



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

Οργανική Χημεία

10^η Ενότητα

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



➤ Αλδεΐδες - Κετόνες

➤ Δομή καρβονυλίου

➤ Φυσικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

➤ Ονοματολογία αλδεϋδών και κετονών

➤ Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών

➤ Χημικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

➤ Μέθοδοι ανίχνευσης αλδεϋδών



Καρβονυλικές ενώσεις

- Σημαντικότετη κατηγορία ενώσεων. Βρίσκονται στη φύση παντού, (ως βιολογικές ενώσεις, φαρμακευτικά προϊόντα κ.λ.π.).
- Κάποιες κοινές κατηγορίες καρβονυλικών ενώσεων, είναι αυτές που αναγράφονται στον Πίνακα που ακολουθεί:

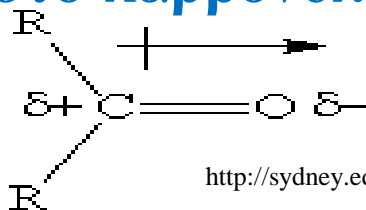
Class	General Formula	Class	General Formula
ketones	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	aldehydes	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
carboxylic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	acid chlorides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
esters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	amides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

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



Δομή καρβονυλίου

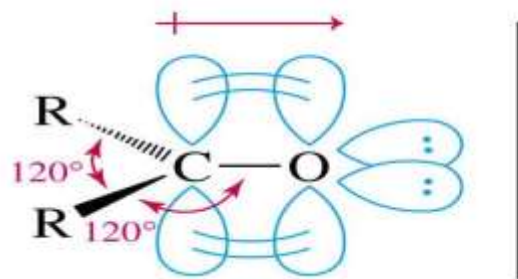
- Ο δεσμός C=O στο καρβονύλιο είναι πολικός:



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

- Ο δεσμός C=O στο καρβονύλιο έχει μικρότερο μήκος και μεγαλύτερη ισχύ από το δεσμό C=C των αλκενίων.
- Ο καρβονυλικός C, έχει sp^2 υβριδισμό και σχηματίζει 3 σ δεσμούς, ενώ το 4ο ηλεκτρόνιο σθένους του στο p τροχιακό, αλληλεπικαλυπτόμενο με p τροχιακό του οξυγόνου, σχηματίζει και έναν π δεσμό.

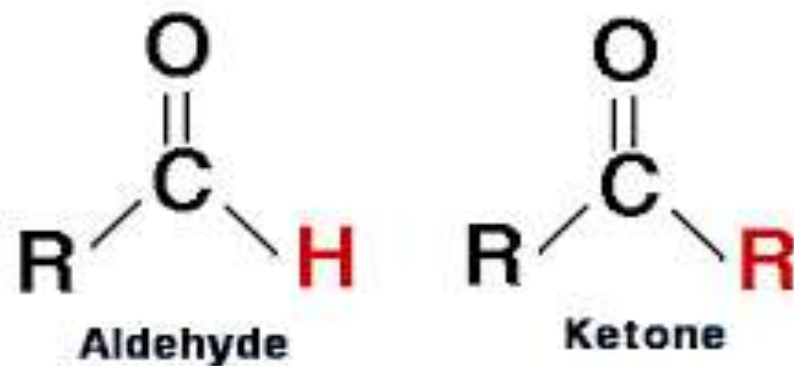
	<i>length</i>	<i>energy</i>
ketone C=O bond	1.23 Å	178 kcal/mol (745 kJ/mol)
alkene C=C bond	1.34 Å	146 kcal/mol (611 kJ/mol)



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

Αλδεΐδες - Κετόνες

- Οι αλδεΐδες και οι κετόνες, ανήκουν στις καρβονυλικές ενώσεις.
- Οι αλδεΐδες 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

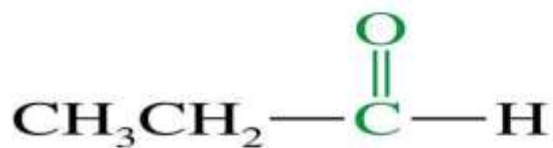
- Ως συνέπεια της πολικότητας του καρβonyλίου, τόσο οι αλδεϋδες όσο και οι κετόνες, εμφανίζουν υψηλότερα σημεία ζέσεως από τα αλκάνια παρόμοιου Mr, εφόσον αναπτύσσουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από αυτά.
- Ωστόσο επειδή δεν σχηματίζουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, τα σημεία ζέσεώς τους είναι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



butane
bp 0°C



methoxyethane
bp 8°C



propanal
bp 49°C



acetone
bp 56°C



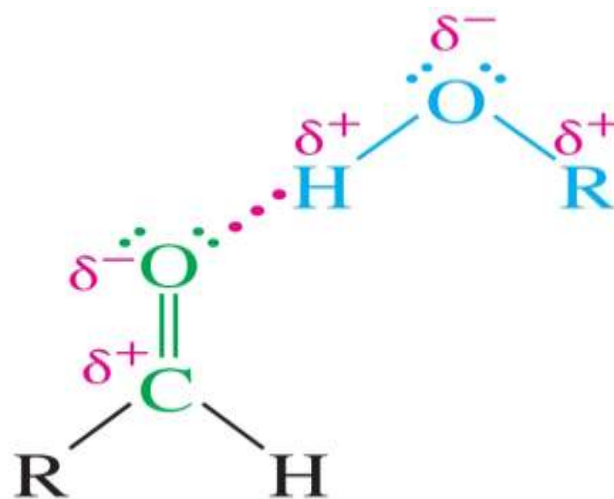
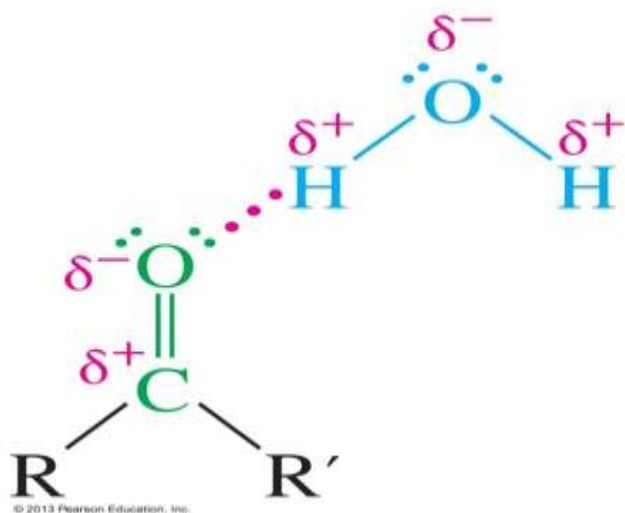
1-propanol
bp 97°C

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



Διαλυτότητα αλδεϋδών και κετονών

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



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.

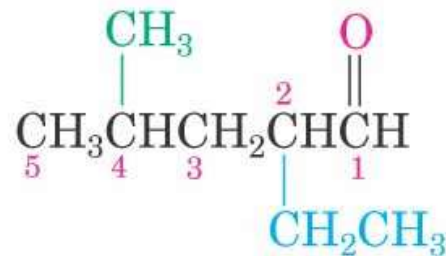


Ethanal
(Acetaldehyde)

© 2004 Thomson/Brooks Cole



Propanal
(Propionaldehyde)



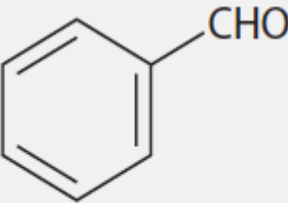
2-Ethyl-4-methylpentanal



Ονοματολογία αλδεϋδών

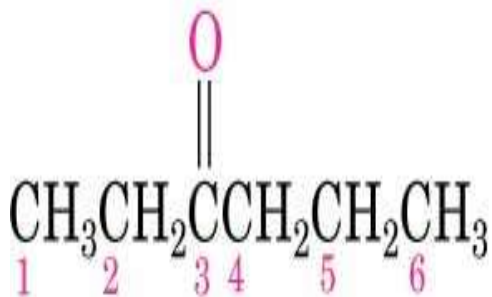
- Εάν η ομάδα $-CHO$ είναι προσαρτημένη σε δακτύλιο, χρησιμοποιείται το επίθεμα –καρβαλδεϋδη.

John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

Χημικός τύπος	Εμπειρική ονομασία	Συστηματική ονομασία
$HCHO$	Φορμαλδεϋδη	Μεθανάλη
CH_3CHO	Ακεταλδεϋδη	Αιθανάλη
$H_2C=CHCHO$	Ακρολεΐνη	Προπενάλη
$CH_3CH=CHCHO$	Κροτοναλδεϋδη	2-Βουτενάλη
	Βενζαλδεϋδη	Βενζολοκαρβαλδεϋδη

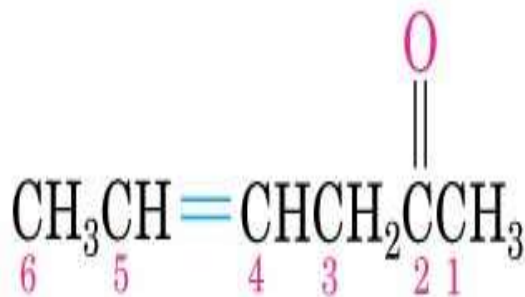
Ονοματολογία κετονών

- 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 την αρίθμηση 1.

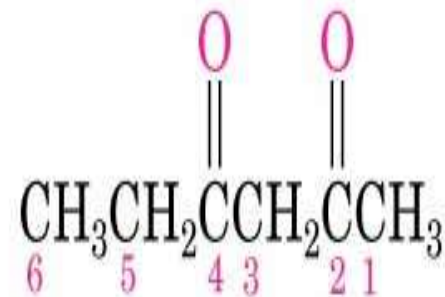


3-Hexanone

© 2004 Thomson/Brooks Cole



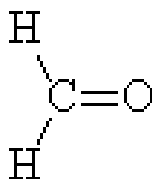
4-Hexen-2-one



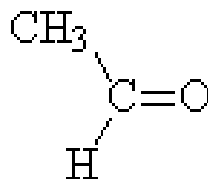
2,4-Hexanedione



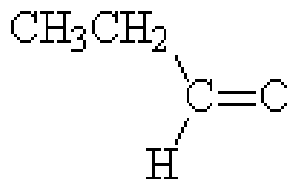
Κοινές ονομασίες αλδεϋδών και κετονών



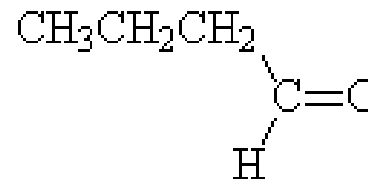
formaldehyde
(methanal)



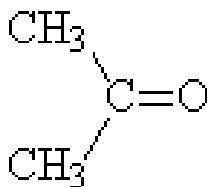
acetaldehyde
(ethanal)



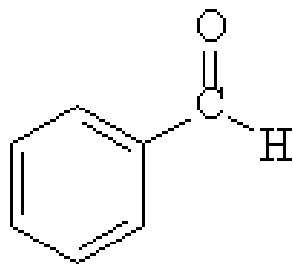
propionaldehyde
(propanal)



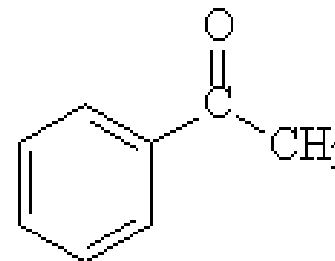
butyraldehyde
(butanal)



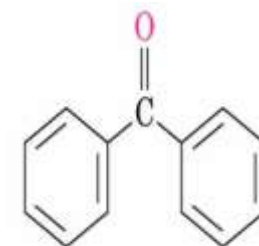
acetone
(propanone)



benzaldehyde



acetophenone



Benzophenone

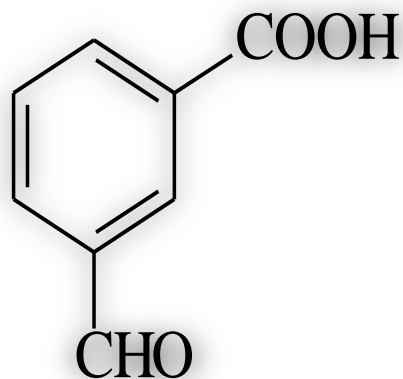
© 2004 Thomson/Brooks Cole

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

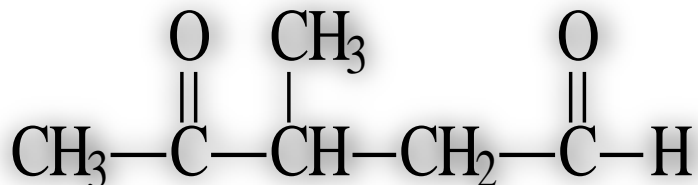


Η ομάδα RCO- ως υποκαταστάτης

- 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 αλδεΐδης είναι υψηλότερη από αυτή της κετόνης.
 - Η ομάδα -CHO είναι φορμυλο ομάδα ή φορμύλιο.



3- φορμυλο βενζοϊκό οξύ

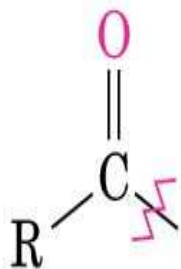


3-μέθυλο-4-οξοπεντανάλη



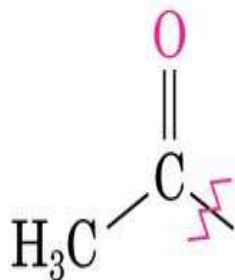
Η ομάδα RCO- ως υποκαταστάτης

- Η ομάδα $\text{CH}_3\text{CO}-$ είναι ακετυλο ομάδα ή ακετύλιο.
- Η ομάδα $-\text{CHO}$ είναι φορμυλο ομάδα ή φορμύλιο.
- Η ομάδα $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ είναι βενζοϋλο ομάδα ή βενζύλιο.

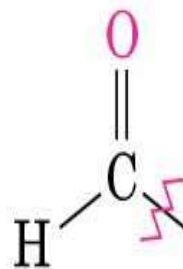


An acyl group

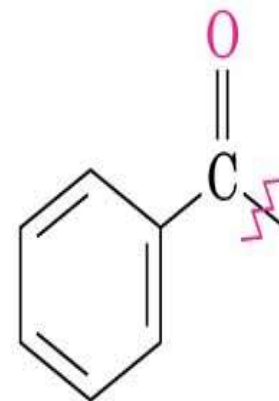
© 2004 Thomson/Brooks Cole



Acetyl



Formyl



Benzoyl

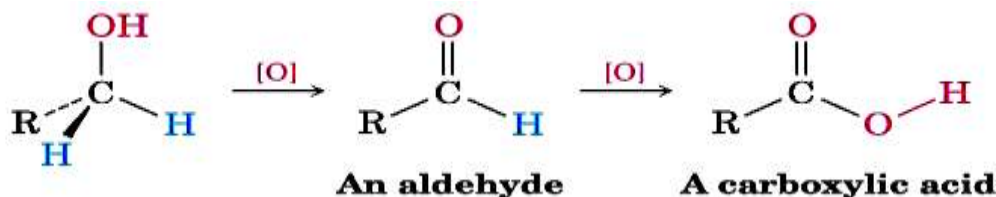


Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών:

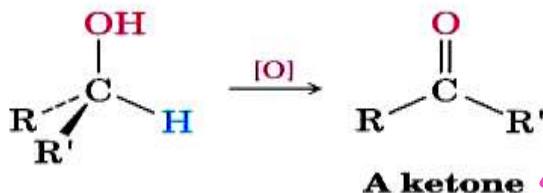
α) Οξείδωση αλκοολών

- Οι 1° αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεϋδες, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς καρβοξυλικά οξέα.
- Η ισχύς του οξειδωτικού είναι αυτή που καθορίζει αν το τελικό προϊόν θα είναι αλδεϋδη ή καρβοξυλικό οξύ. Οξειδωτικά ισχυρά όπως το $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, το KMnO_4 και το CrO_3 , δίνουν καρβοξυλικό οξύ, ενώ η χλωροχρωμική πυριδίνη (PCC), δίνει αλδεϋδη.

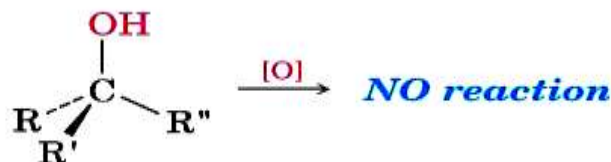
Primary alcohol



Secondary alcohol



Tertiary alcohol



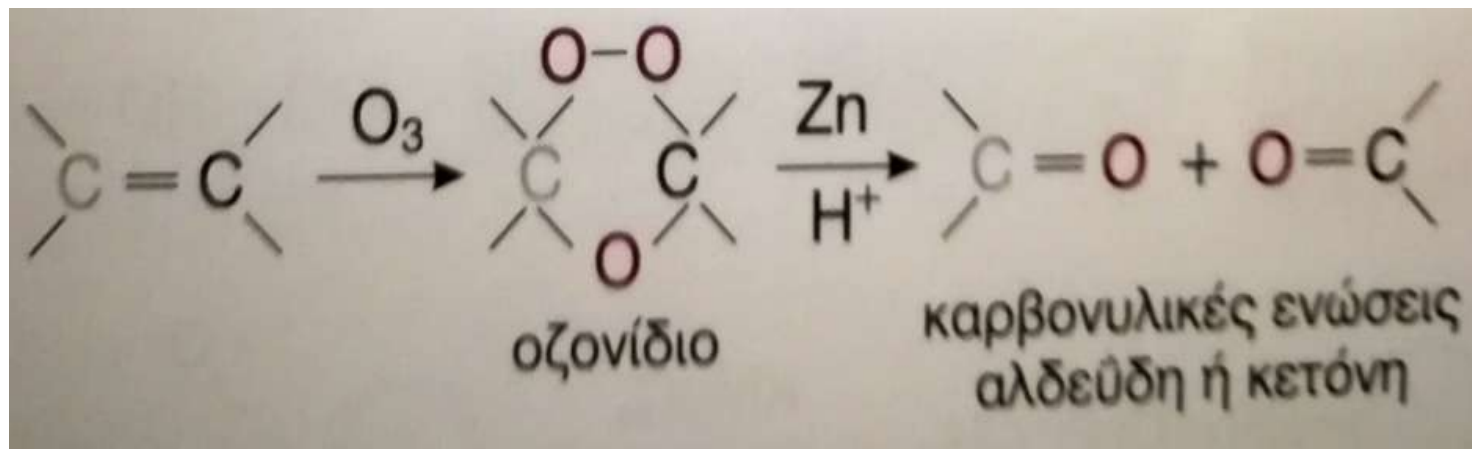
2° αλκοόλες → κετόνες
3° αλκοόλες δεν οξειδώνονται



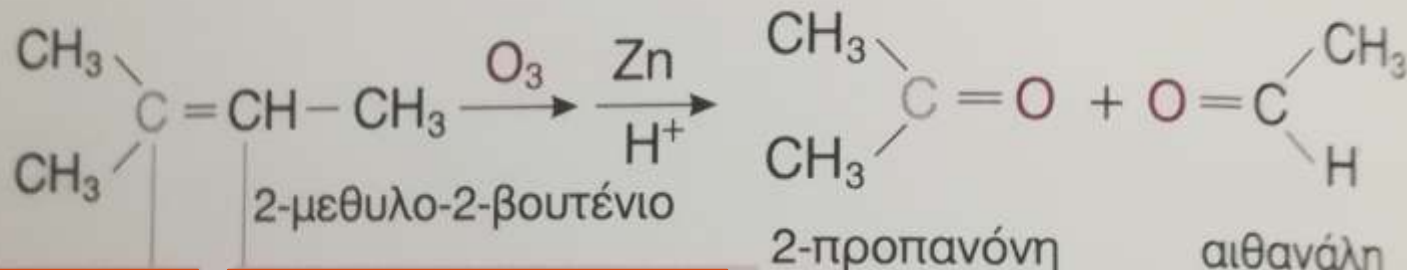
Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών:

β) Οξείδωση αλκενίων

- Οζονόλυση αλκενίων



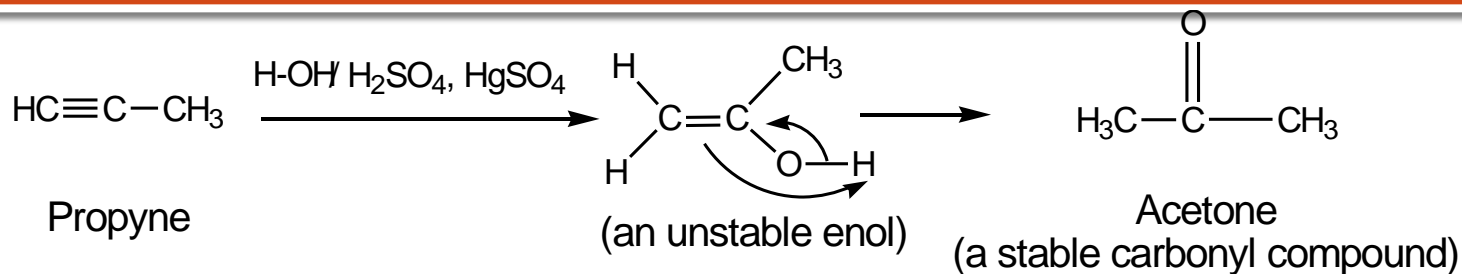
Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008



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

Αυτός ο C του δ.δ.
δεν έχει H άρα
θα σχηματιστεί
αλδεΐδη.

Μέθοδοι σύνθεσης αλδεϋδών και κετονών: γ) Ενουδάτωση αλκυνίων

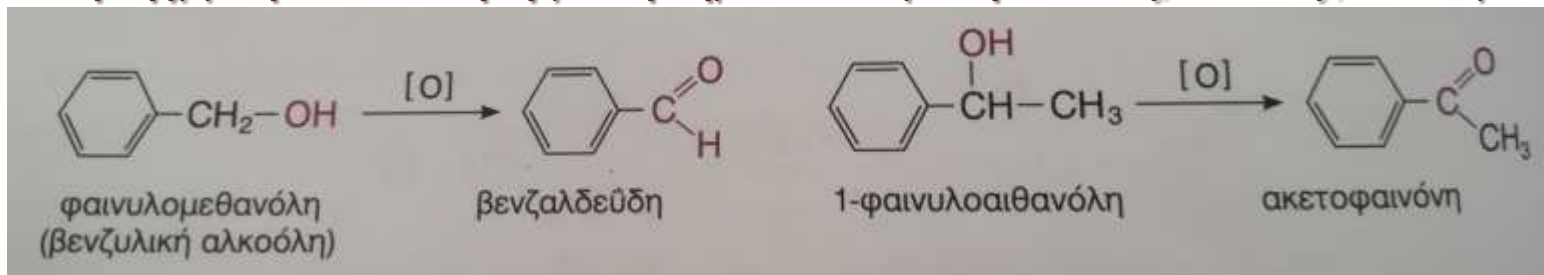




Μέθοδοι σύνθεσης αρωματικών αλδεϋδών και κετονών

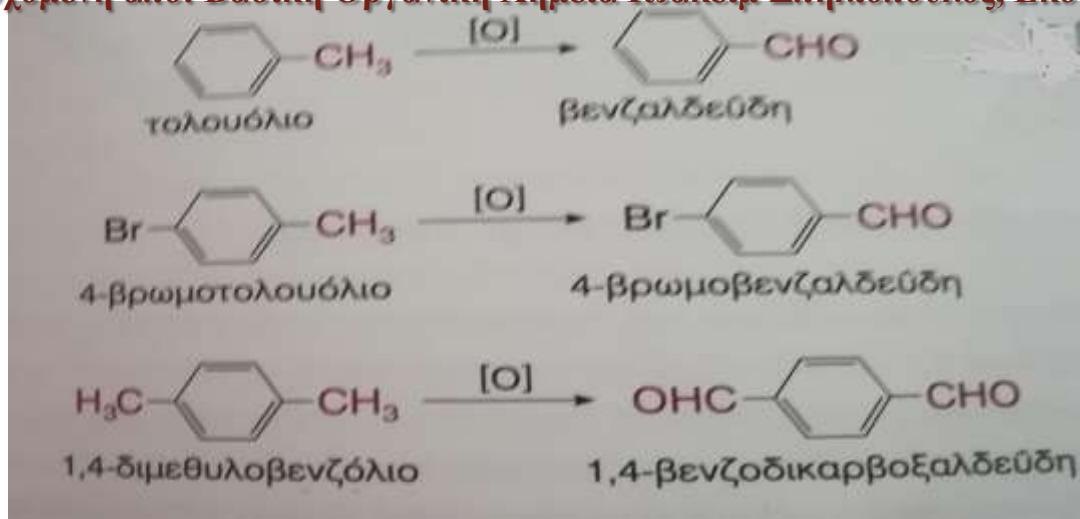
1. Συντίθενται όπως οι αλειφατικές από 1° ή 2° αλκοόλες και με χρήση ήπιων οξειδωτικών όπως για παράδειγμα το MnO_2 .

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



2. Με οξείδωση μεθυλοβενζολίων

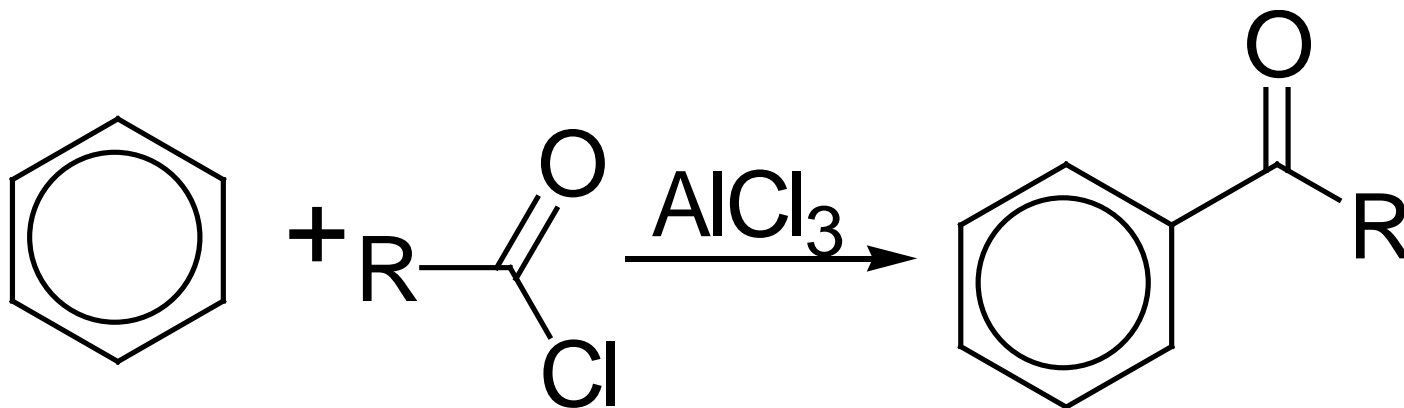
Εικόνα προερχόμενη από: Βασική Οργανική Χημεία Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις, Αθ. Σταμούλης, 2008





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](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 ($: \text{Nu}$) ή αρνητικά φορτισμένες ($: \text{Nu}^-$)

Some negatively charged nucleophiles

- $\text{H}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (hydroxide ion)}$
- $\text{H}:^- \text{ (hydride ion)}$
- $\text{R}_3\text{C}:^- \text{ (a carbanion)}$
- $\text{R}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (an alkoxide ion)}$
- $\text{N}\equiv\text{C}:^- \text{ (cyanide ion)}$

Some neutral nucleophiles

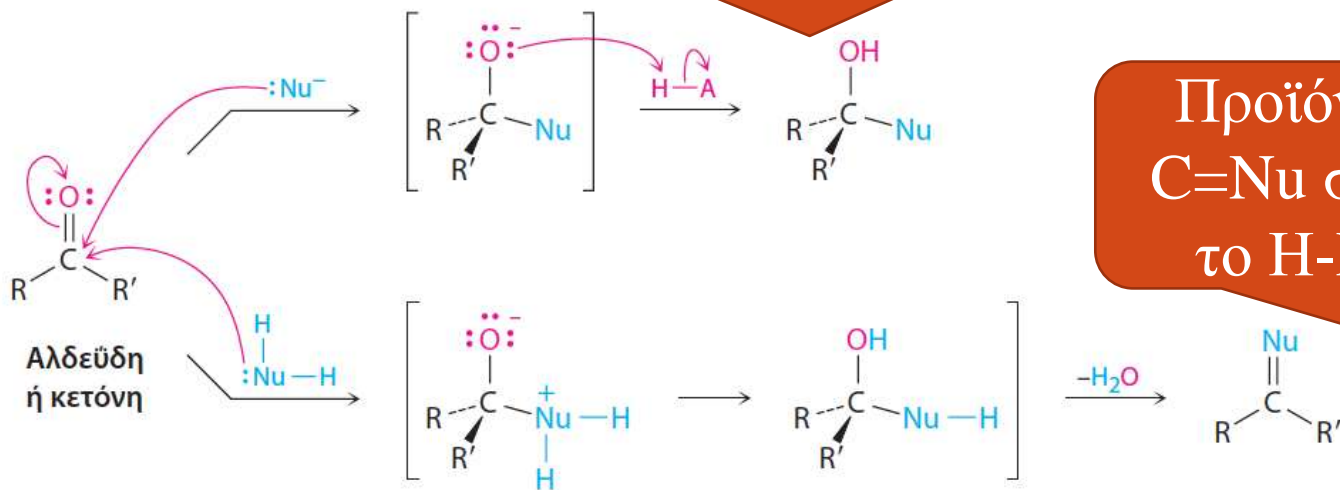
- $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (water)}$
- $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (an alcohol)}$
- $\text{H}_3\text{N}:\text{ (ammonia)}$
- $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \text{ (an amine)}$

Χημικές ιδιότητες αλδεϋδών και κετονών

ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗ

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

Αλκοόλη σχηματίζεται όταν το H-Nu είναι HCN, ROH, LiAlH₄, NaBH₄ R-MgX



Προϊόν με διπλό δεσμό C=Nu σχηματίζεται όταν το H-Nu είναι H₂N-Y



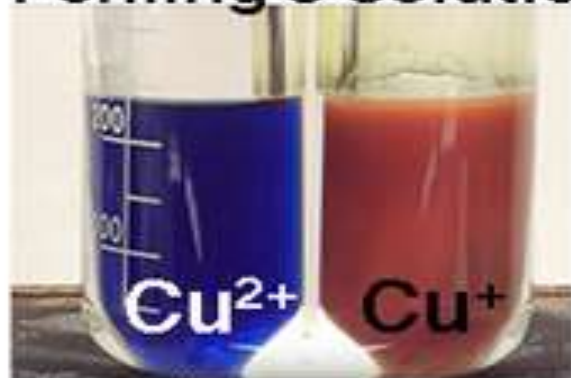
Οξείδωση αλδεϋδών

- Η οξείδωση προς καρβοξυλικά οξέα, είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα των αλειφατικών μα και των αρωματικών αλδεϋδών. Οι κετόνες δεν οξειδώνονται.
- Επειδή οι αλδεϋδες οξειδώνονται εύκολα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ήπια οξειδωτικά όπως το αντιδραστήριο Fehling, (βασικό διάλυμα ιόντων χαλκού) και το αντιδραστήριο Tollens, (διάλυμα ιόντων $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).
- 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

Fehling's solution



**Control
(blue)**

**Positive
test
(red)**

Tollens Test



**Control
(clear)**

**Positive
test
(silver
mirror)**

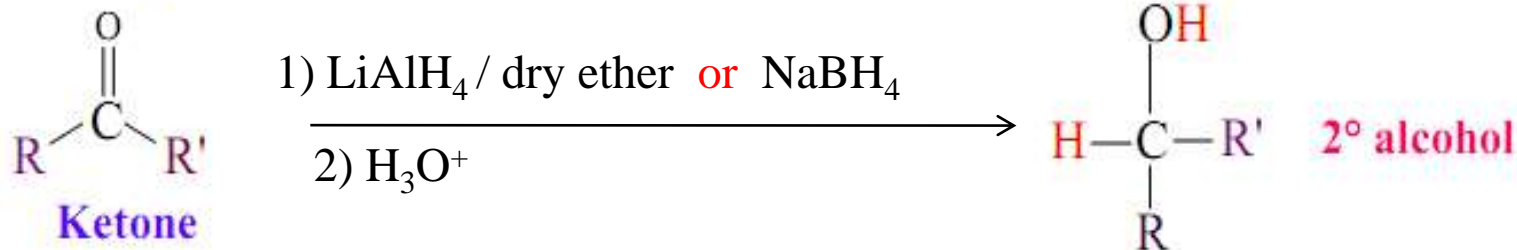
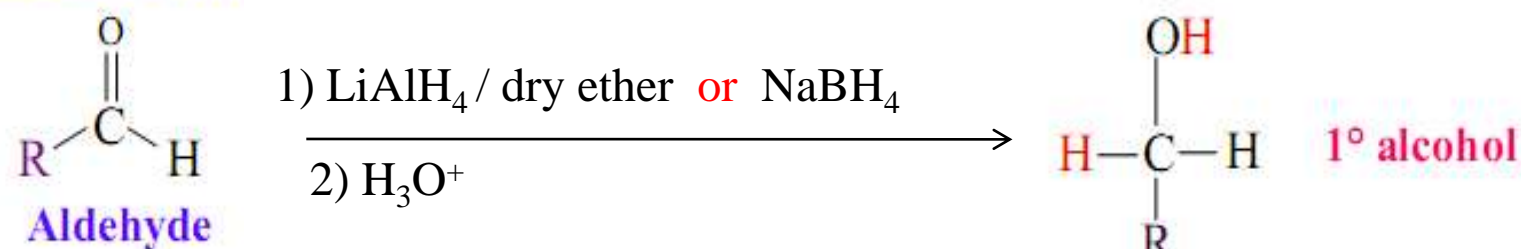
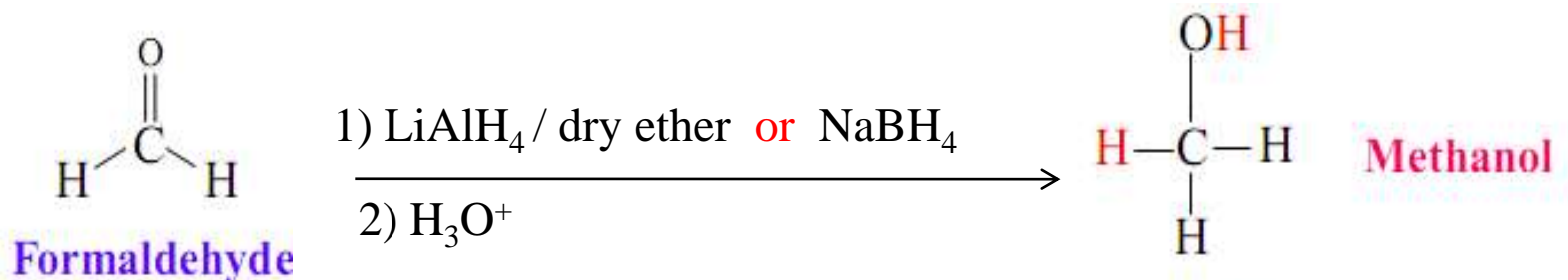
<https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/12/reducing-sugars/>

Αναγωγή αλδεϋδών και κετονών

Αναγωγή αλδεϋδών οδηγεί σε 1° Αλκοόλες

Αναγωγή κετόνων οδηγεί σε 2° αλκοόλες

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

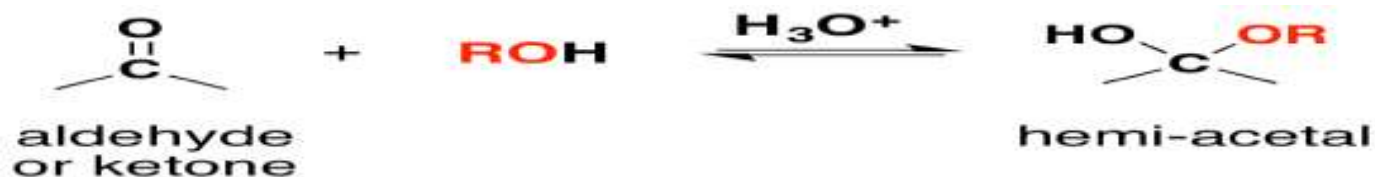


http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/lecture_8_aldehydes_and_ketones_108_chem_1436-1437_from_shatha_1.pptx



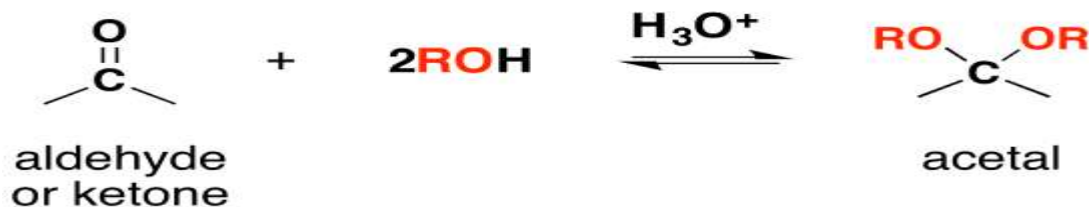
Προσθήκη αλκοολών σε αλδεΐδες και κετόνες

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

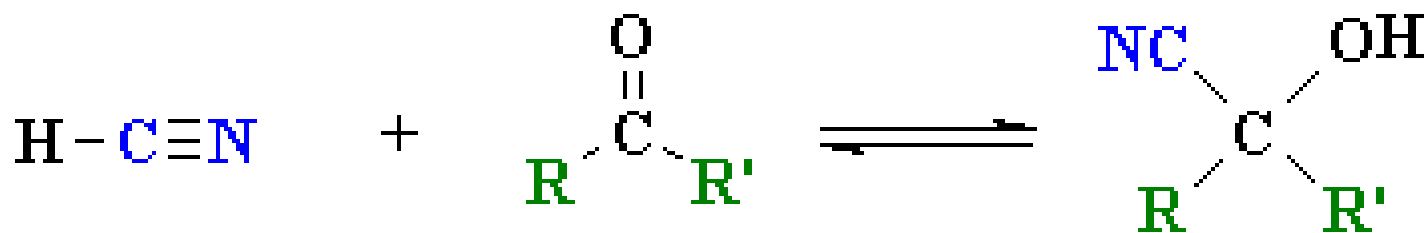


https://chem.libretexts.org/?title=Core/Organic_Chemistry/Aldehydes_and_Ketones/Reactivity_of_Aldehydes_%26_Ketones/Addition_of_Alcohols_to_form_Hemiacetals_and_Acetals

- Οι ημιακετάλες έχουν σημασία στη χημεία των υδατανθράκων.

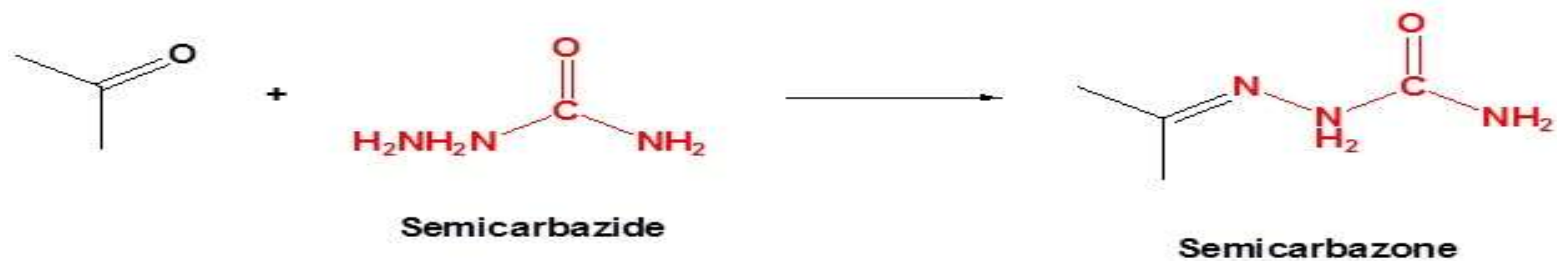
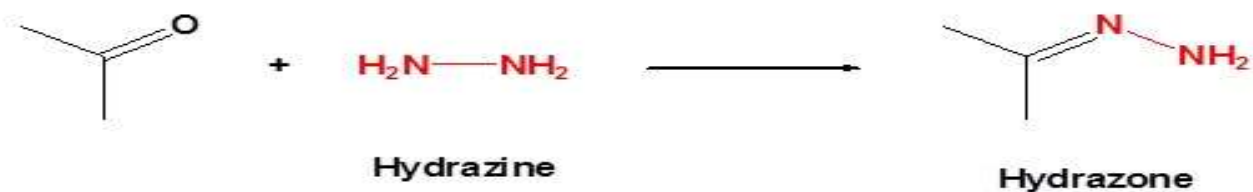
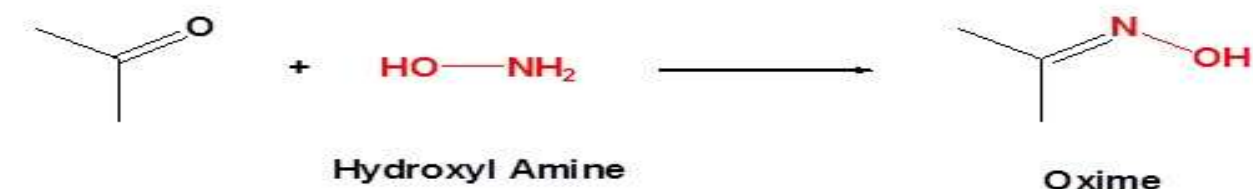
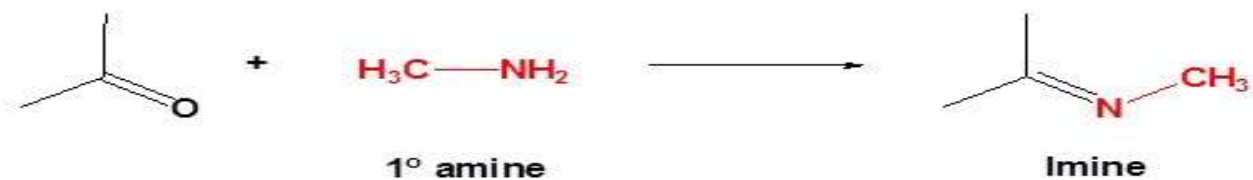


Προσθήκη HCN σε αλδεΐδες και κετόνες σχηματισμός κυανυδρίνων



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

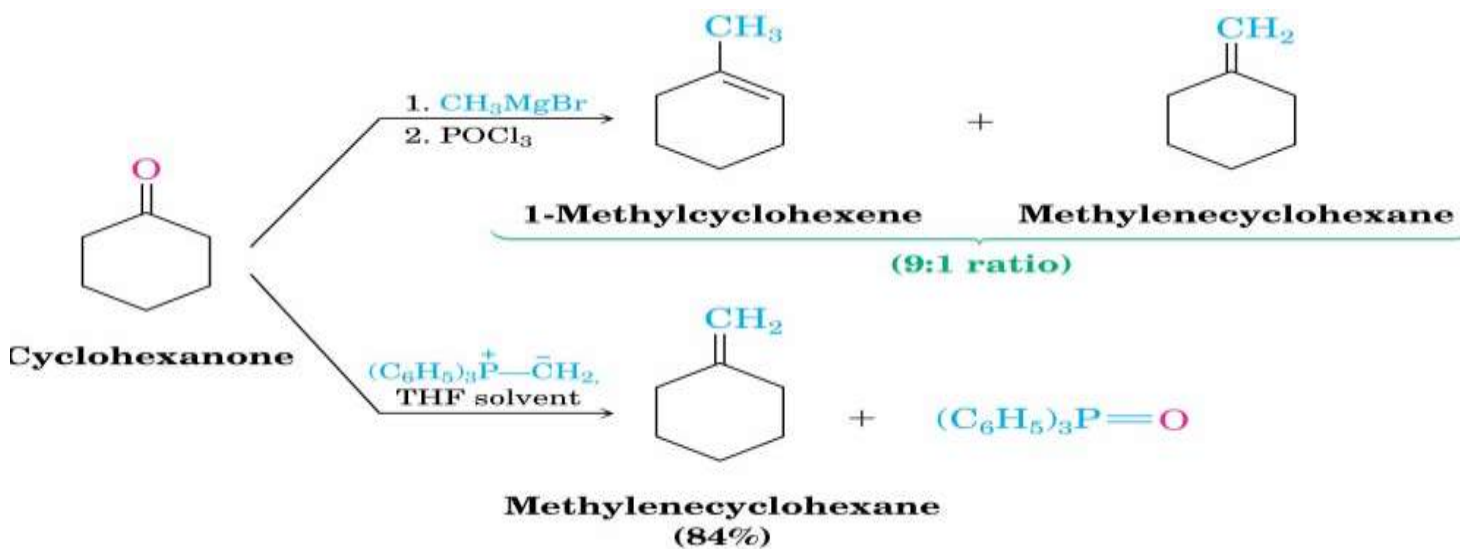
Προσθήκη αζωτούχων ενώσεων σε αλδεΐδες και κετόνες



[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](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

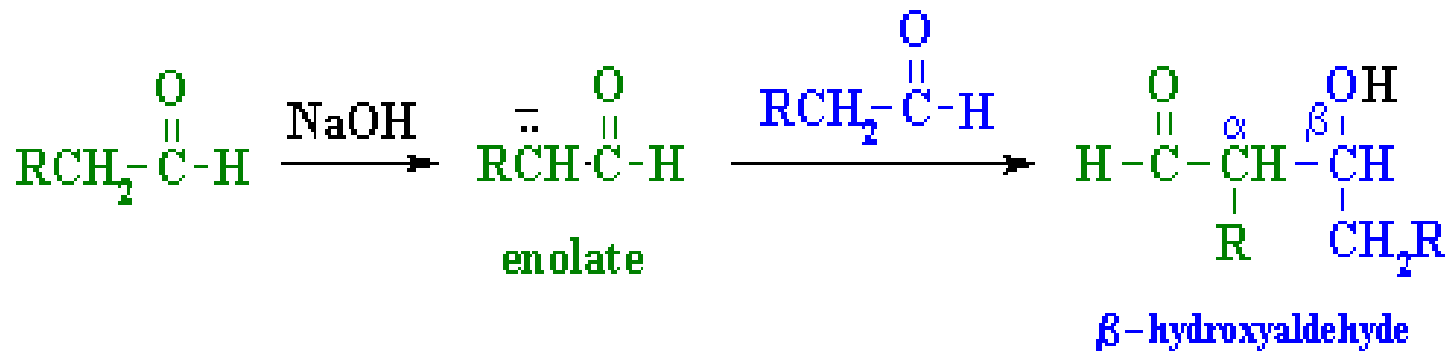
- Είναι από τις σημαντικότερες αντιδράσεις των καρβονυλικών ενώσεων. Οδηγεί σε σχηματισμό αλκενίου.
- Η αντίδραση κυκλοεξανόνης με τριφαινυλοφωσφίνη, (Wittig), δίνει αλκένιο συγκεκριμένης δομής, ενώ προσθήκη CH_3MgBr σε κυκλοεξανόνη και η αφυδάτωση με POCl_3 , δίνει ένα μίγμα δύο αλκενίων.



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Αλδολική συμπύκνωση

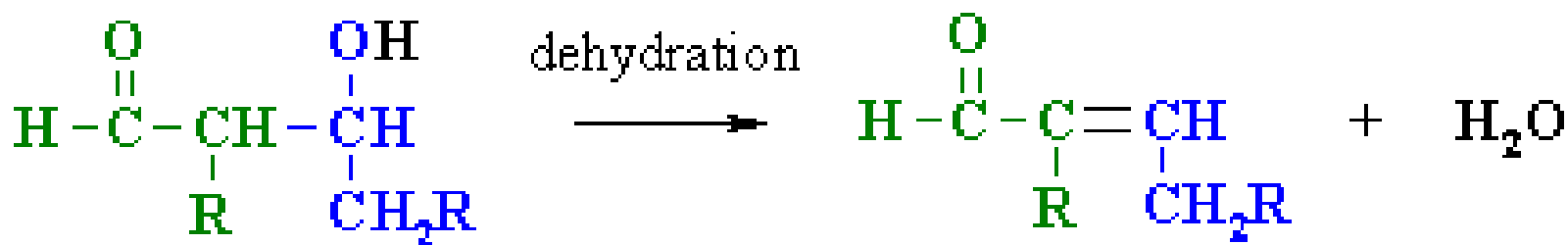
- Τέτοιου τύπου αντίδραση, δίνουν αλδεΐδες και κετόνες με α-άτομα υδρογόνου, δηλαδή υδρογόνα που συνδέονται με τον πρώτο άνθρακα μετά το καρβονύλιο, (α-άνθρακα).
- Τα α-άτομα υδρογόνου, είναι πιο όξινα, άρα αποσπώνται ευκολότερα με επίδραση βάσεων, σχηματίζοντας ενολικά ιόντα.
- Εάν σε αλδεΐδη ή κετόνη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



<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.

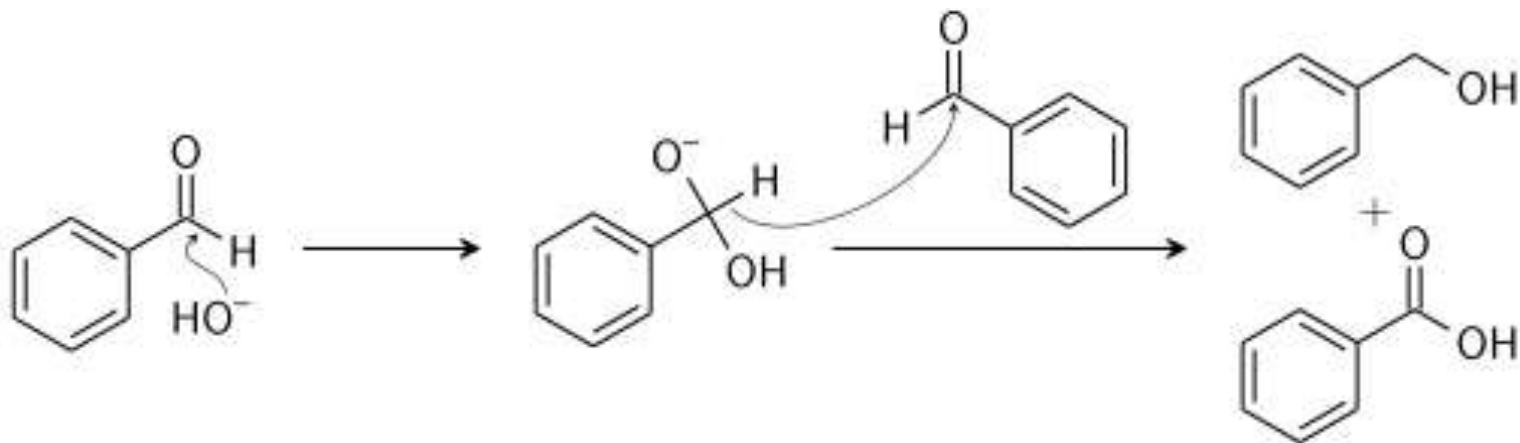


α,β unsaturated aldehyde
conjugated aldehyde
an enal

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

Αντίδραση Cannizzaro

- Αλδεΐδες οι οποίες δεν διαθέτουν α -H, δεν δίνουν αλδολική συμπύκνωση, αλλά την αντίδραση Cannizzaro.
- Κατά την αντίδραση αυτή, ένα μόριο αλδεΐδης 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
- <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>
- 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