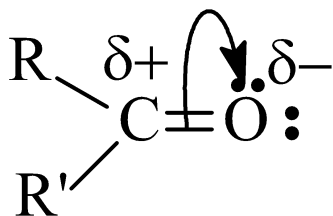
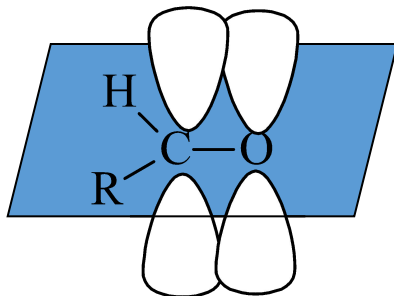


# Органическая химия

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда  
Валерьевна

e-mail: [nadejda\\_73@mail.ru](mailto:nadejda_73@mail.ru)

# Тема лекции: СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ



- $sp^2$ -гибридизация
- 3  $\sigma$ -связи и 1  $\pi$ -связь
- высокая полярность связи  $>C=O$



- электрофильные свойства, то есть способность вступать в реакции с нуклеофильными реагентами ( $Ad_N$ );
- основные свойства;
- кислотные свойства (СН-кислоты)

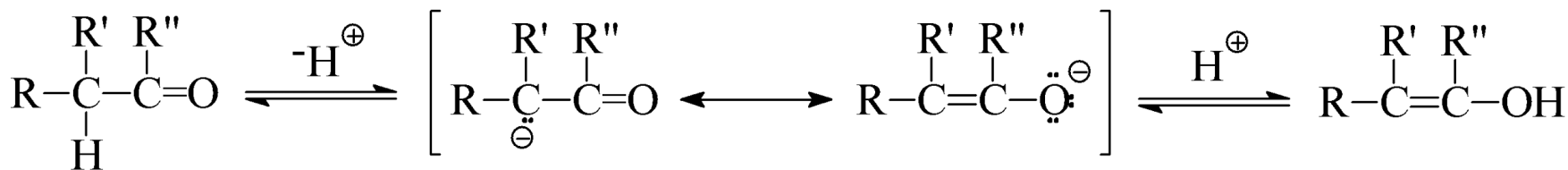
# 1. Кислотные свойства

- при наличии атома водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе



## Кето-енольная таутомерия

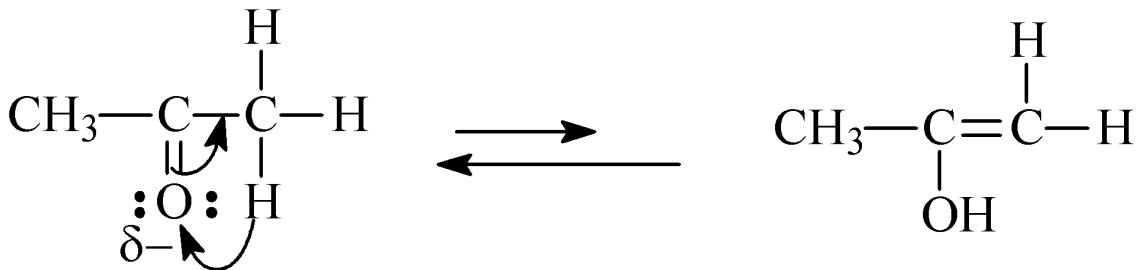
**Таутомерия** – вид изомерии, при котором изомеры могут переходить друг в друга, находясь в растворе в состоянии *динамического равновесия*.



альдегид или кетон  
(кетонная форма)

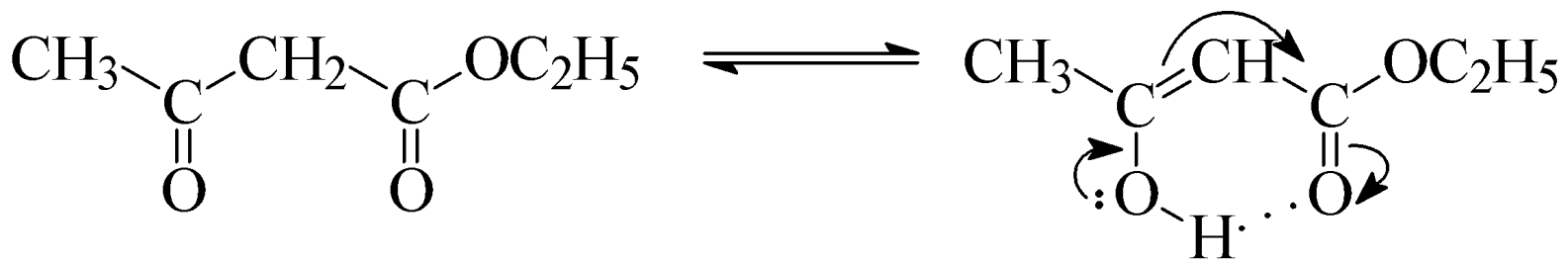
енол  
(енольная форма)

## • Кето-енольная таутомерия

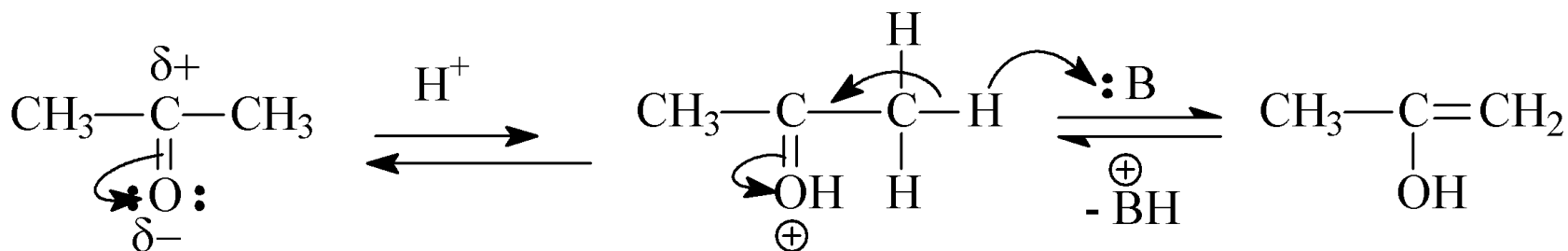


Кетонная форма

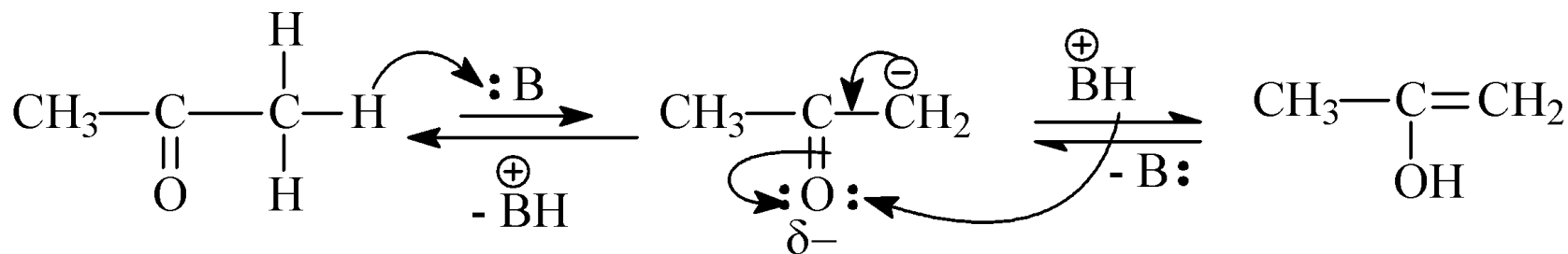
енольная форма ( $2.4 \times 10^{-4}\%$ )



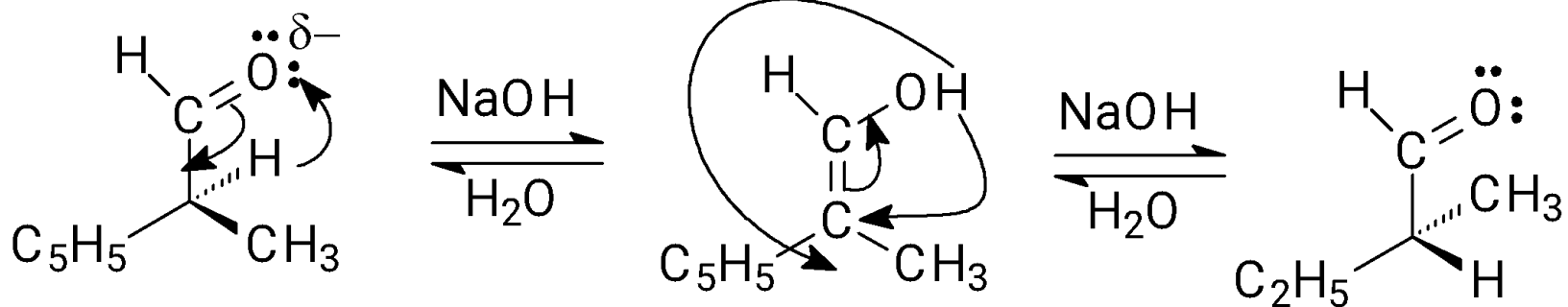
## • Механизм кислотного катализа



## • Механизм основного катализа



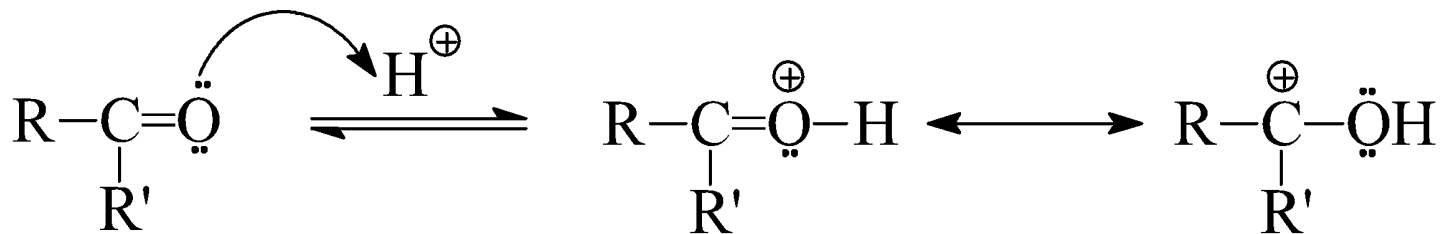
• Рацемизация в ходе кето-енольной таутомерии



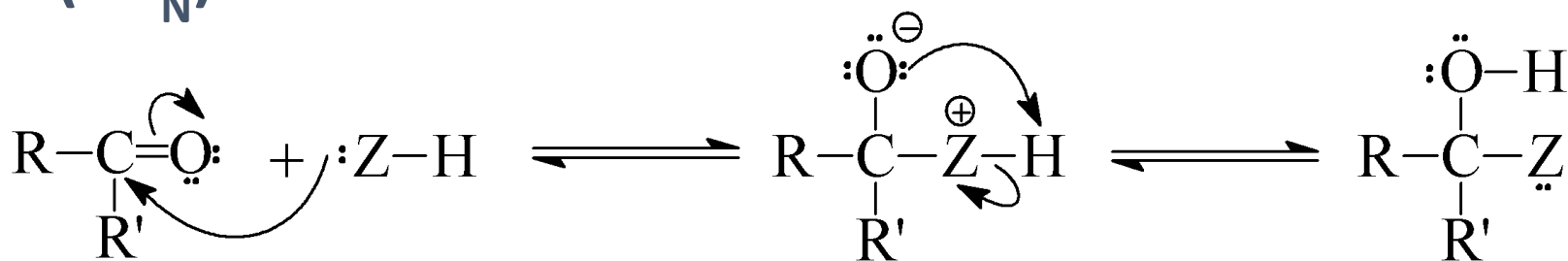
(S)-2-метилбутаналь

(R)-2-метилбутаналь

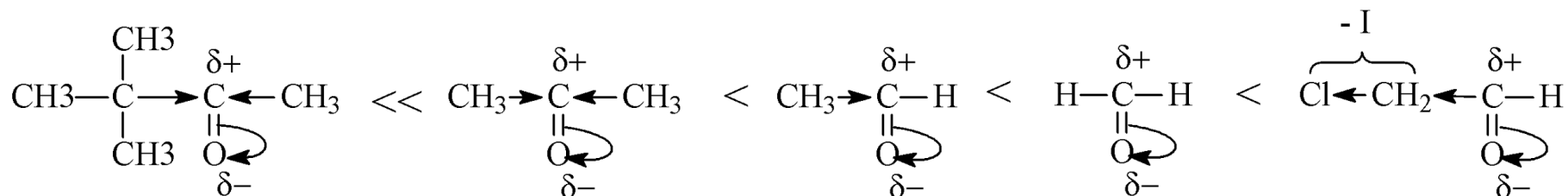
## • Основность альдегидов и кетонов



## • Реакции нуклеофильного присоединения (Ad<sub>N</sub>)

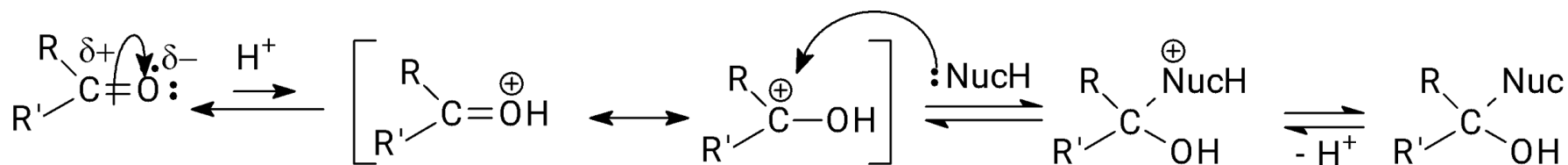


## Реакционная способность в реакциях Ad<sub>N</sub>

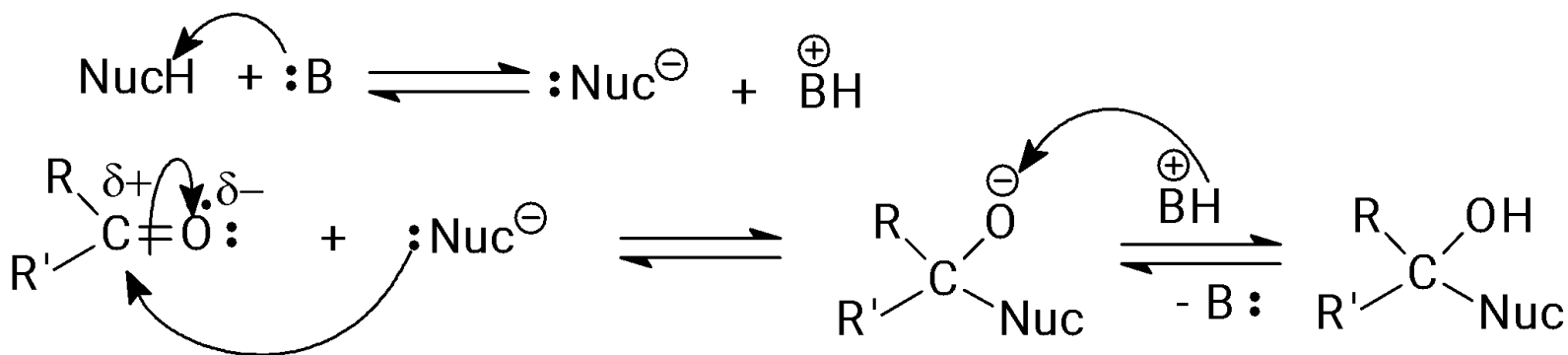




## • Кислотный катализ

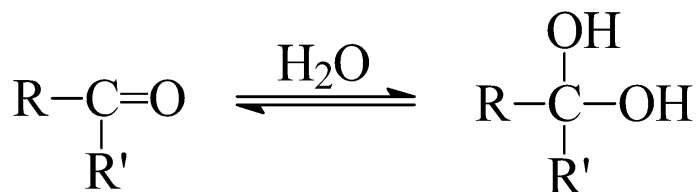


## • Основной катализ

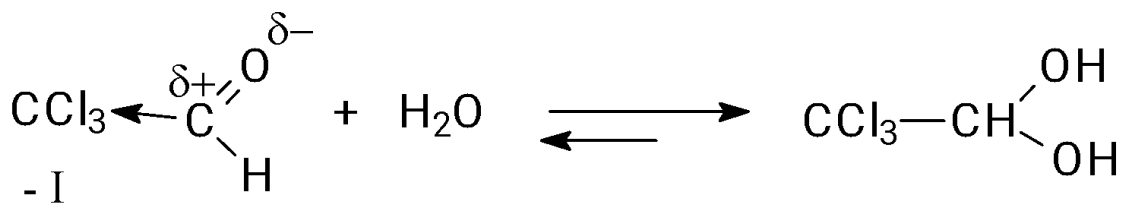
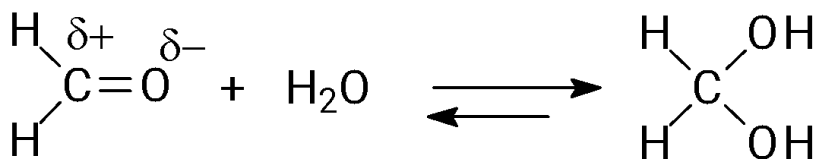


# • 1. Реакции с O-нуклеофилами

## • а) Гидратация



гем-диол

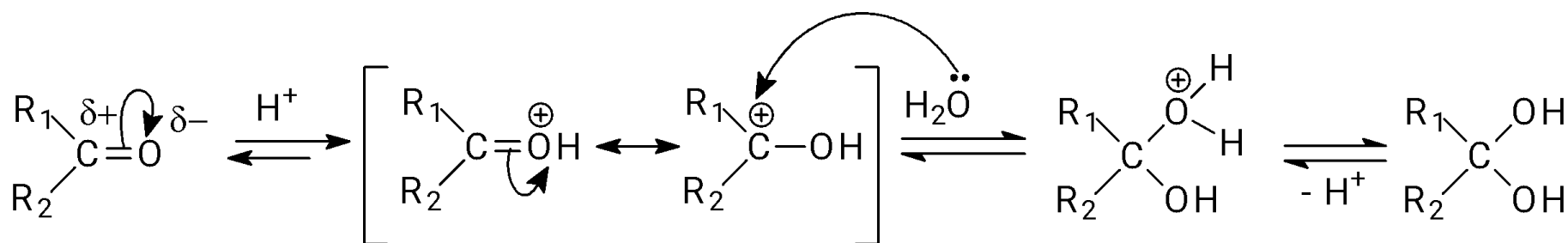


хлораль

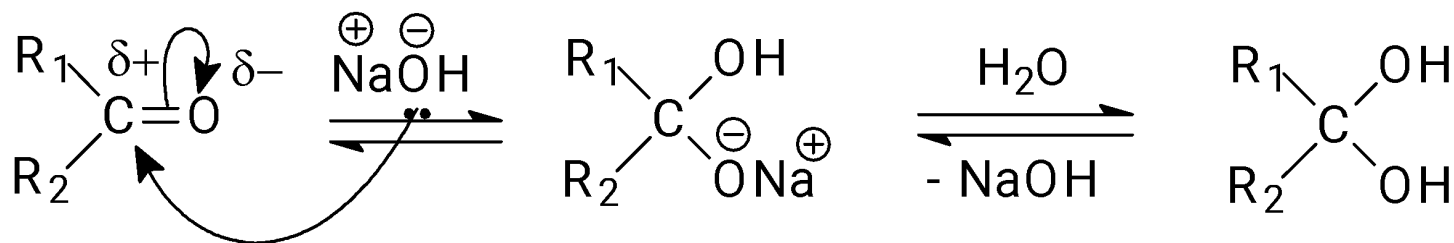
хлоральгидрат

| Карбонильное соединение   | Содержание гем-диола в водном растворе |
|---|--|
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$       | ~ 0%                                   |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$          | 58%                                    |
| $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ | ~ 100%                                 |
| $\text{CCl}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$         | 100%                                   |

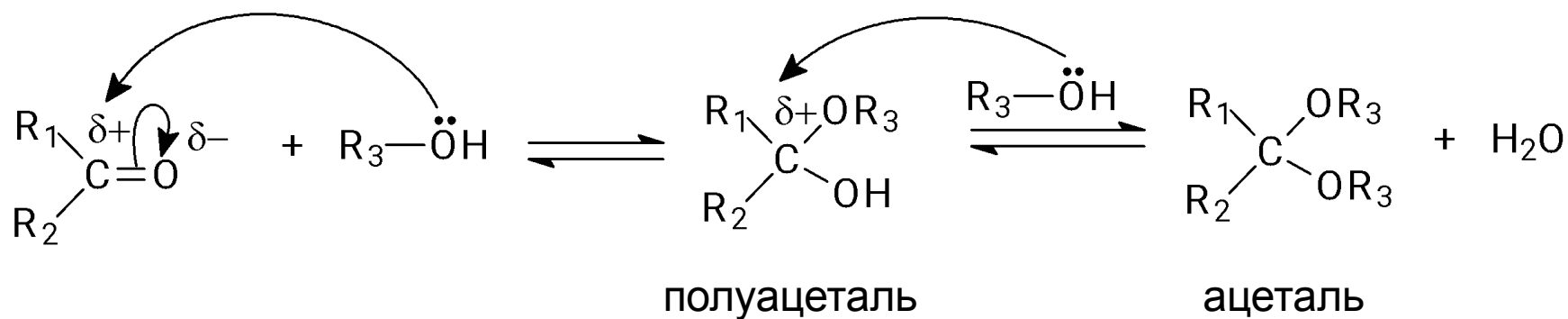
• Кислотно-катализируемая гидратация



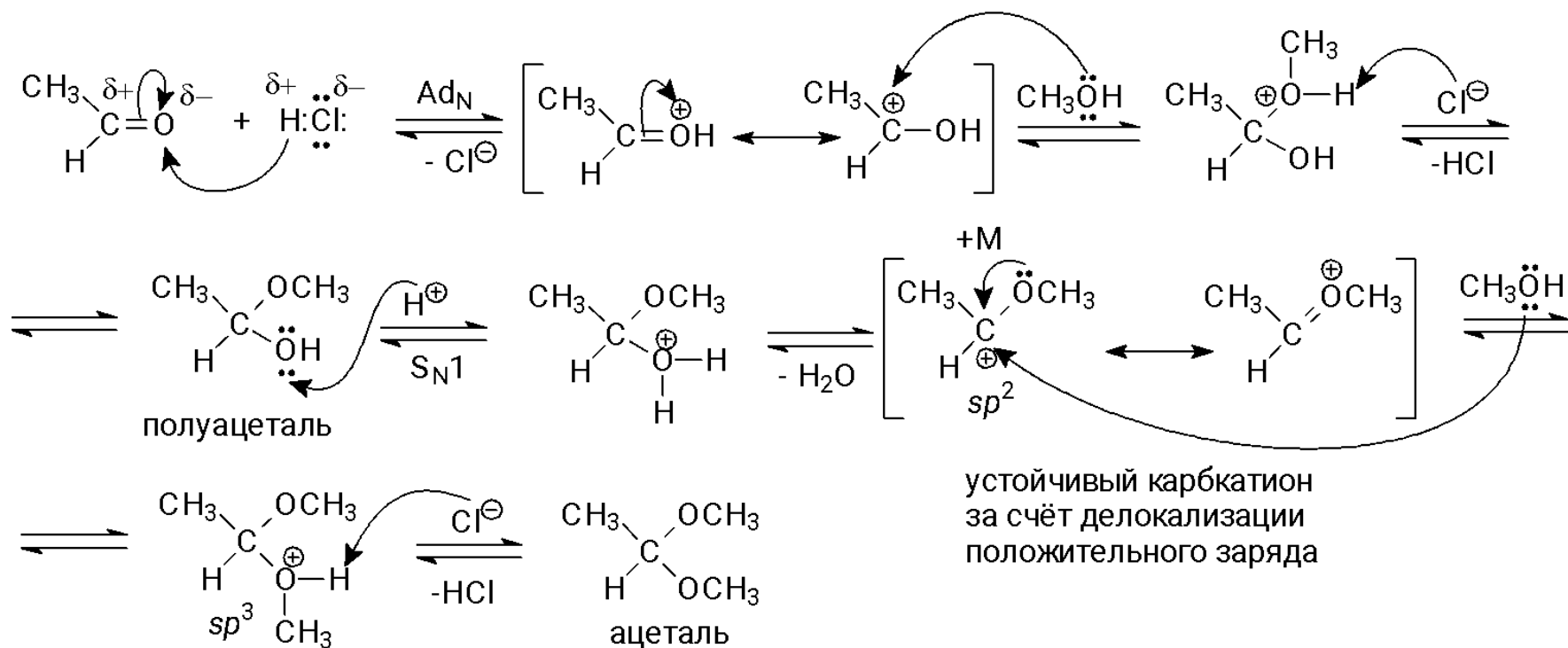
• Гидратация, катализируемая основаниями



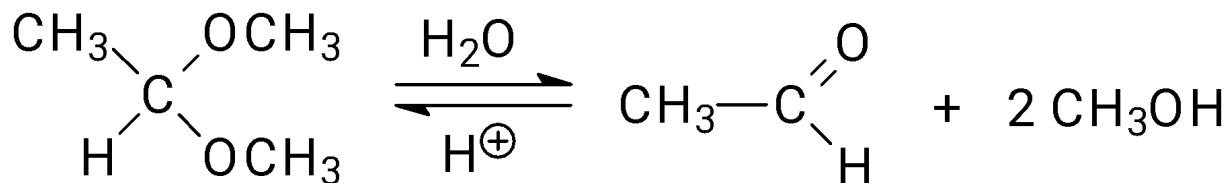
• б) *Взаимодействие со спиртами – реакция ацетализации*



## • Механизм реакции ацетализации

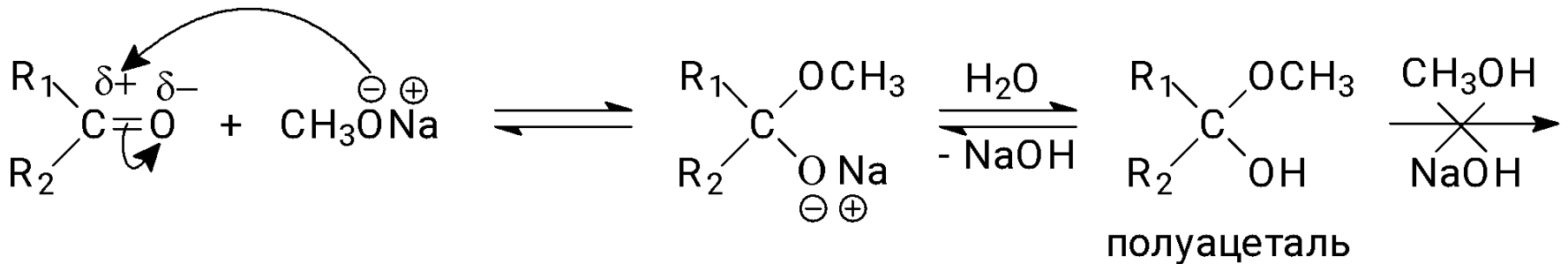


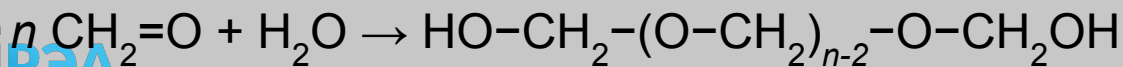
Процесс ацетализации обратим - в кислой водной среде ацетали гидролизуются:



диметилацеталь  
ацетальдегида

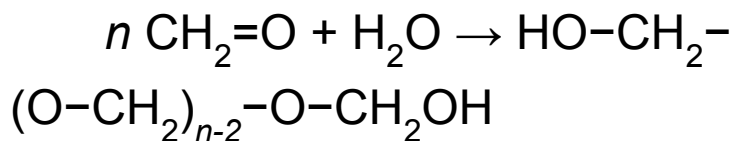
## • Механизм реакции ацетализации при катализе основаниями:



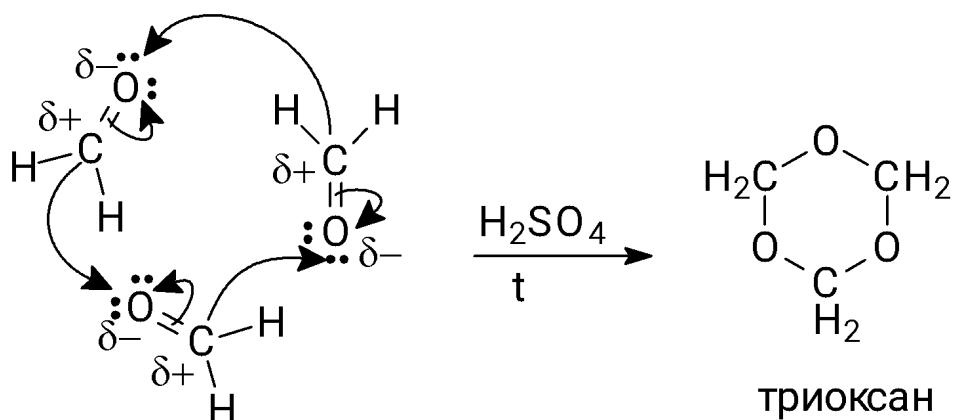
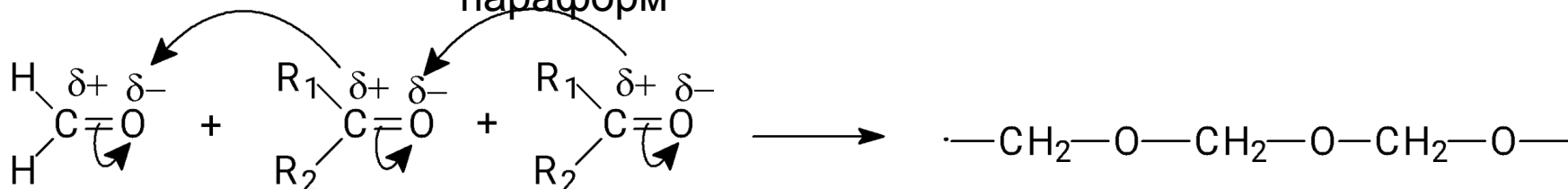


параформ

## • в) Тримеризация и полимеризация альдегидов



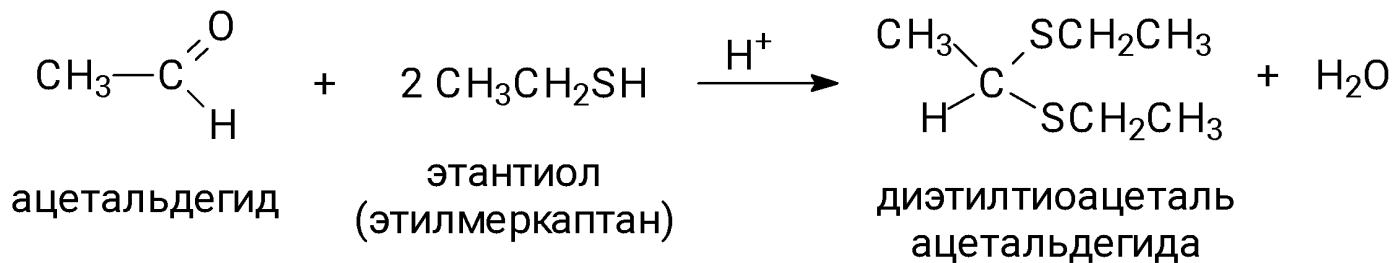
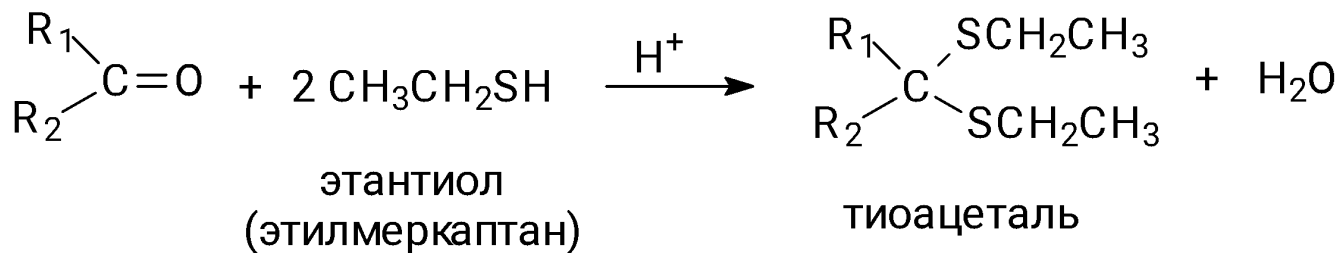
параформ



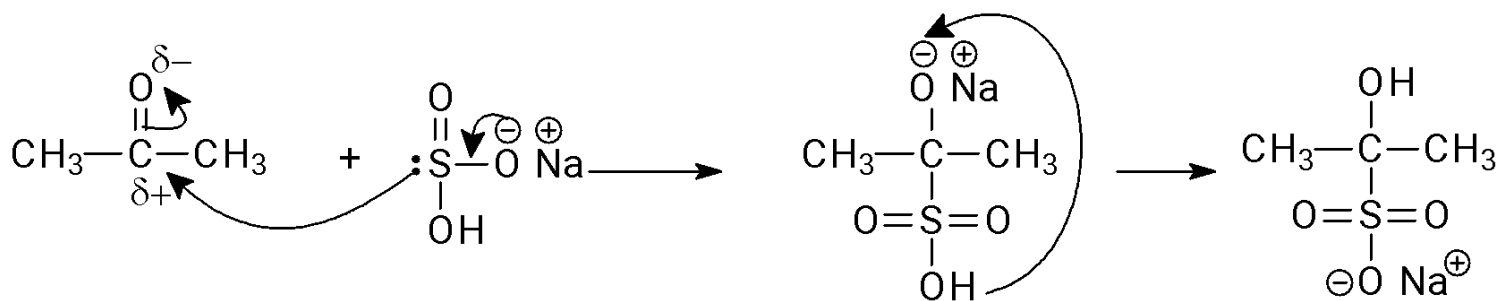


## • 2. Реакции с S-нуклеофилами

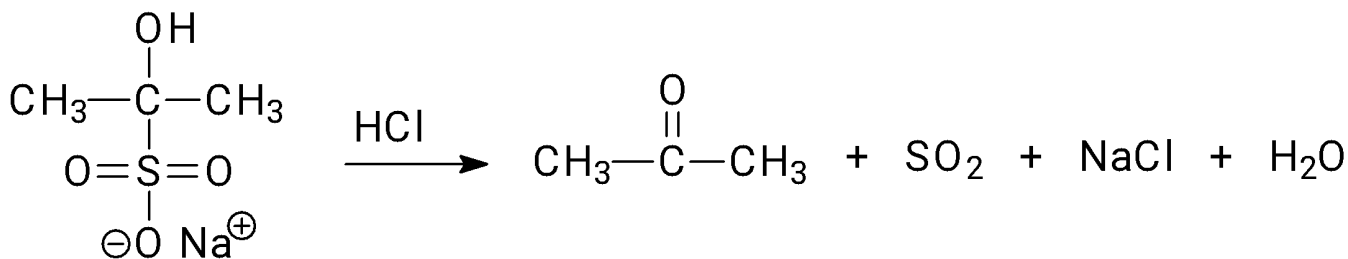
### • А) Реакции с тиолами



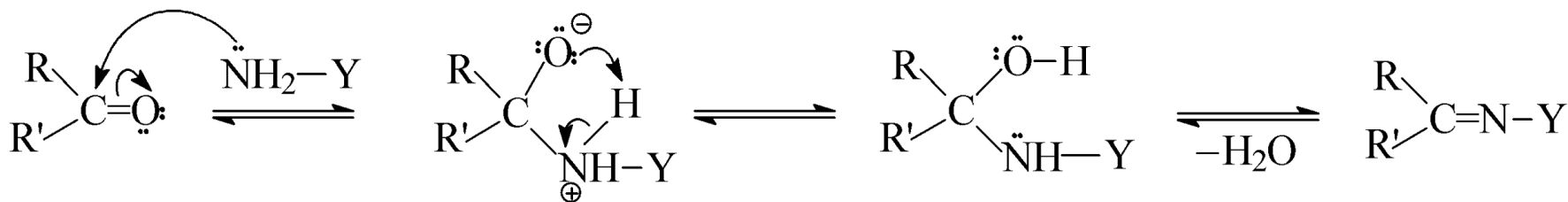
• Б) Реакции с гидросульфитом (бисульфитом) натрия



бисульфитное производное ацетона -  
2-гидрокси-2-пропансульфонат натрия



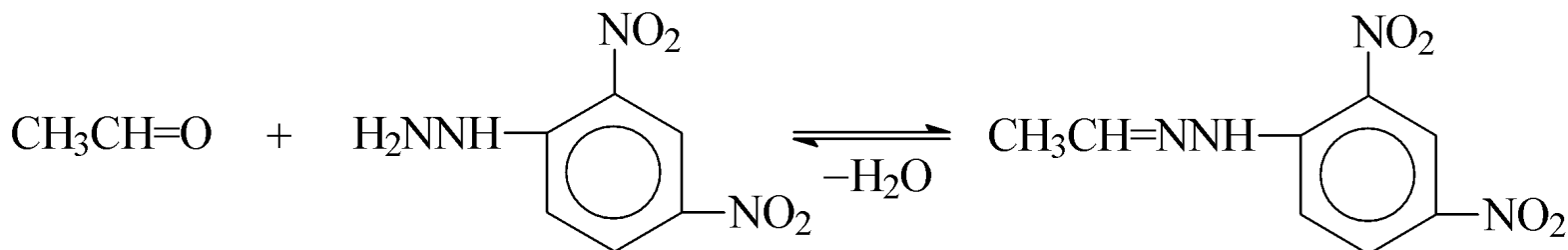
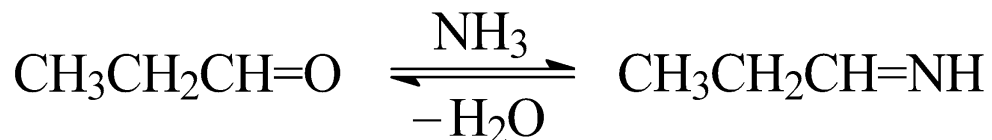
## • 3. Реакции с N-нуклеофилами



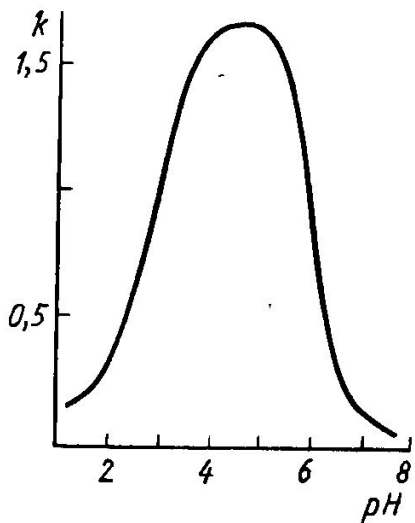
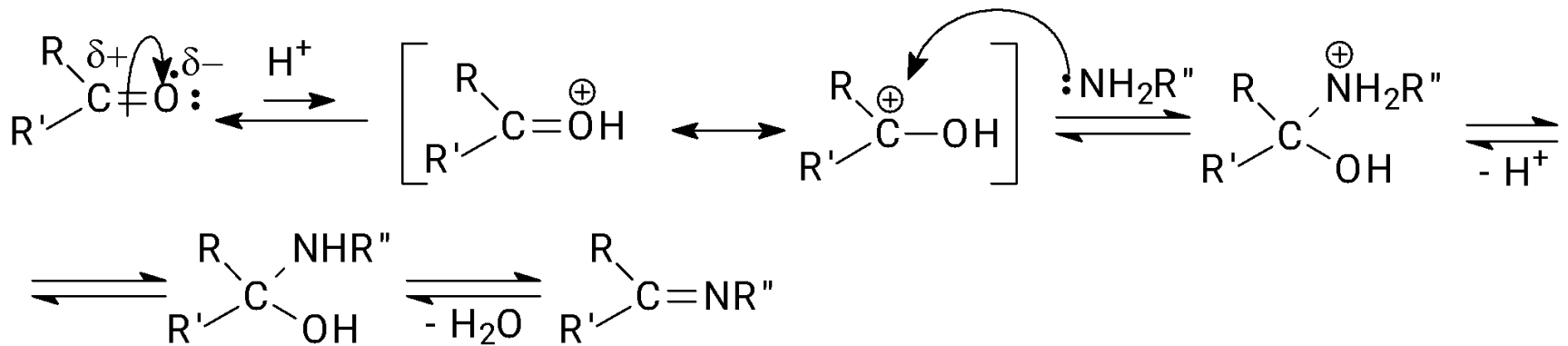
где Y = H, алкил, арил, OH, NH<sub>2</sub> и др.

| Нуклеофил                       |                               | Продукт   |   |
|---------------------------------|-------------------------------|---|---|
| Формула                         | Название                      | Формула   | Название  |
| NH <sub>3</sub>                 | аммиак                        | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=N-H \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$    | <b>имин</b>   |
| R''NH <sub>2</sub>              | алкиламин<br>(первичный амин) | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=N-R'' \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$  | <b>N-алкилимин</b><br>(азометин,<br>основание<br>Шиффа) |
| NH <sub>2</sub> OH              | гидроксиламин                 | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=N-OH \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$   | <b>оксим</b>  |
| NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> | гидразин                      | $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=N-NH_2 \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ | <b>гидразон</b>   |

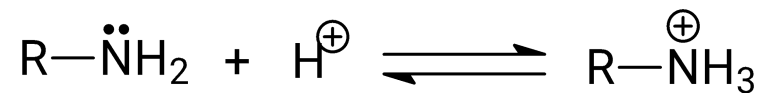
## Примеры реакций с *N*-нуклеофилами



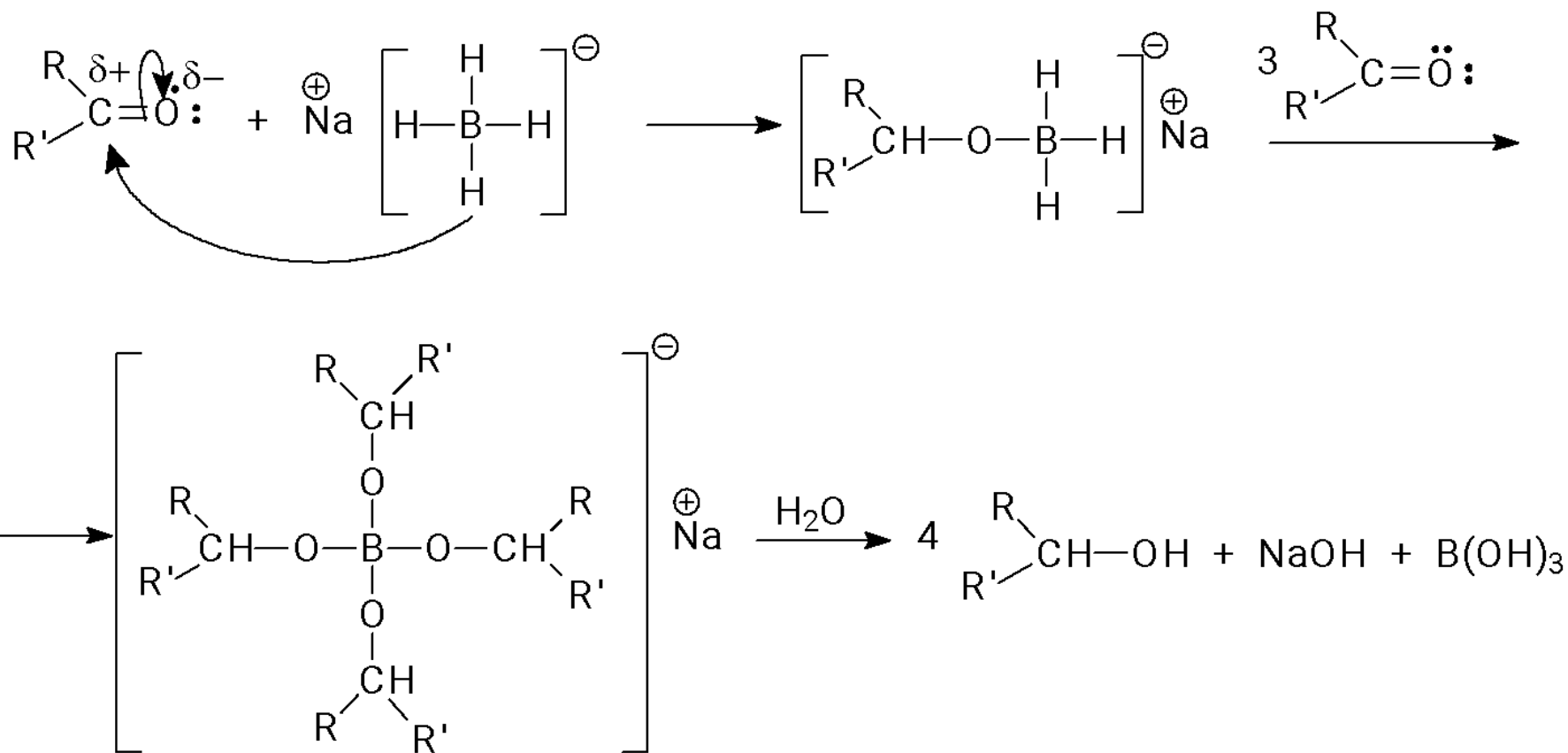
## • Механизм кислотного катализа



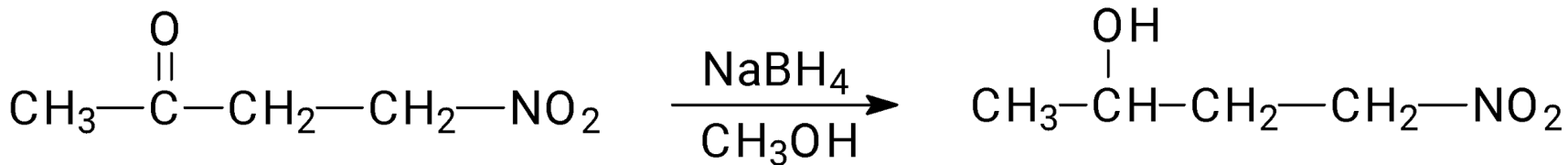
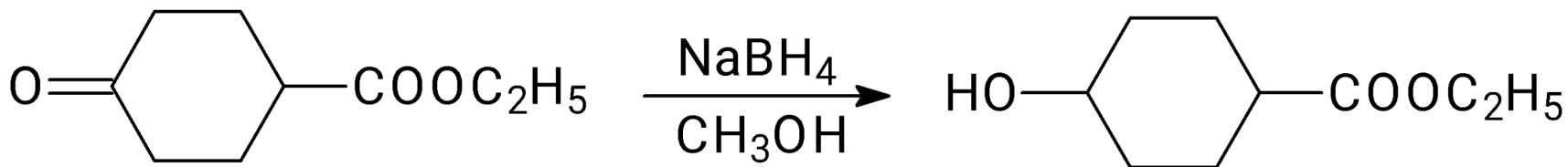
Протонирование нуклеофила в кислой среде:



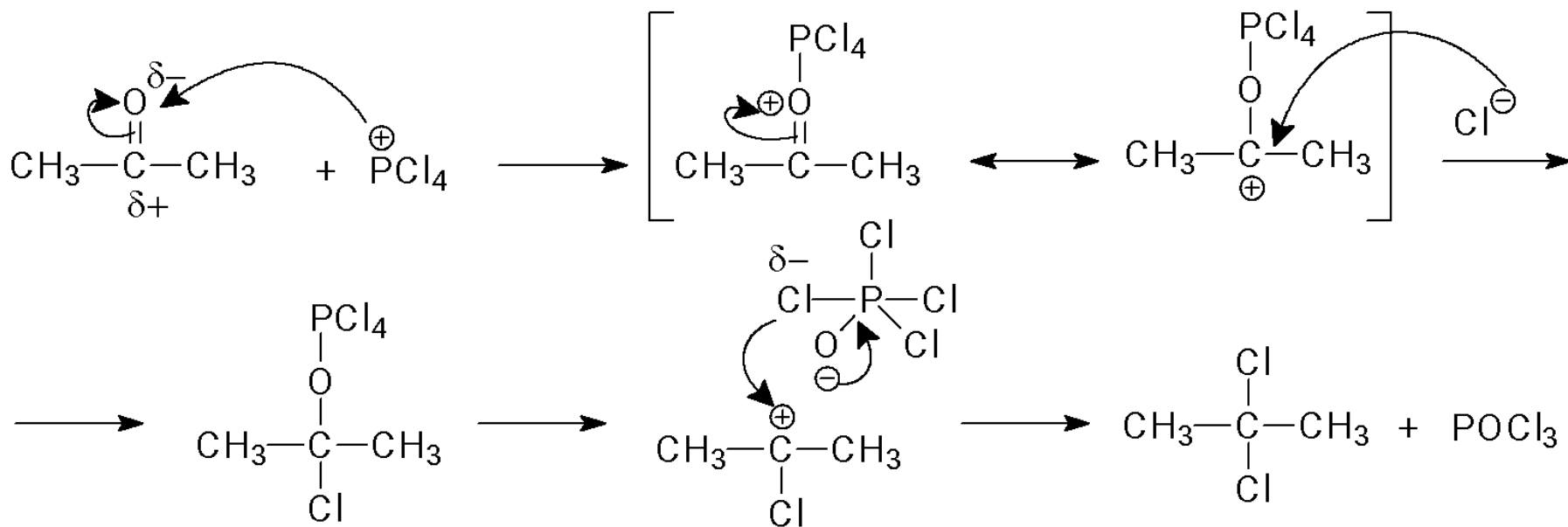
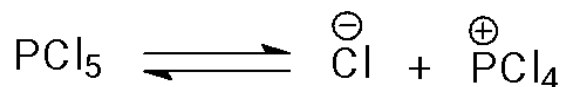
## • 4. Реакции с *H*-нуклеофилами ( $\text{LiAlH}_4$ , $\text{NaBH}_4$ )



- Селективность боргидрида натрия



## • 5. Реакции с галогенид-ионами

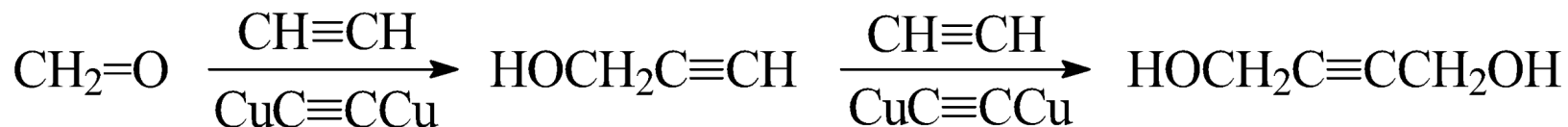




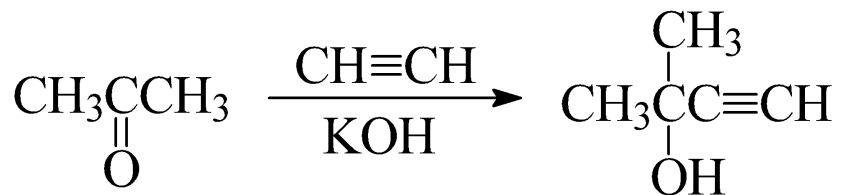
## 6. Реакции с С-нуклеофилами

### а) Реакции с алкинами – этинилирование

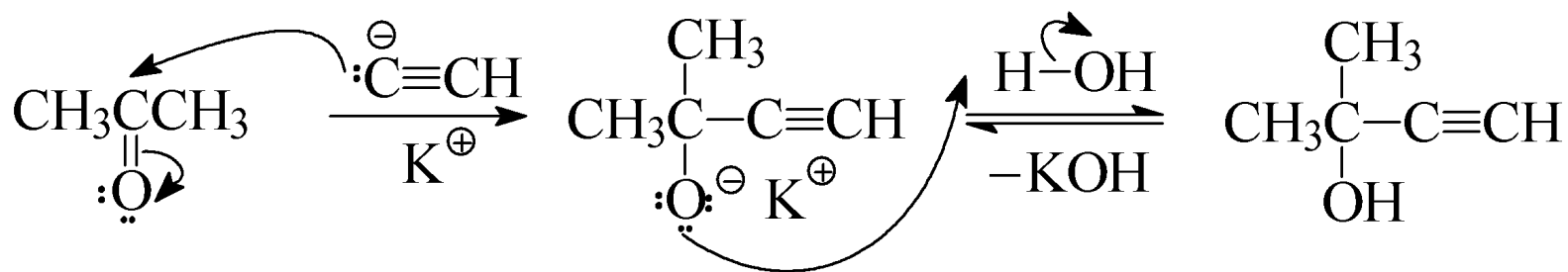
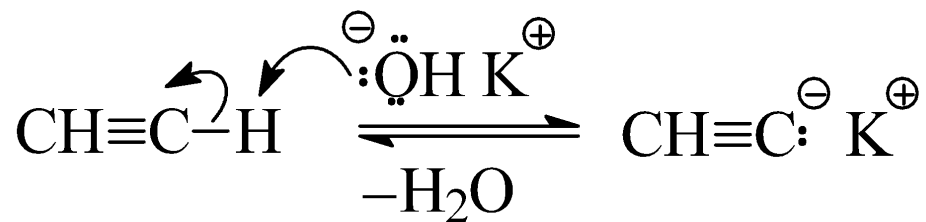
- реакция Реппе



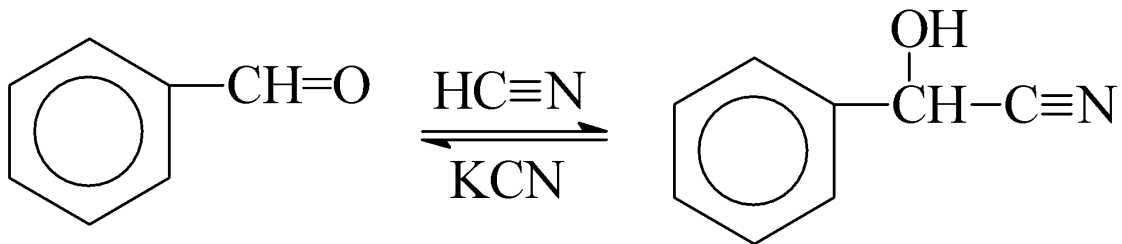
- реакция Фаворского



• Механизм реакции:



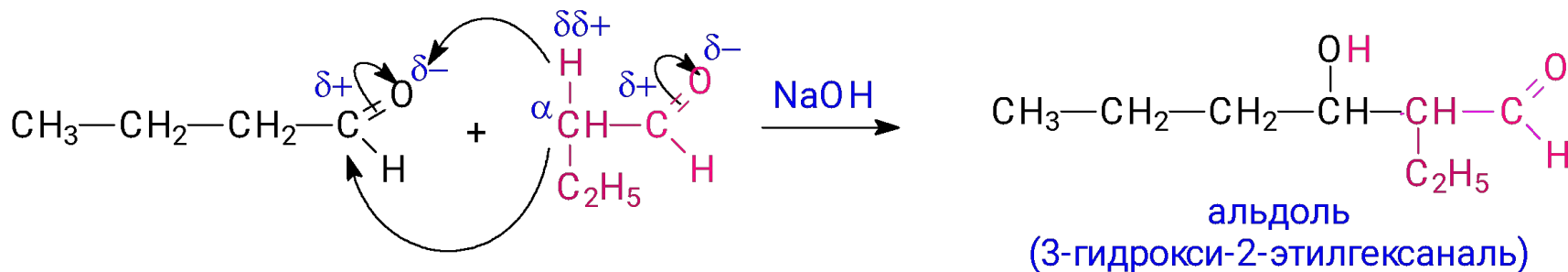
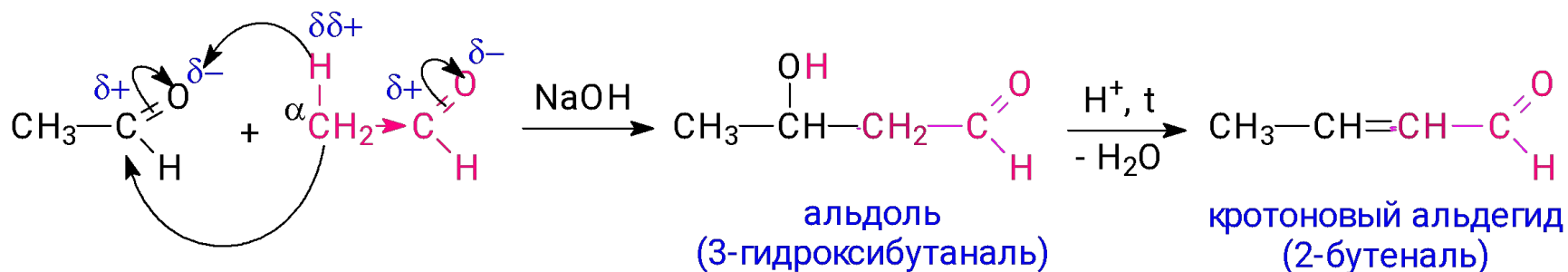
• б) *Взаимодействие с синильной кислотой*



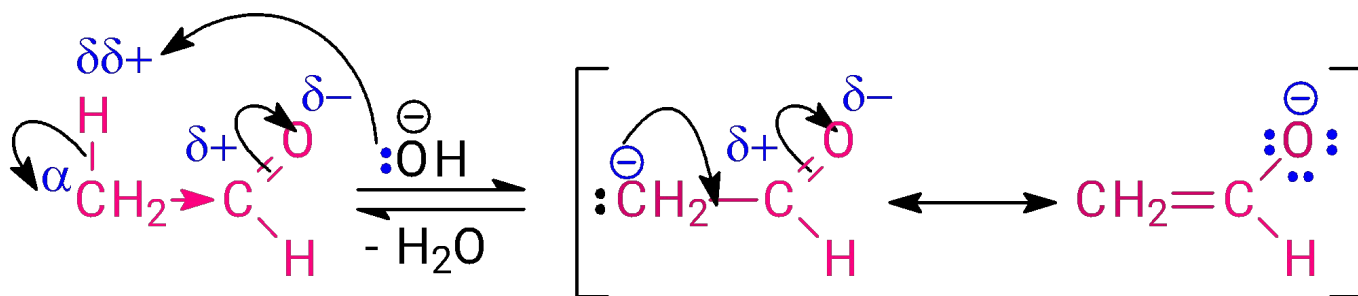


## г) Альдольно-кратоновая конденсация

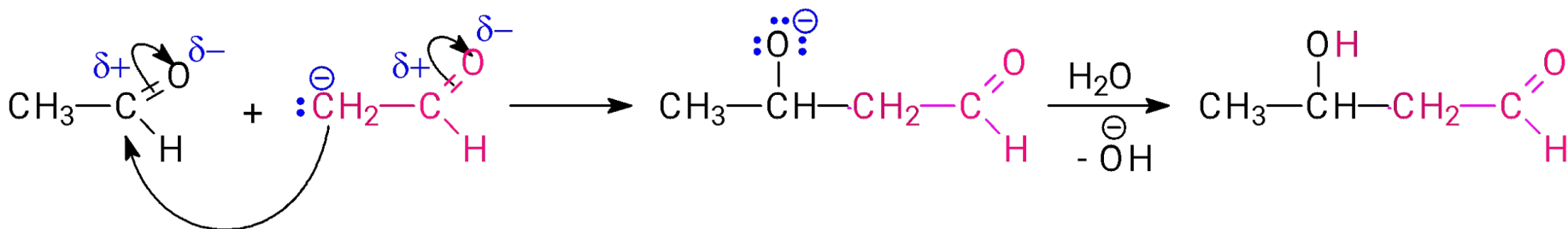
Реакция альдегидов и кетонов с другими альдегидами и кетонами, имеющими в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе подвижный атом водорода



• Механизм реакции при катализе основаниями:

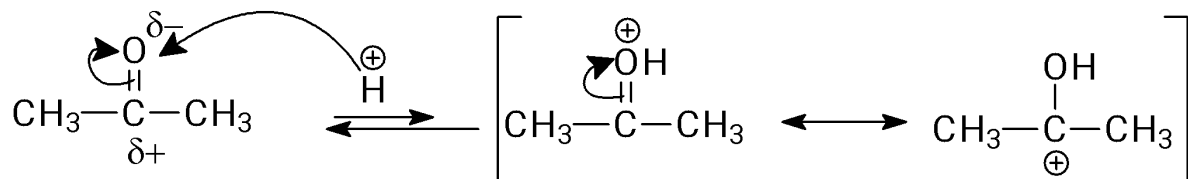


метиленовая  
компонента

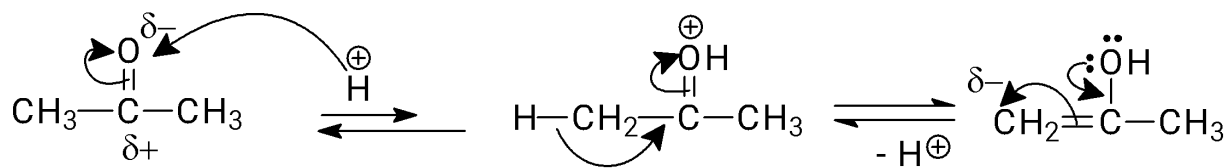


карбонильная  
компонента

## • Механизм реакции при катализе кислотами:

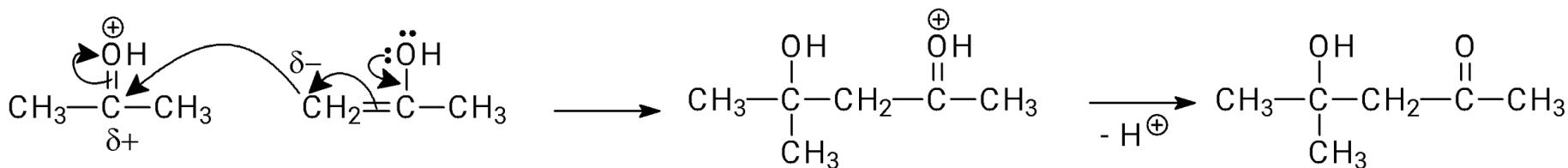


карбонильная  
компонента



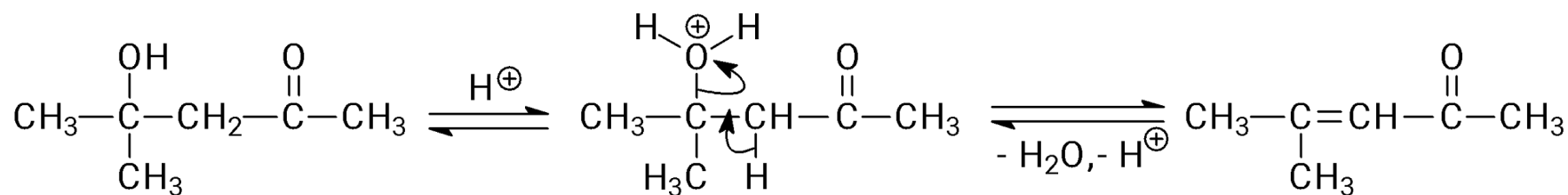
метиленовая  
компонента

енолизация



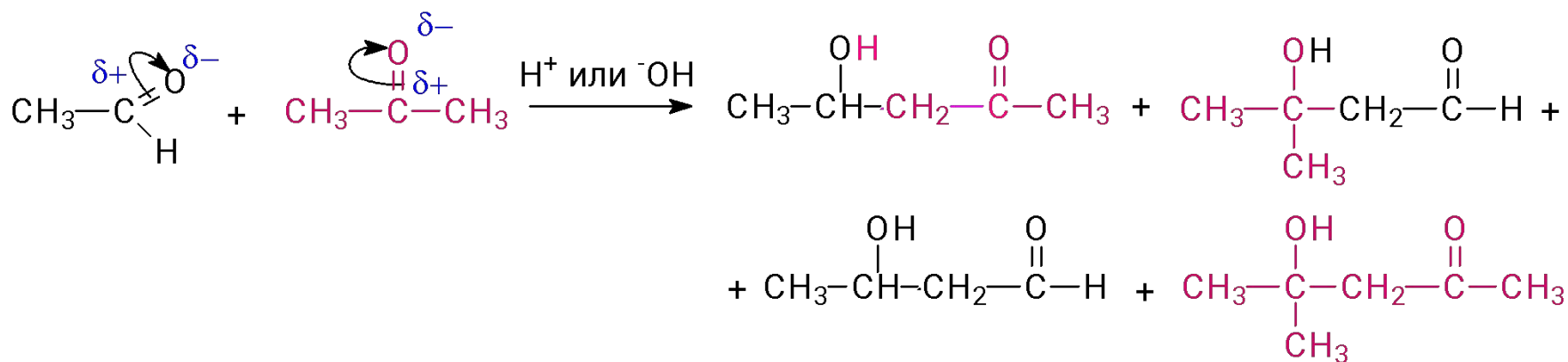
Альдольная конденсация часто завершается отщеплением молекулы воды с образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений –

**кратоновая конденсация:**



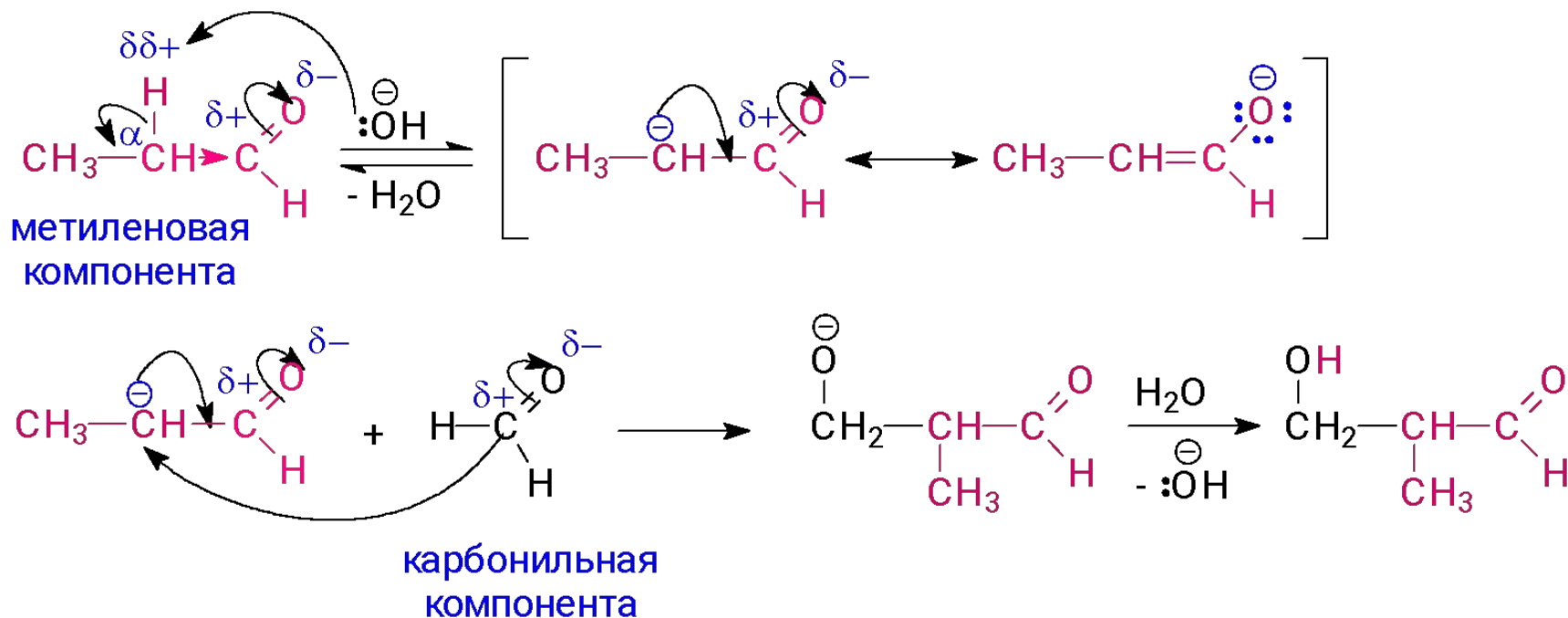


## • Перекрестная альдольная конденсация

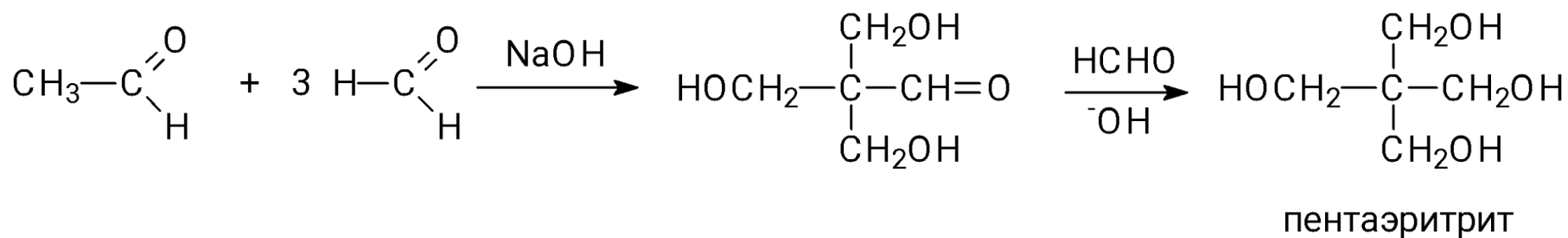


## Направленная перекрестная альдольно-кетоновая конденсация

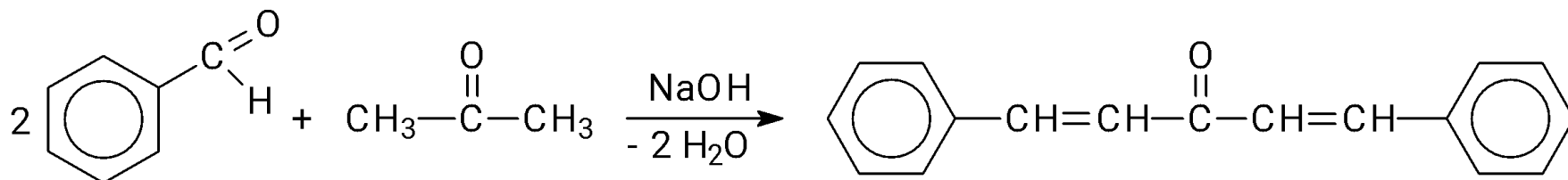
- Один из участников реакции не содержит атома водорода в  $\alpha$ -положении



- В реакциях с формальдегидом происходит *гидроксиметилирование* метиленовой КОМПОНЕНТЫ



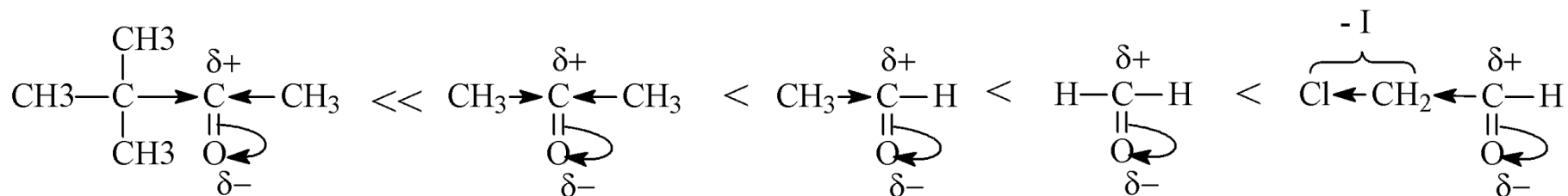
- реакция Кляйзена–Шмидта - конденсация ароматических альдегидов с алифатическими карбонильными соединениями**



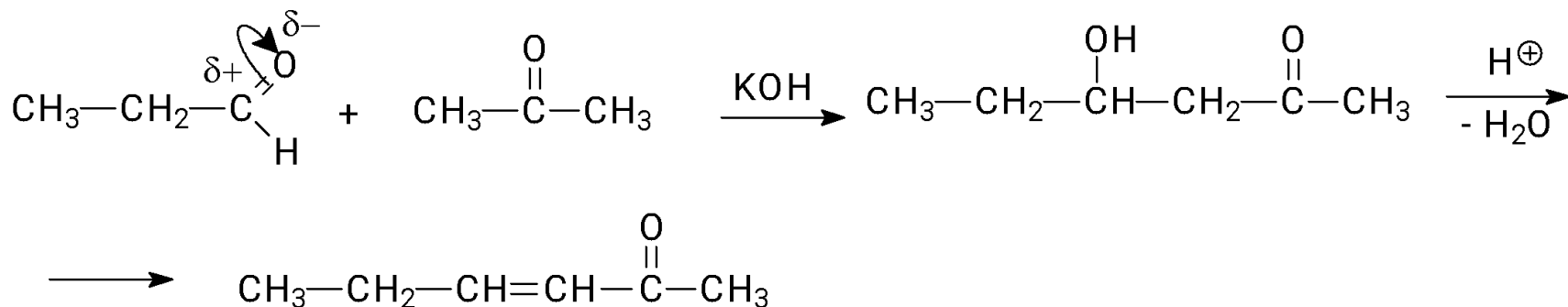
1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он

- Компоненты реакции различаются по электрофильности карбонильного атома углерода

## Реакционная способность в реакциях $Ad_N$

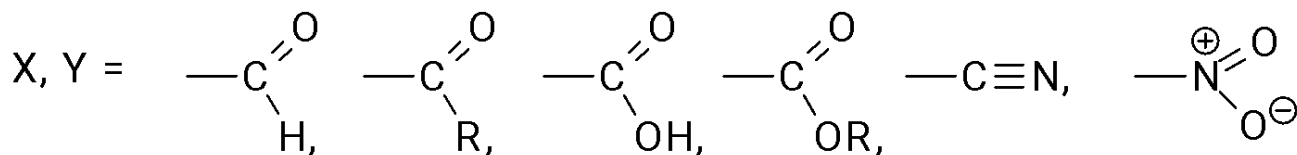
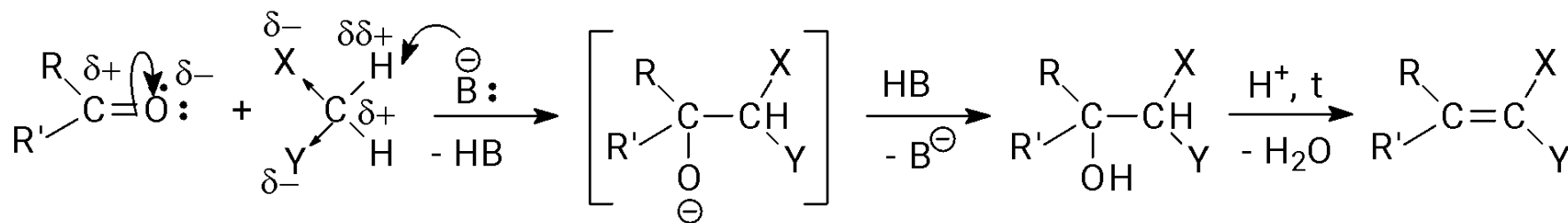


Пример – взаимодействие альдегида и кетона:

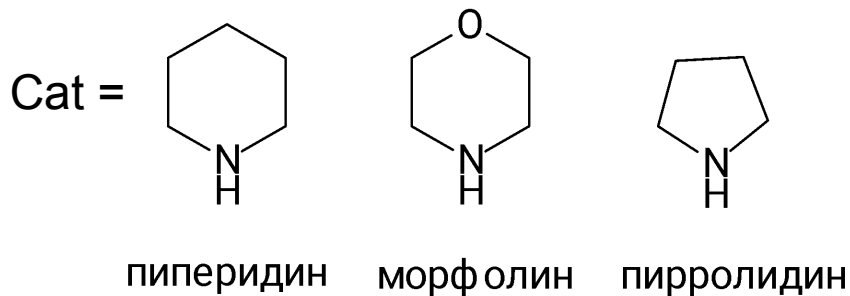
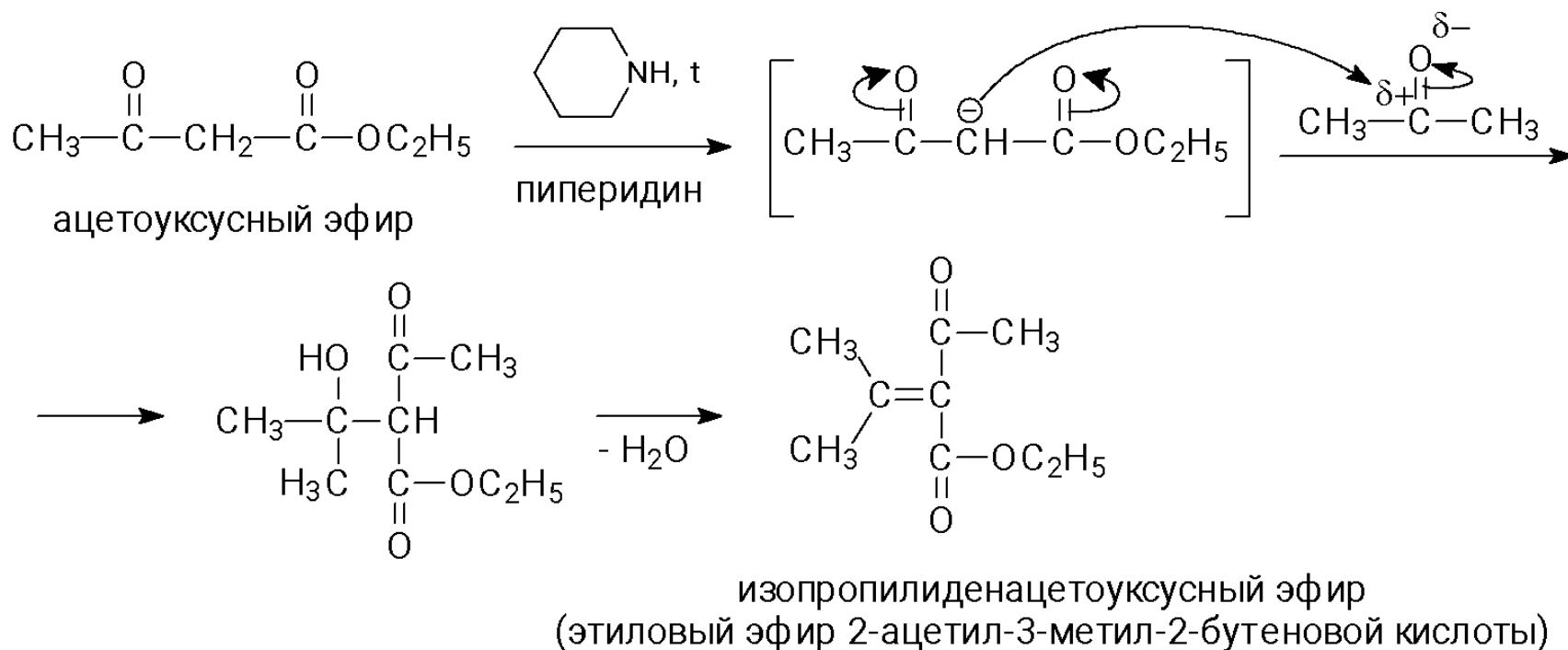


- Компоненты конденсации различаются по *СН*-кислотности:

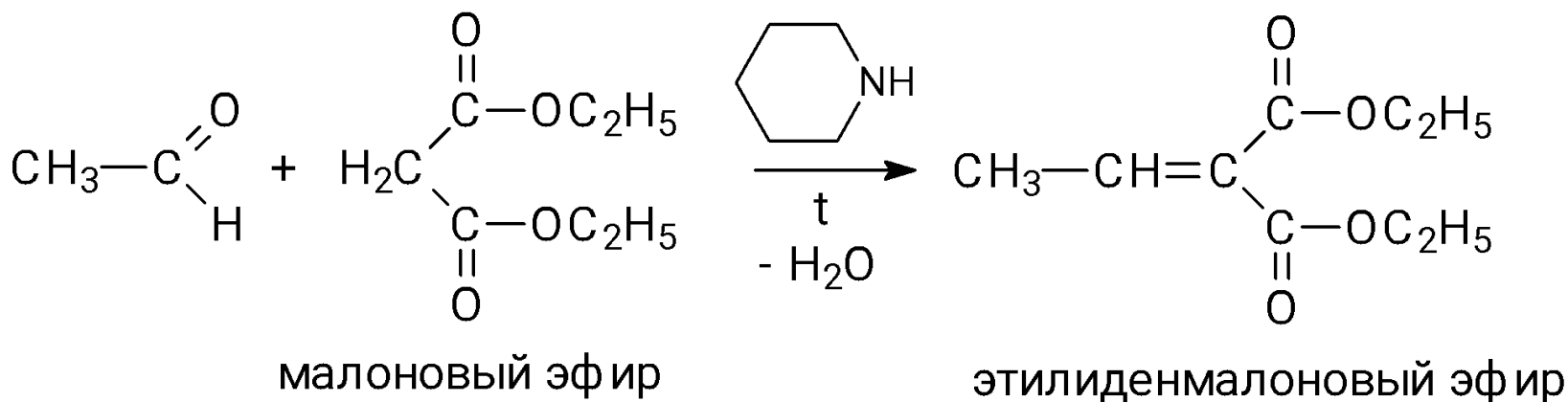
## Реакция Кневенагеля



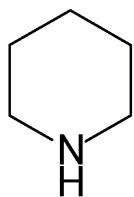
## • Реакция Кневенагеля



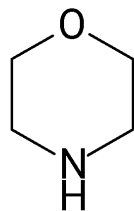
## • Реакция Кневенагеля



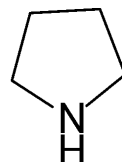
Cat =



пиперидин



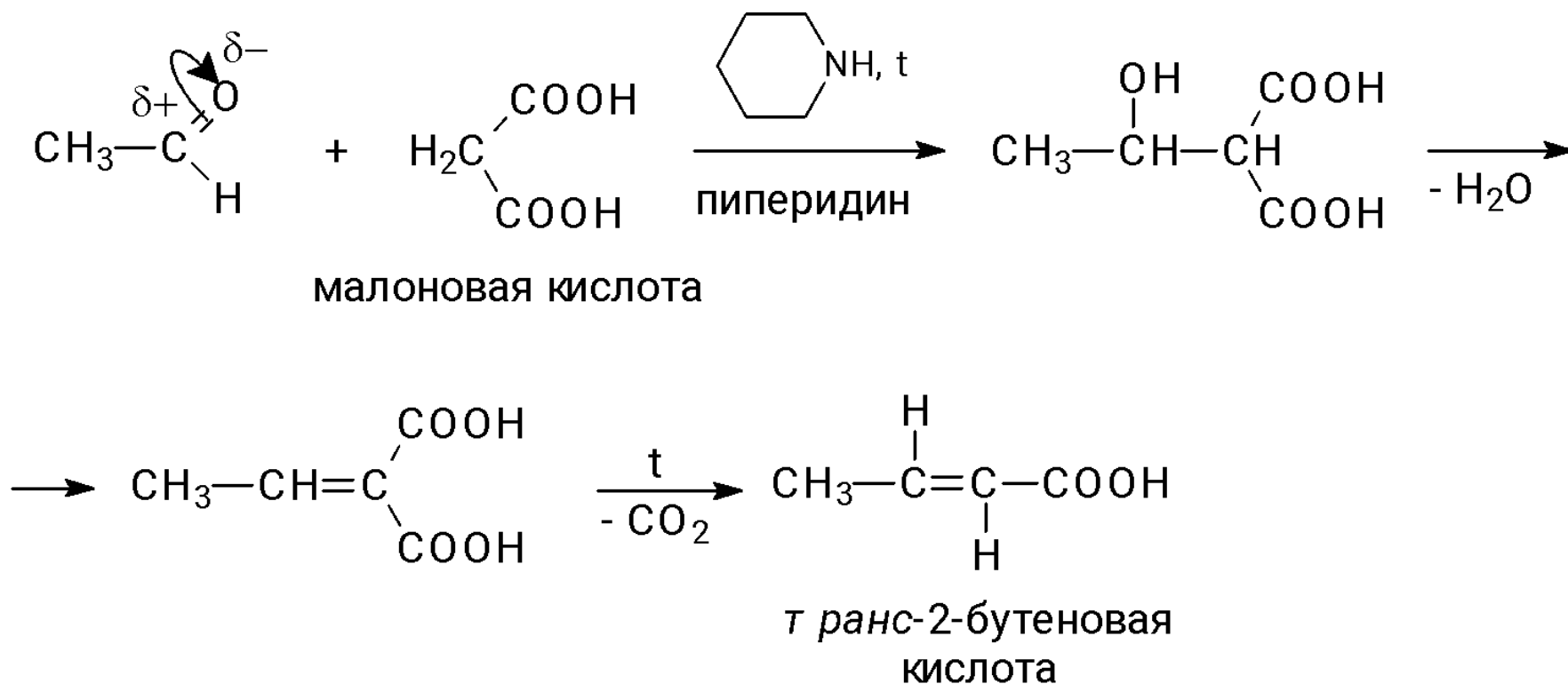
морф олин



пирролидин

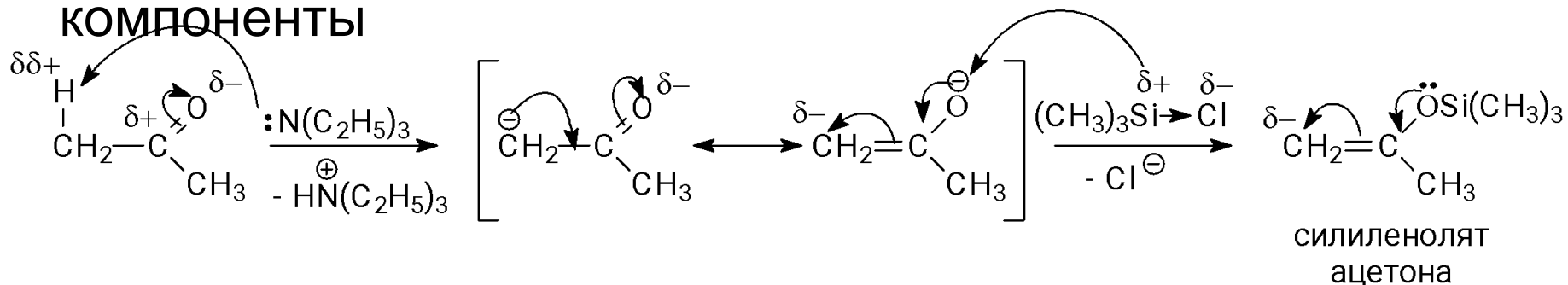


• реакция Кневенагеля-Дебнера – конденсация альдегидов с малоновой кислотой или ее полуэфирами

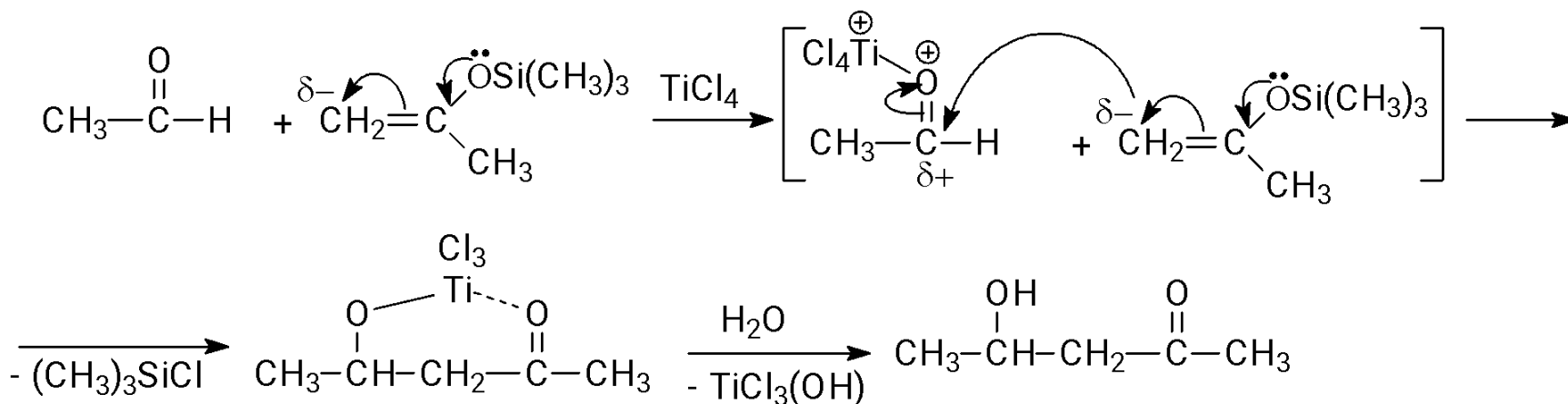


## • реакция Мукаямы

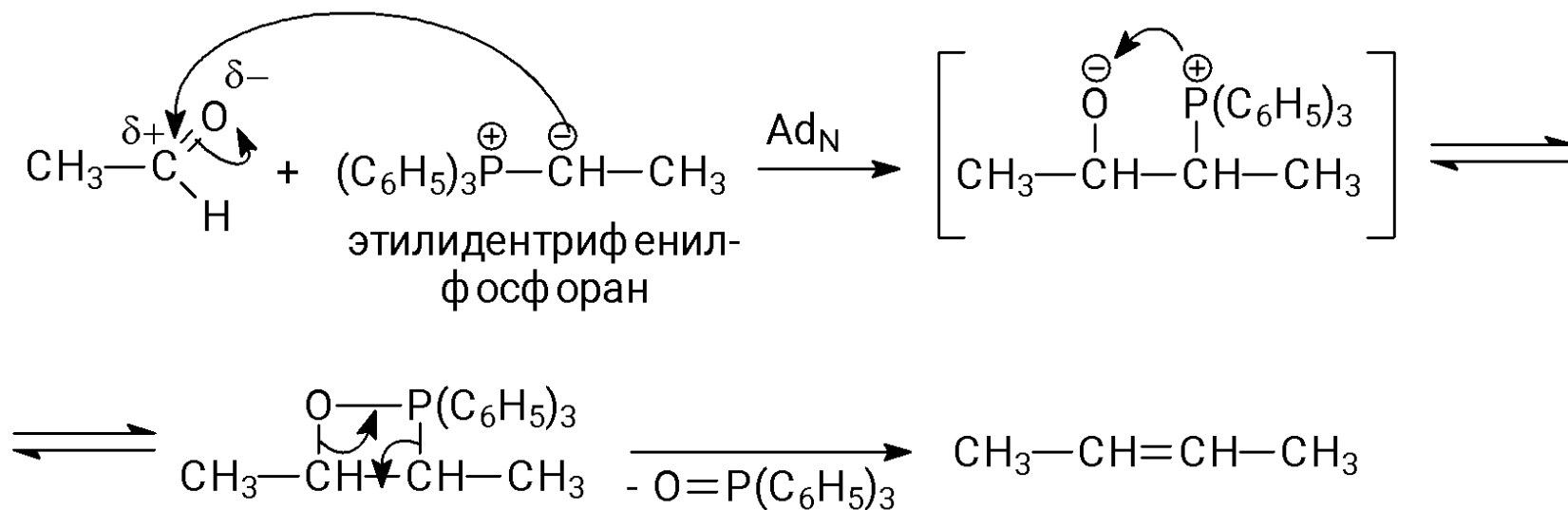
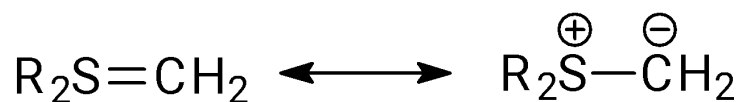
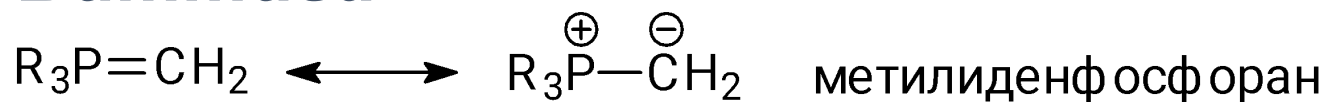
1 стадия – генерация нуклеофила из метиленовой компоненты



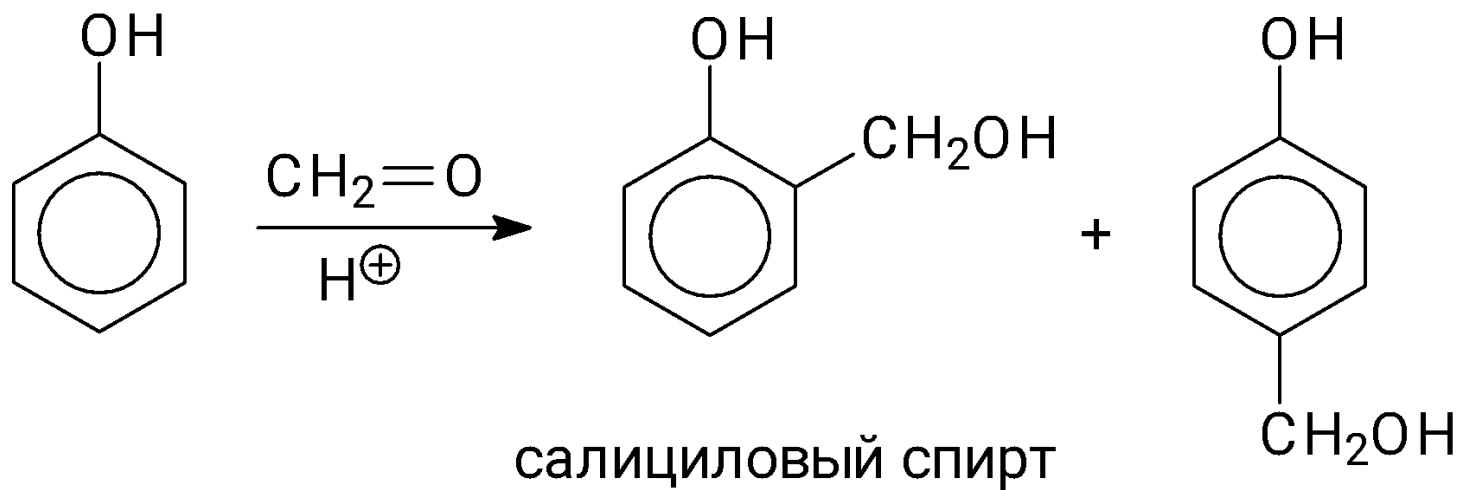
2 стадия – конденсация его с карбонильной компонентой



## • д) Реакция с илидами фосфора - реакции Виттига

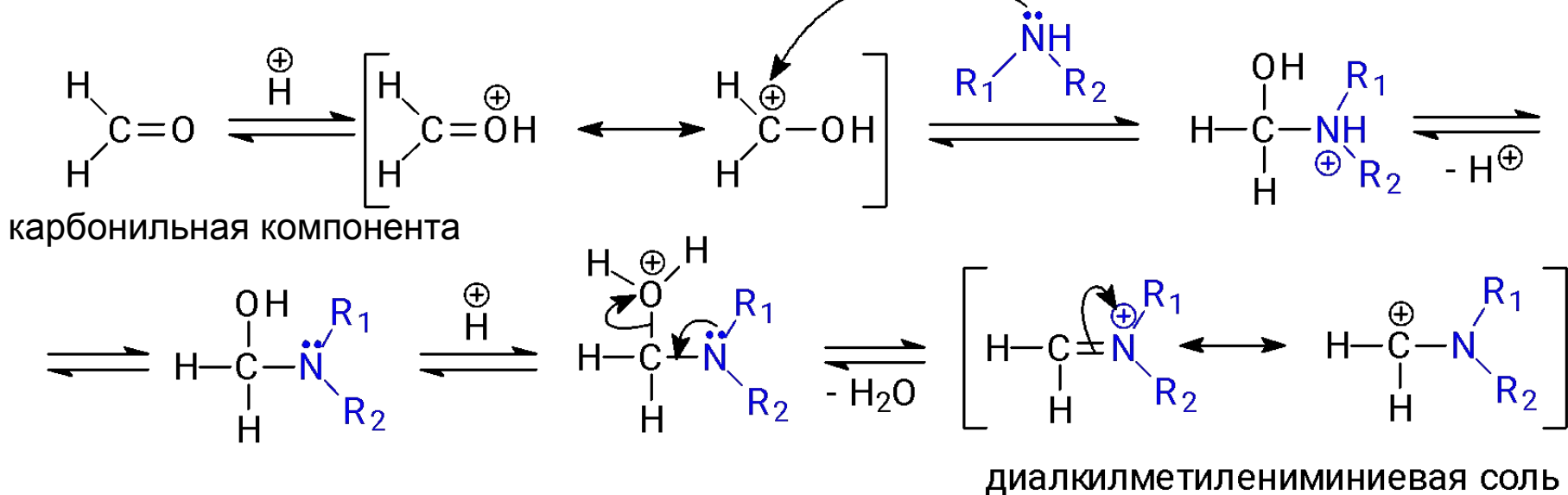


• *е) Реакции с аренами*



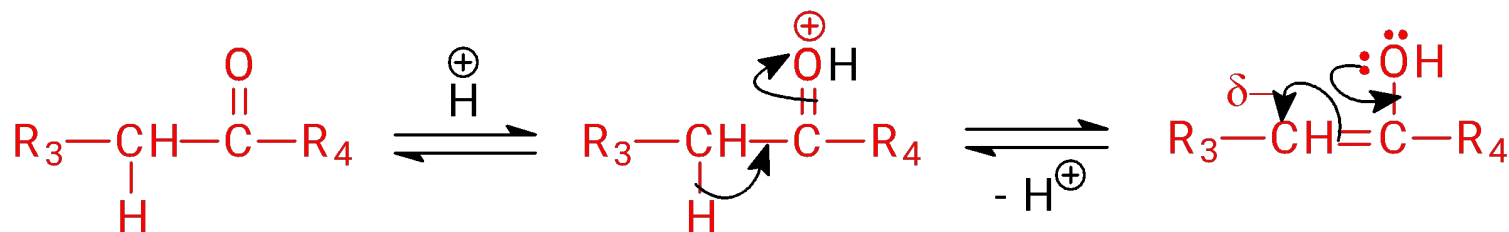
- **ж) Реакция Манниха - аминометилирование карбонильных соединений, имеющих атом водорода в  $\alpha$ -положении**

**1 стадия – взаимодействие формальдегида с амином**



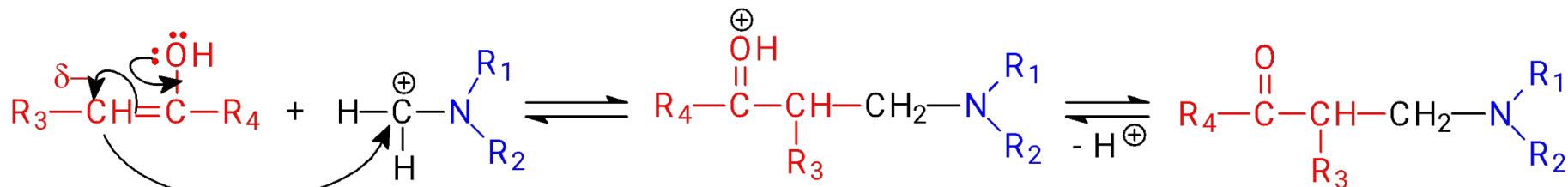
## • Реакция Манниха (продолжение)

енолизация кетона (метиленовой компоненты)



метиленовая компонента

2 стадия - атака иминовым ионом C-нуклеофильного центра енола



основание Манниха

# Список литературы

- Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 6-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, [б. г.]. — Часть 3 — 2017. — 547 с. — ISBN 978-5-00101-508-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94166> (дата обращения: 07.04.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

**Спасибо за  
внимание!**