cheat-sheet/organic-chemistry/32-aldehydes-and-ketones
- http://sydney.edu.au/science/chemistry/~george/aldehydes.html
- http://www.kau.edu.sa/GetFile.aspx?id=194106&fn=Ketones%20and%20Aldehydes.ppt
- https://moodle2.units.it/pluginfile.php/216528/mod_resource/content/1/10%20Carbonyl%20Compounds.%20Aldehydes%20and%20Ketones.pdf
- http://www.biology.uoc.gr/courses/BIO6_Organiki_Ximia/documents/Lecture13.pdf
- http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lecture_8_._aldehydes_and_ketones_108_chem_1436-1437_from_shatha_1.pptx
- https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/12/reducing-sugars/
- https://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactivity_of_Aldehydes_%26_Ketones/Addition_of_Alcohols_to_form_Hemiacetals_and_Acetals
- http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch17/ch17-3-2-1.html
- https://en.wikipedia.org/wiki/Cannizzaro_reaction
- http://sydney.edu.au/science/chemistry/~george/aldehydes.html
- http://www.kau.edu.sa/GetFile.aspx?id=194106&fn=Ketones%20and%20Aldehydes.ppt