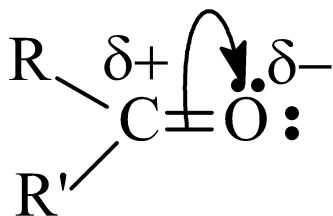
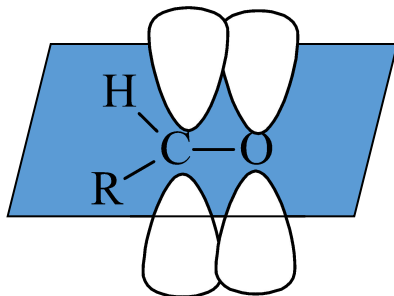


Органическая химия

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда
Валерьевна

e-mail: nadejda_73@mail.ru

Тема лекции: СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ



- sp^2 -гибридизация
- 3 σ -связи и 1 π -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)

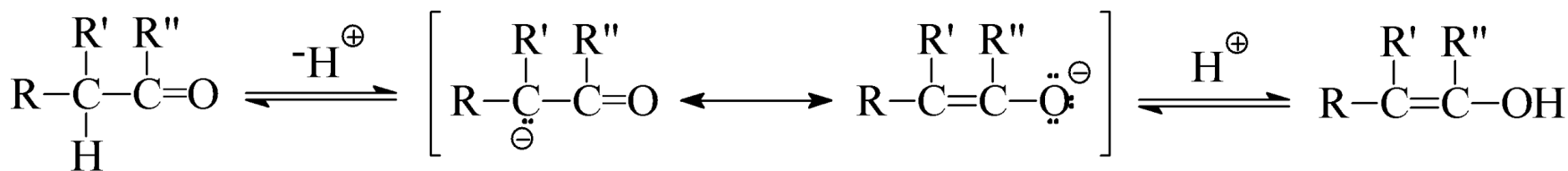
1. Кислотные свойства

- при наличии атома водорода в α -положении к карбонильной группе



Кето-енольная таутомерия

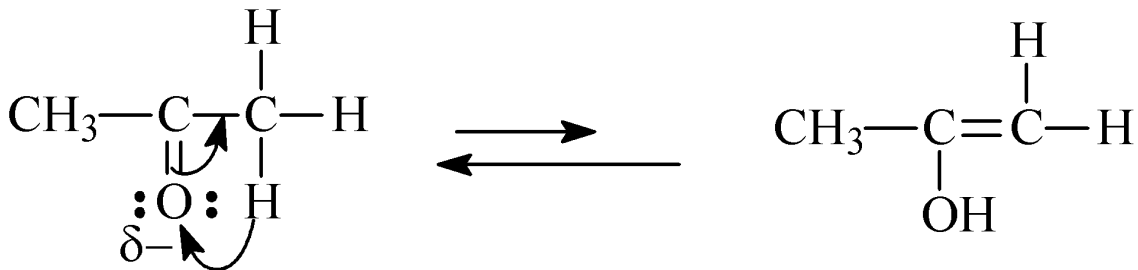
Таутомерия – вид изомерии, при котором изомеры могут переходить друг в друга, находясь в растворе в состоянии *динамического равновесия*.



альдегид или кетон
(кетонная форма)

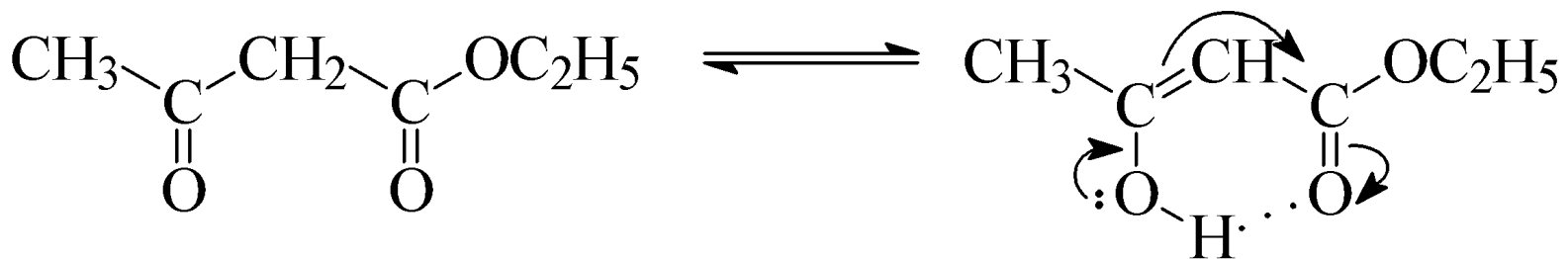
енол
(енольная форма)

• Кето-енольная таутомерия

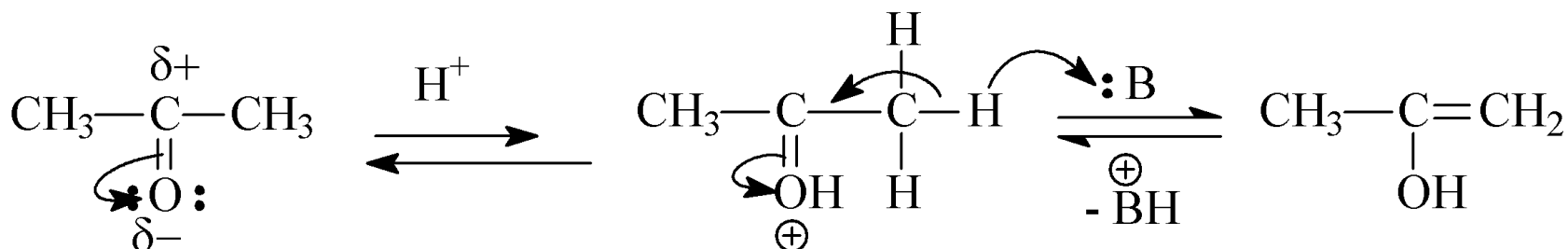


Кетонная форма

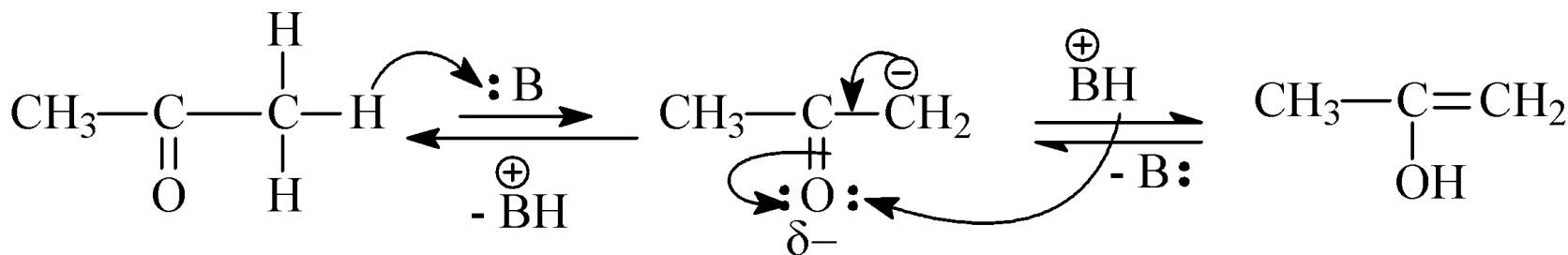
енольная форма ($2.4 \times 10^{-4}\%$)



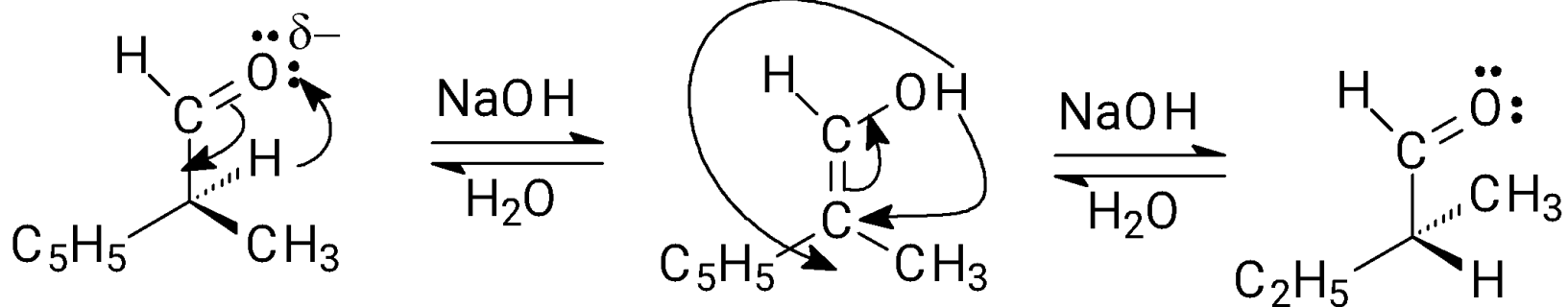
• Механизм кислотного катализа



• Механизм основного катализа



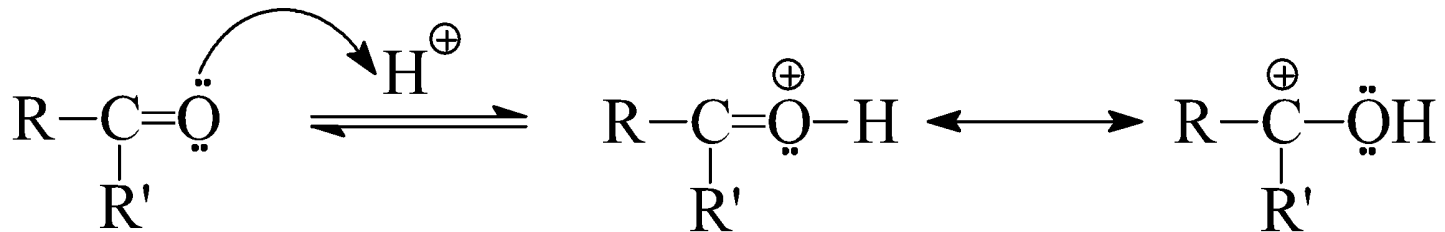
• Рацемизация в ходе кето-енольной таутомерии



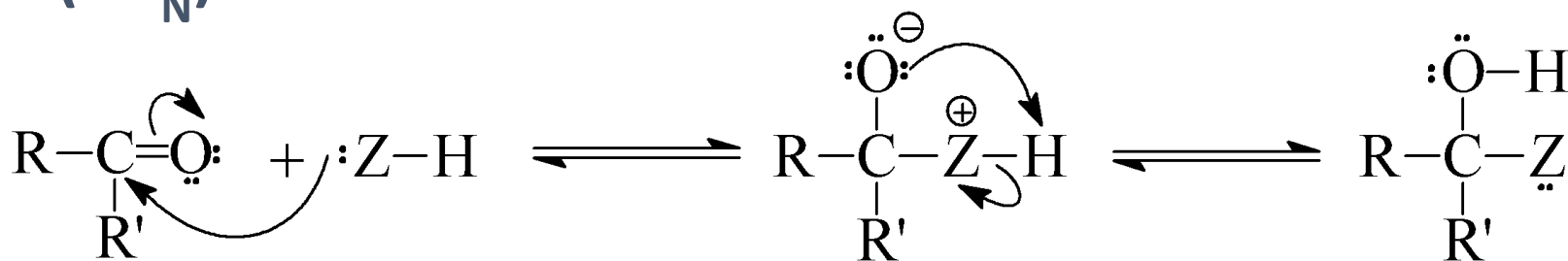
(S)-2-метилбутаналь

(R)-2-метилбутаналь

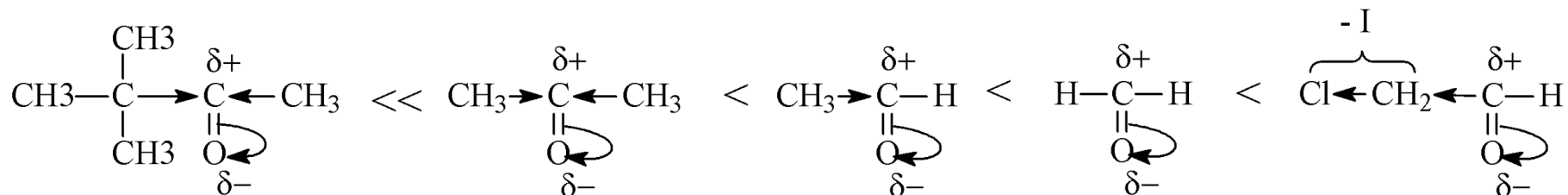
• Основность альдегидов и кетонов



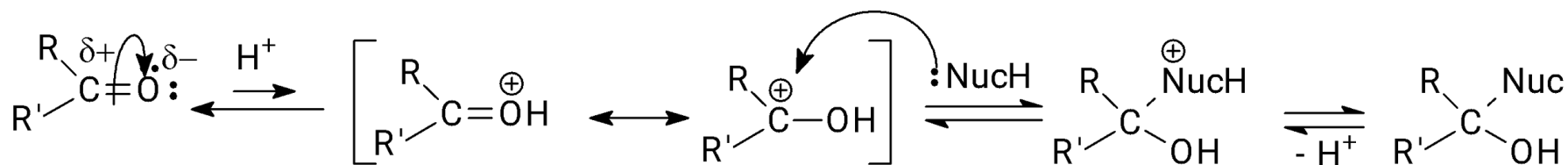
• Реакции нуклеофильного присоединения (Ad_N)



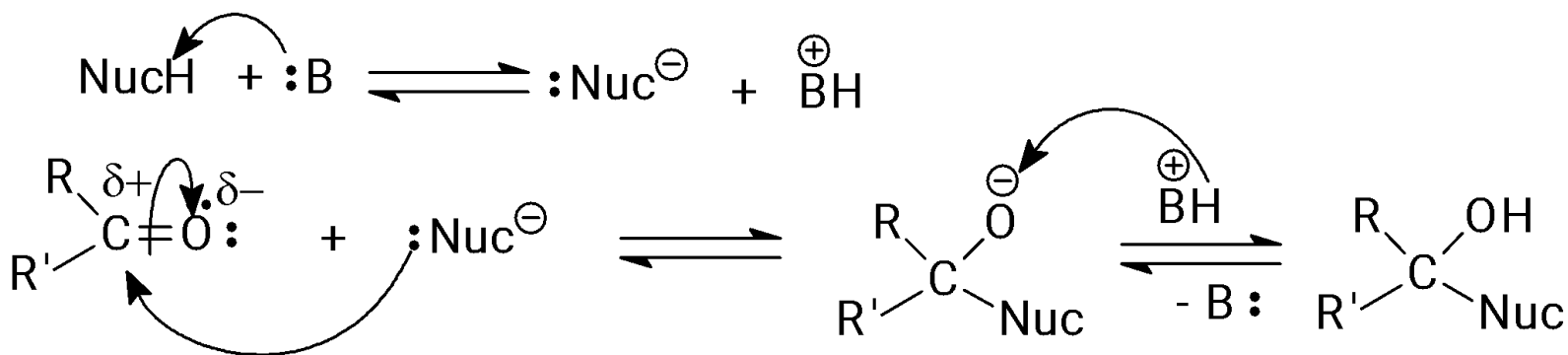
Реакционная способность в реакциях Ad_N



• Кислотный катализ

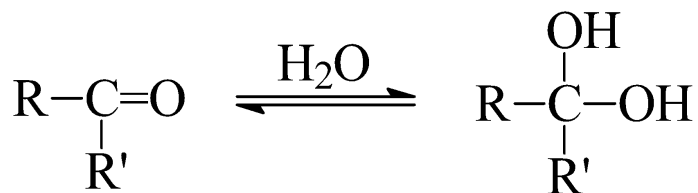


• Основной катализ

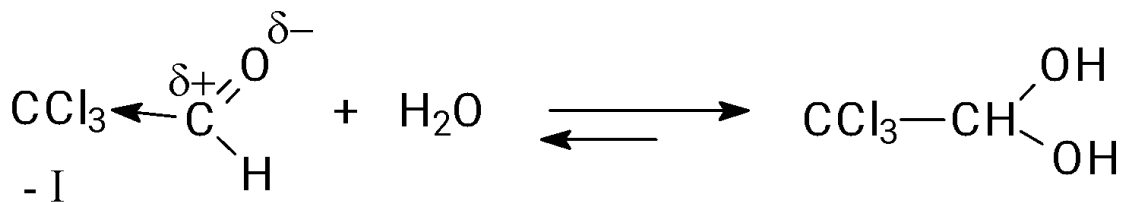
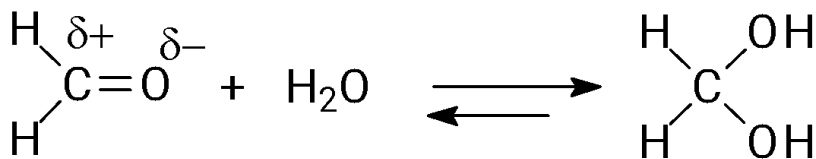


• 1. Реакции с O-нуклеофилами

• а) Гидратация



гем-диол

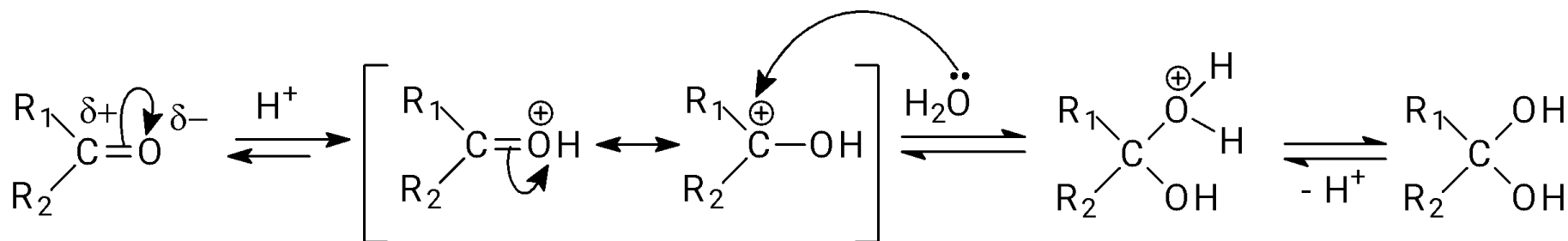


хлораль

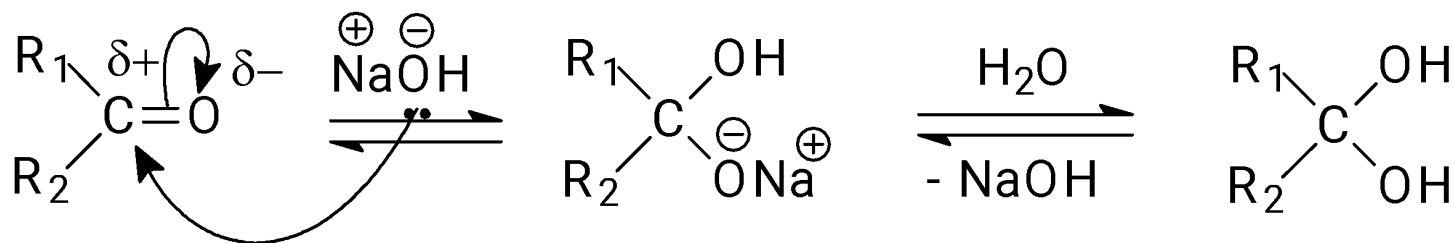
хлоральгидрат

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%
$\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$	~ 100%
$\text{CCl}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	100%

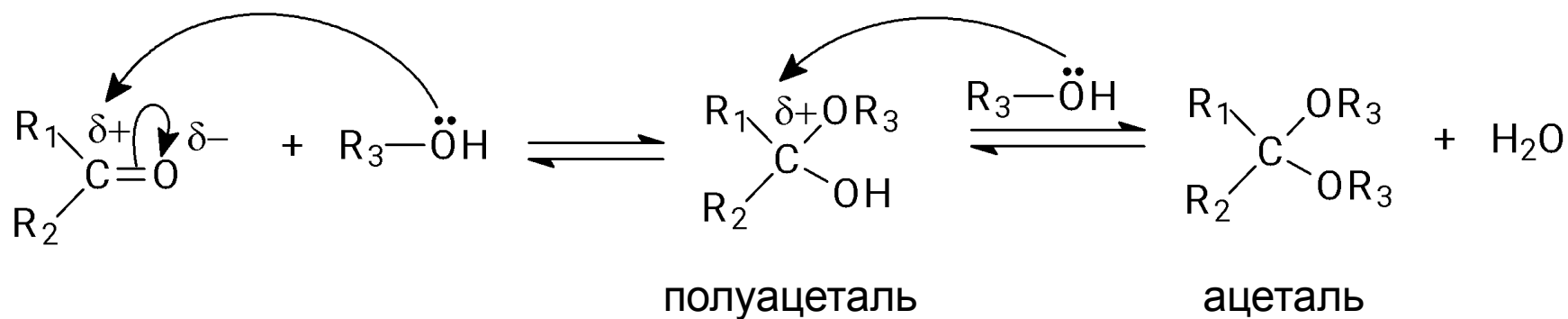
• Кислотно-катализируемая гидратация



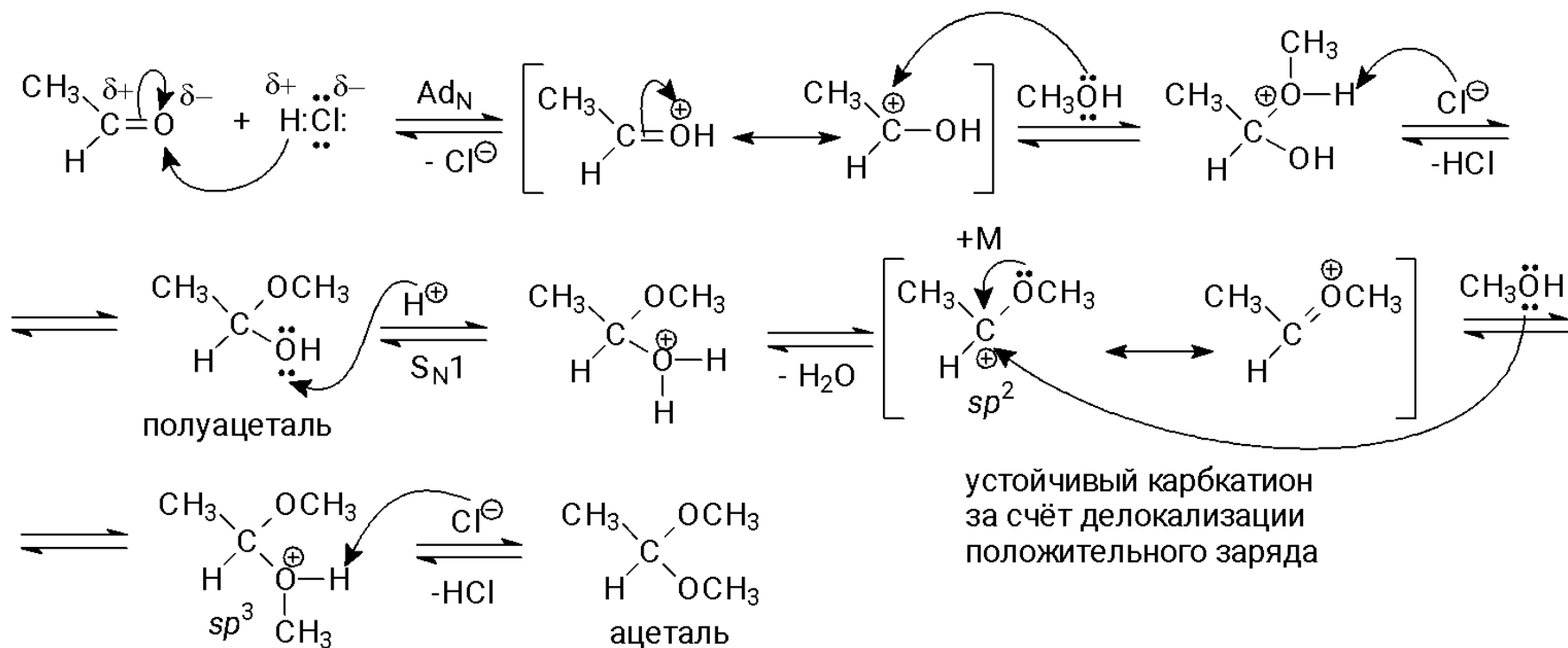
• Гидратация, катализируемая основаниями



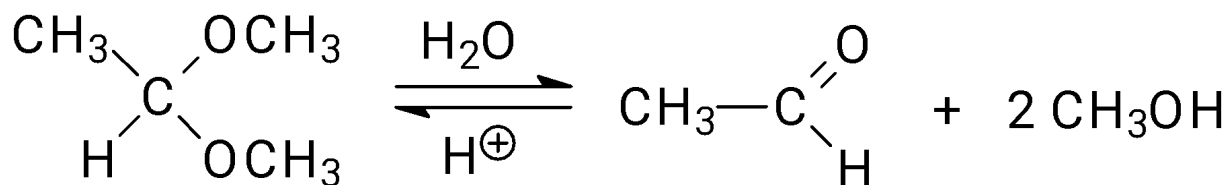
• б) *Взаимодействие со спиртами – реакция ацетализации*



• Механизм реакции ацетализации

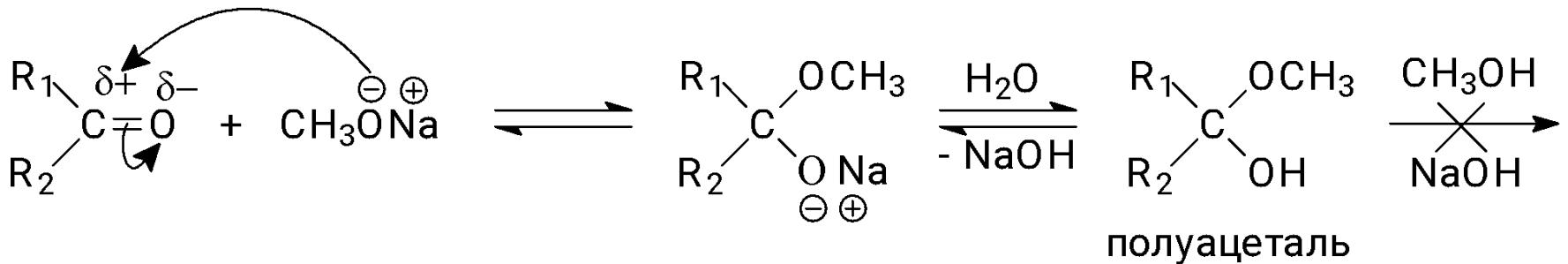


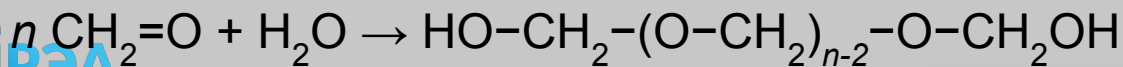
Процесс ацетализации обратим - в кислой водной среде ацетали гидролизуются:



диметилацеталь
ацетальдегида

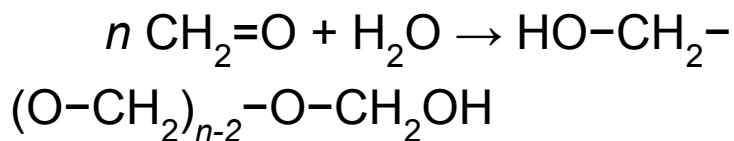
• Механизм реакции ацетализации при катализе основаниями:



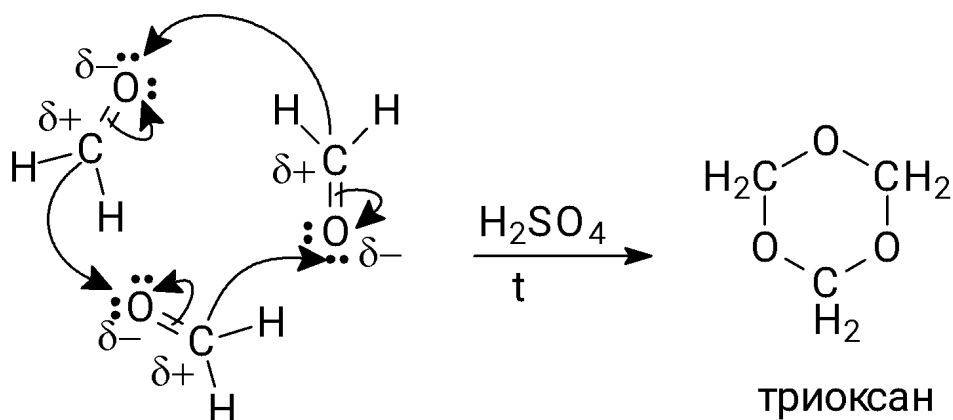
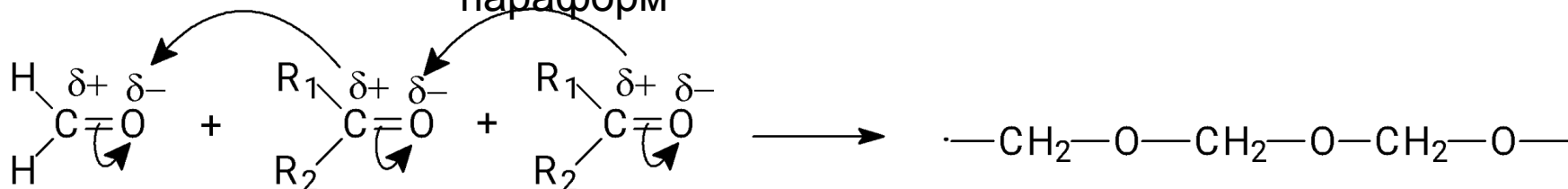


параформ

• в) Тримеризация и полимеризация альдегидов

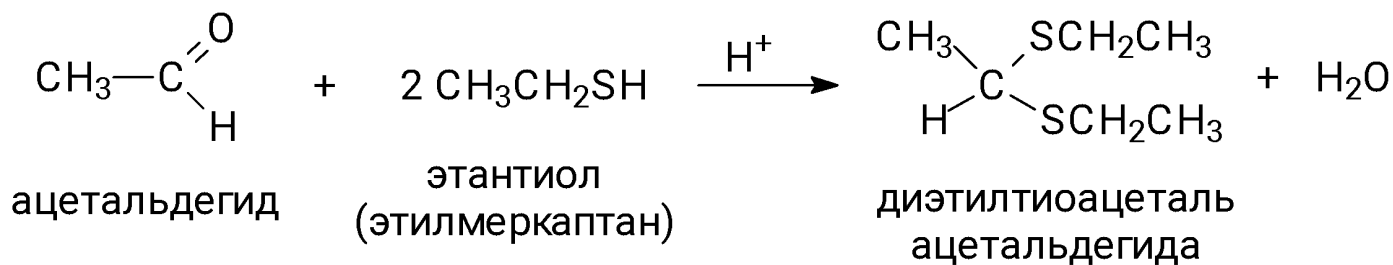
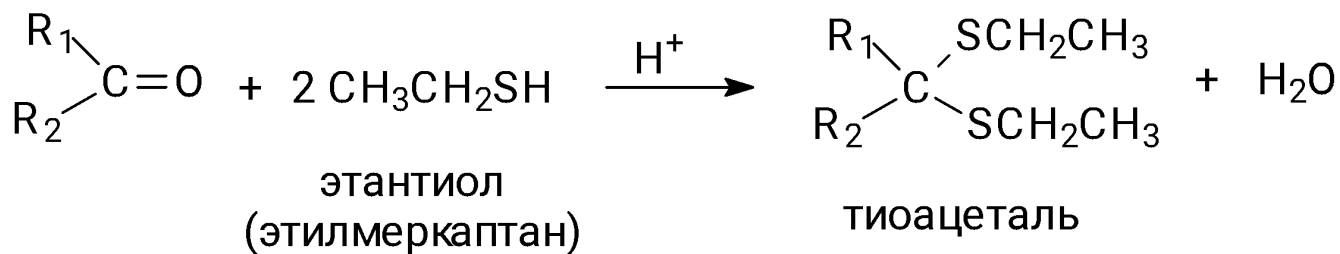


параформ

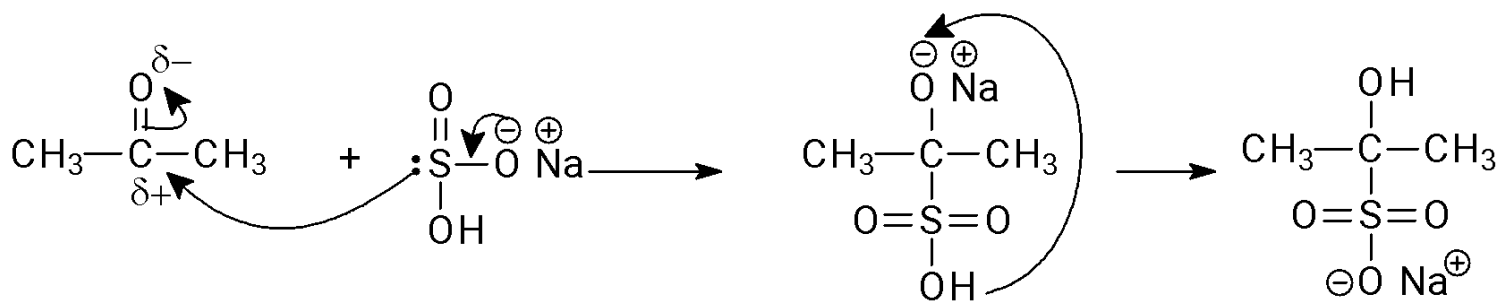


• 2. Реакции с S-нуклеофилами

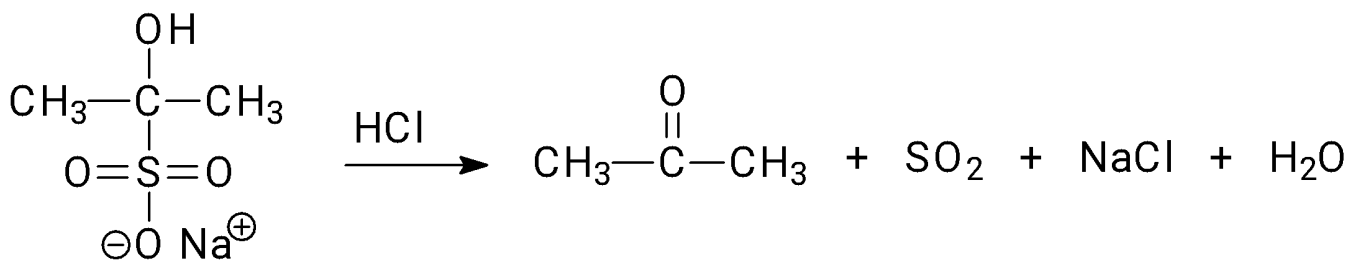
• А) Реакции с тиолами



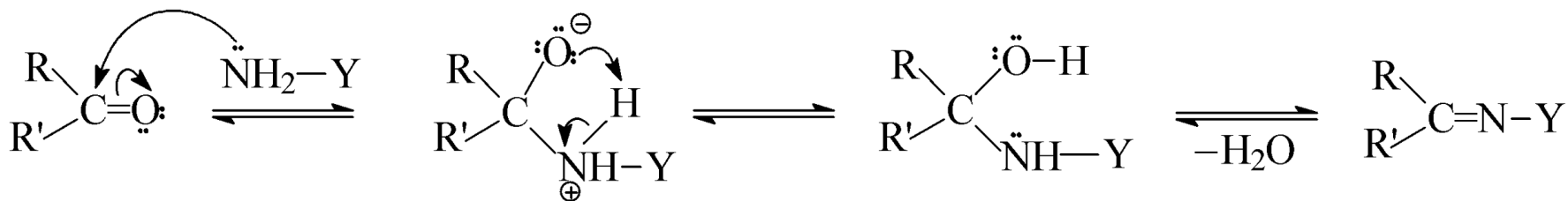
• Б) Реакции с гидросульфитом (бисульфитом) натрия



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



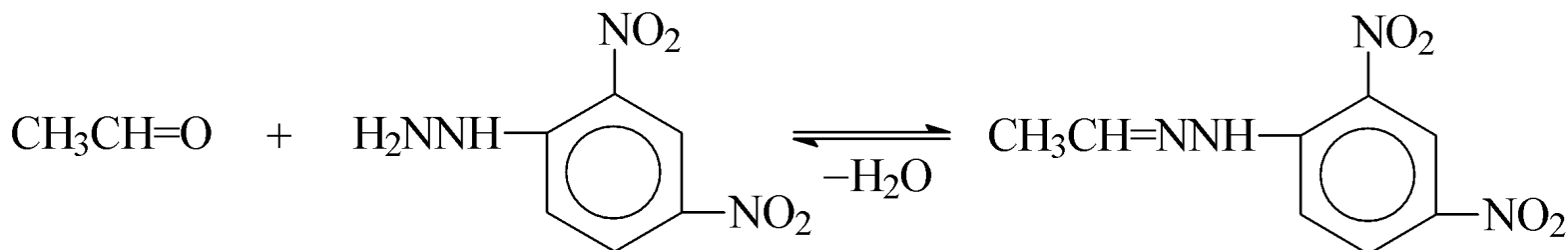
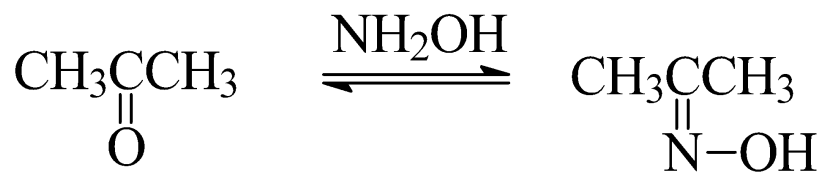
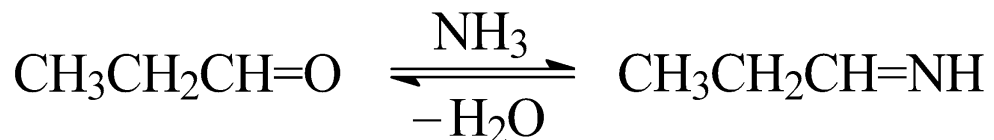
• 3. Реакции с N-нуклеофилами



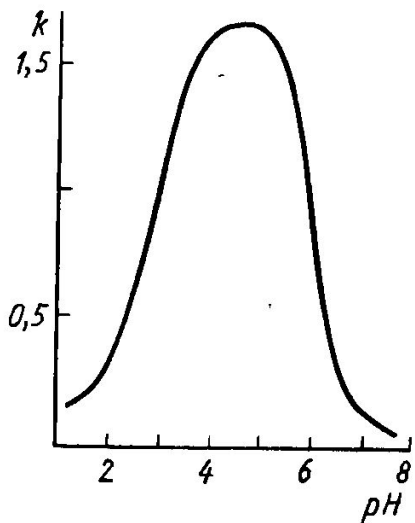
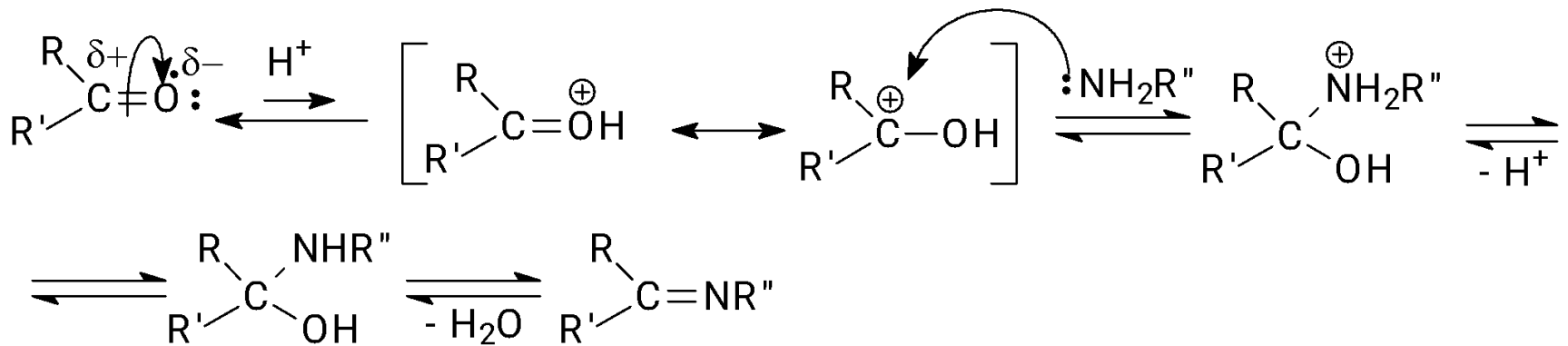
где Y = H, алкил, арил, OH, NH₂ и др.

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

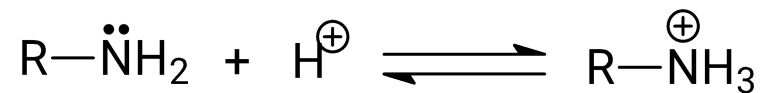
Примеры реакций с *N*-нуклеофилами



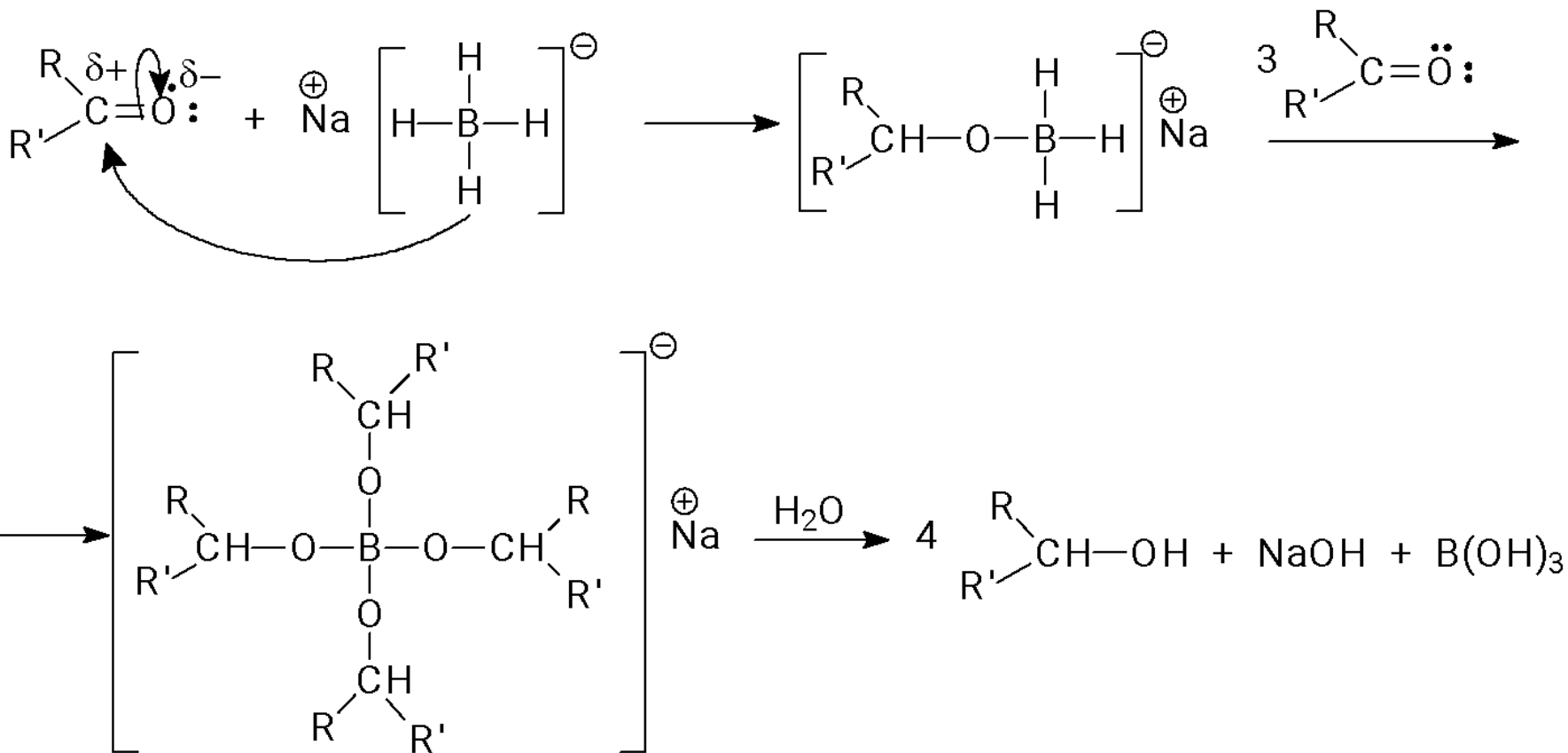
• Механизм кислотного катализа



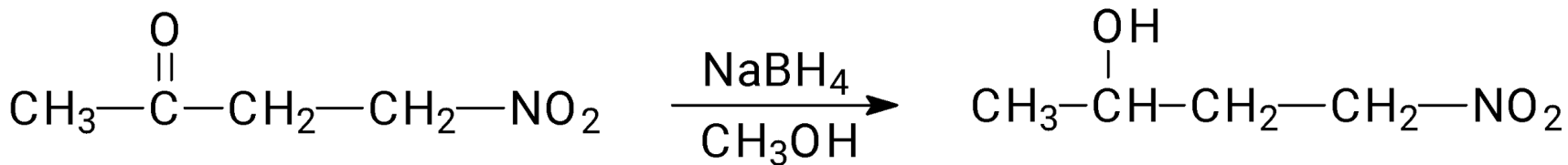
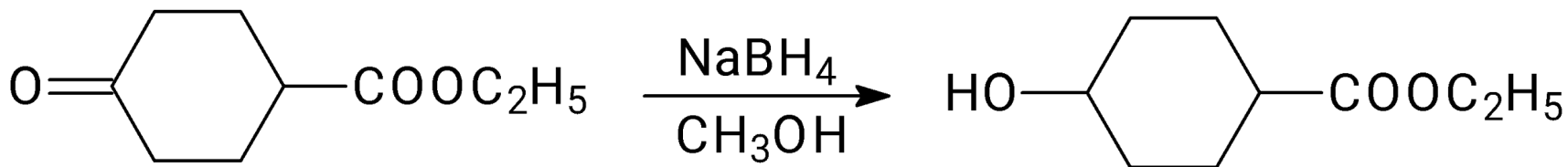
Протонирование нуклеофила в кислой среде:



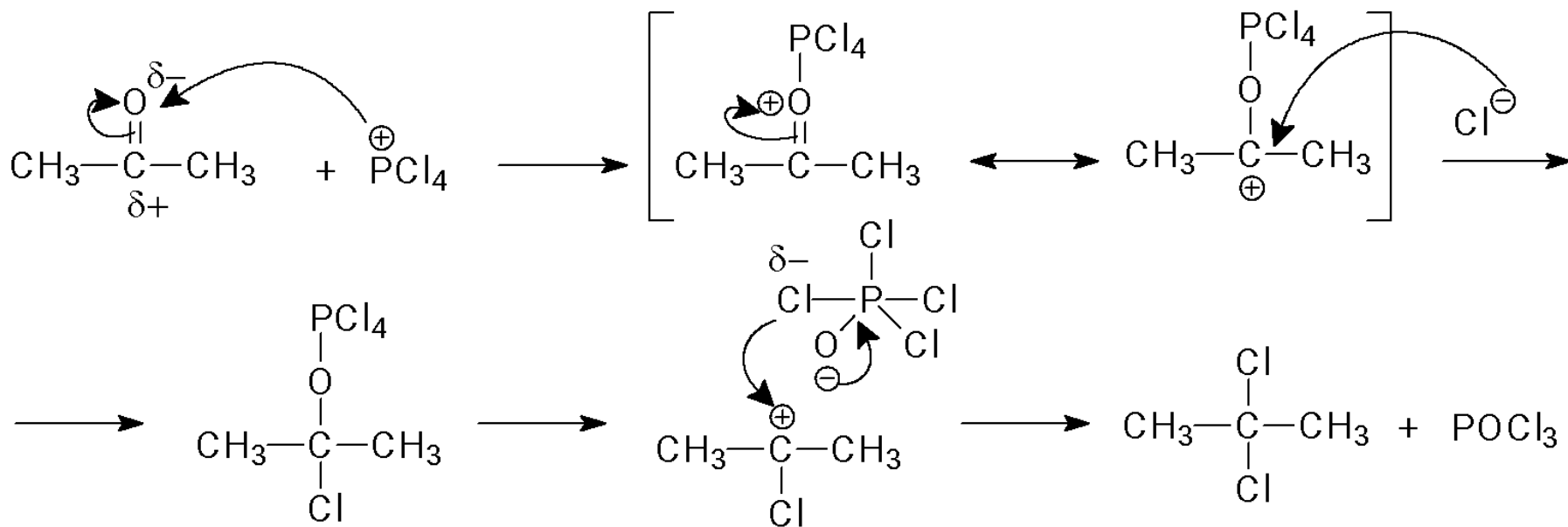
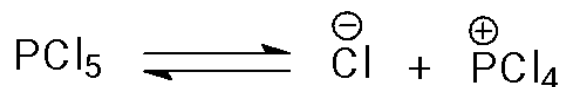
• 4. Реакции с *H*-нуклеофилами (LiAlH_4 , NaBH_4)



- Селективность боргидрида натрия



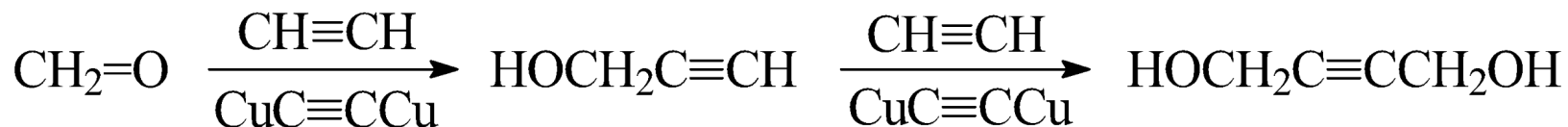
• 5. Реакции с галогенид-ионами



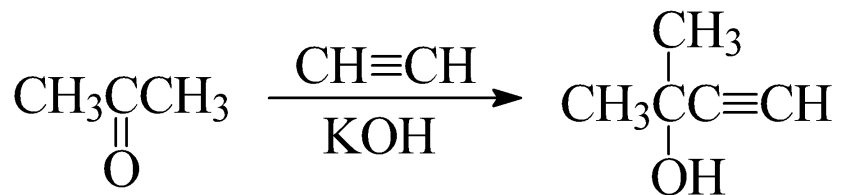
6. Реакции с С-нуклеофилами

а) Реакции с алкинами – этинилирование

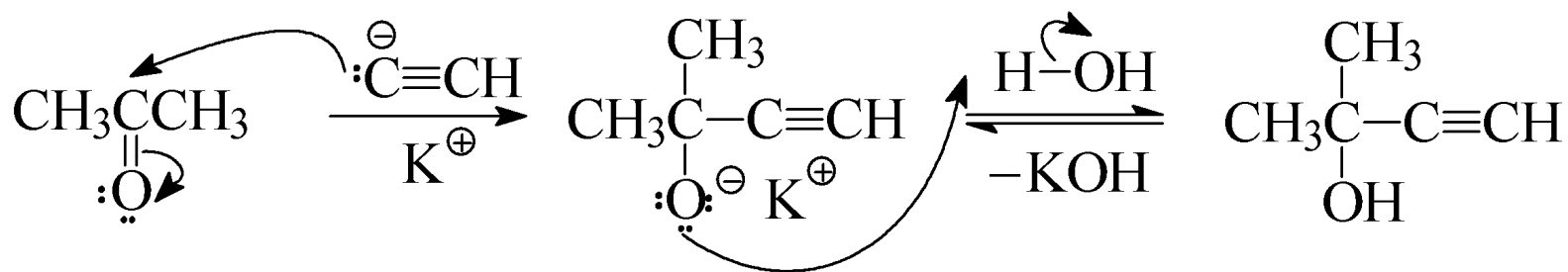
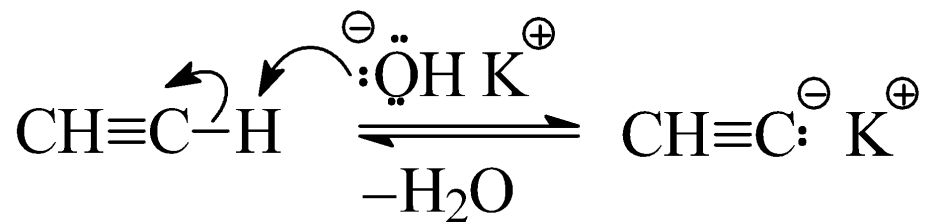
- реакция Реппе



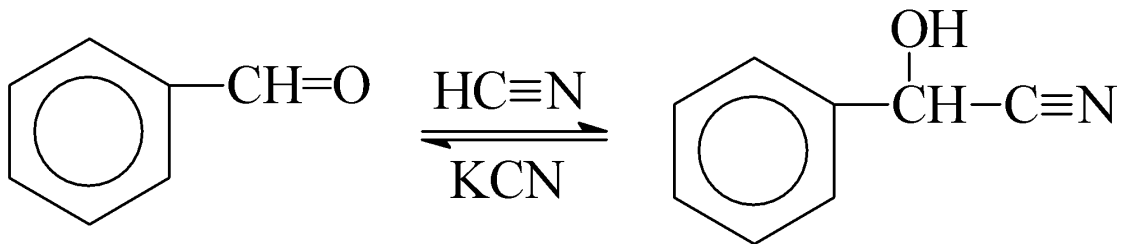
- реакция Фаворского



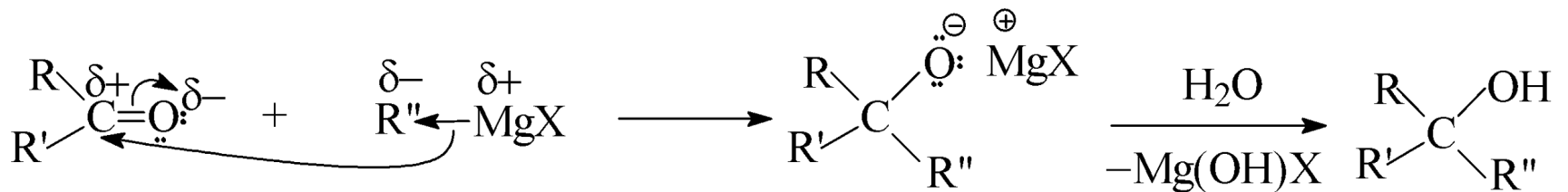
• Механизм реакции:



• б) *Взаимодействие с синильной кислотой*

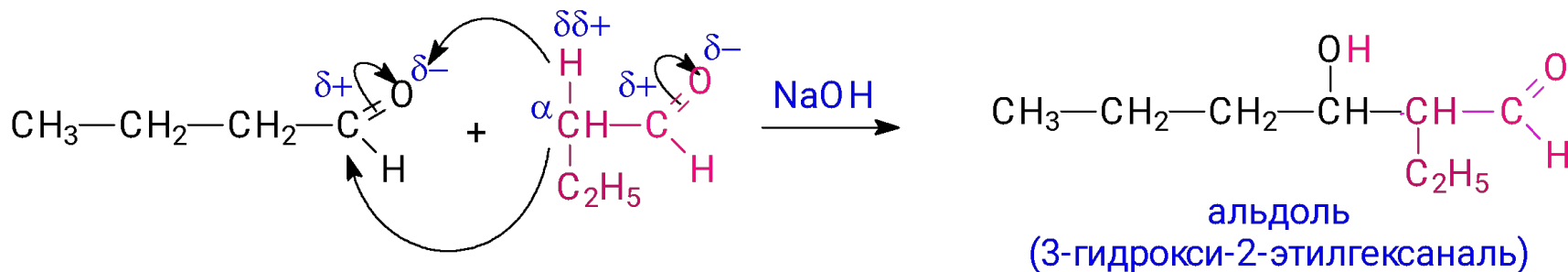
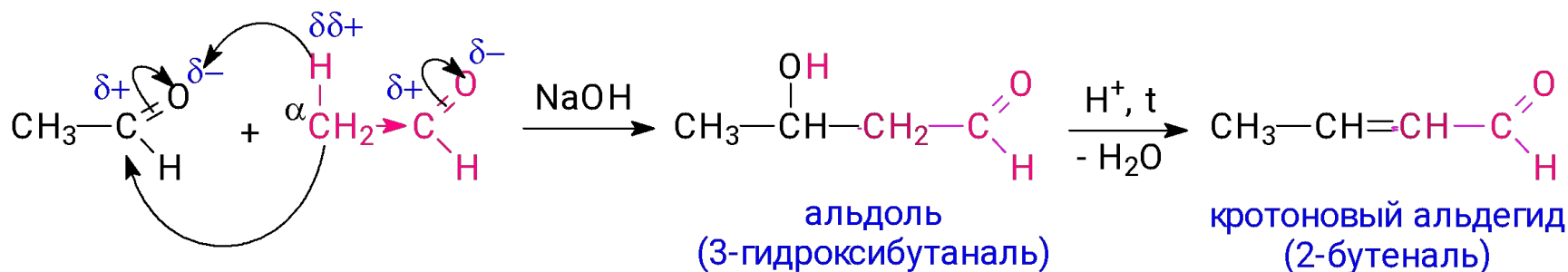


• в) *Реакция Гриньяра*

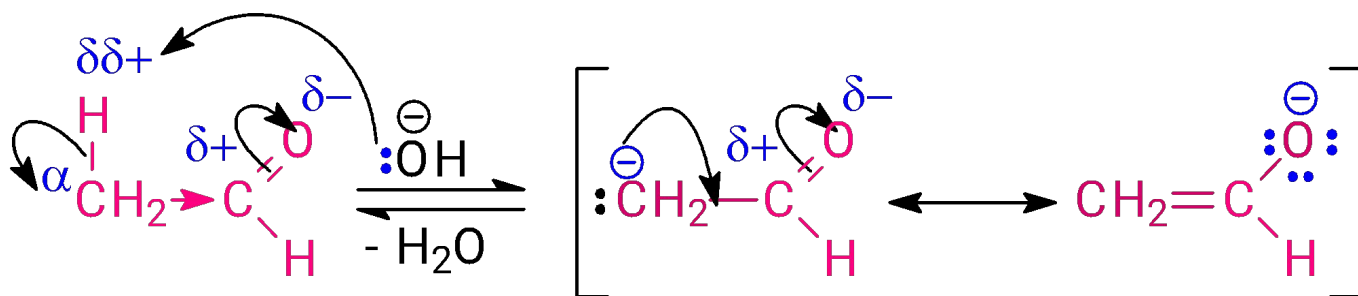


г) Альдольно-кратоновая конденсация

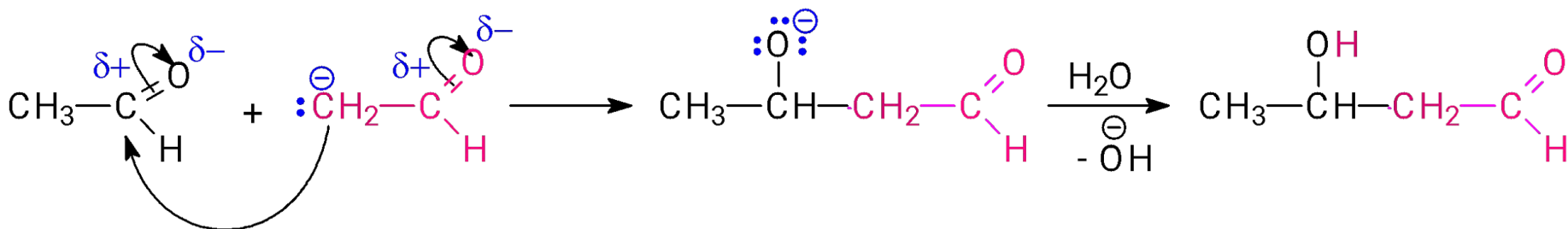
Реакция альдегидов и кетонов с другими альдегидами и кетонами, имеющими в α -положении к карбонильной группе подвижный атом водорода



• Механизм реакции при катализе основаниями:

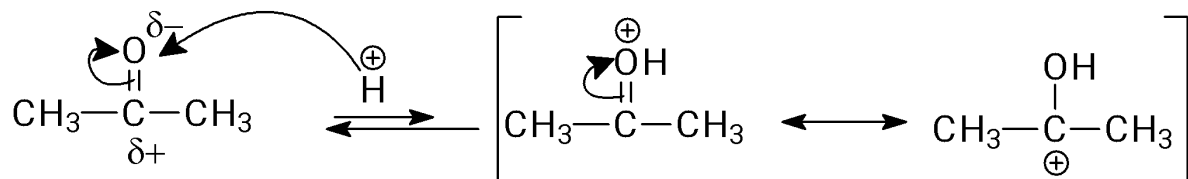


метиленовая
компонента

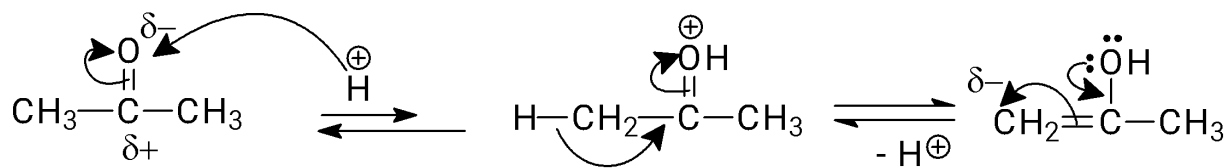


карбонильная
компонента

• Механизм реакции при катализе кислотами:

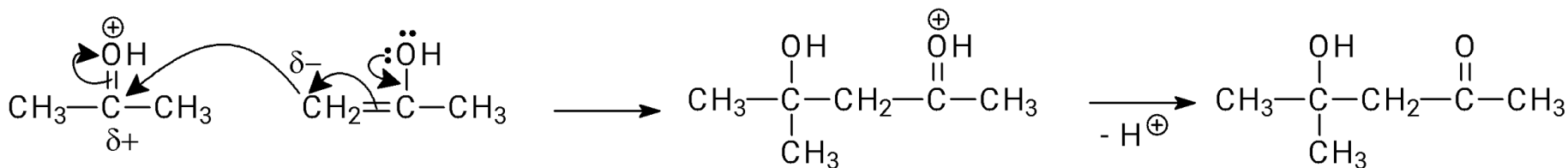


карбонильная
компонента



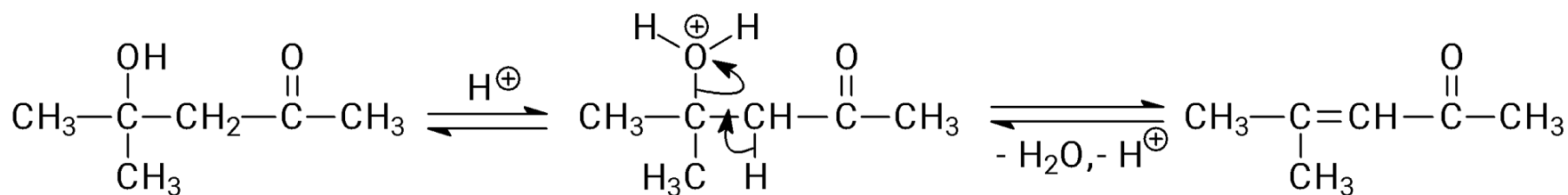
метиленовая
компонента

енолизация

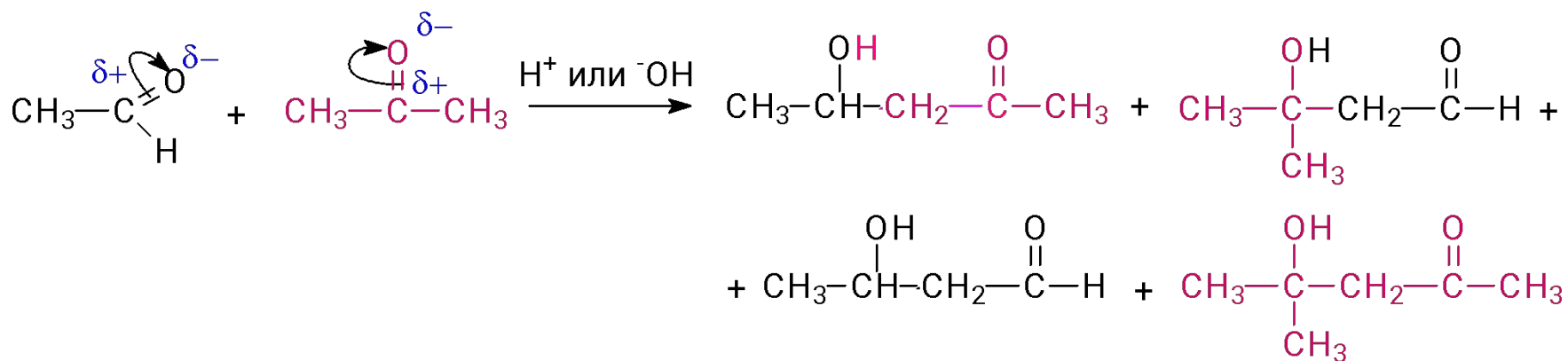


Альдольная конденсация часто завершается отщеплением молекулы воды с образованием α,β -ненасыщенных карбонильных соединений –

кратоновая конденсация:

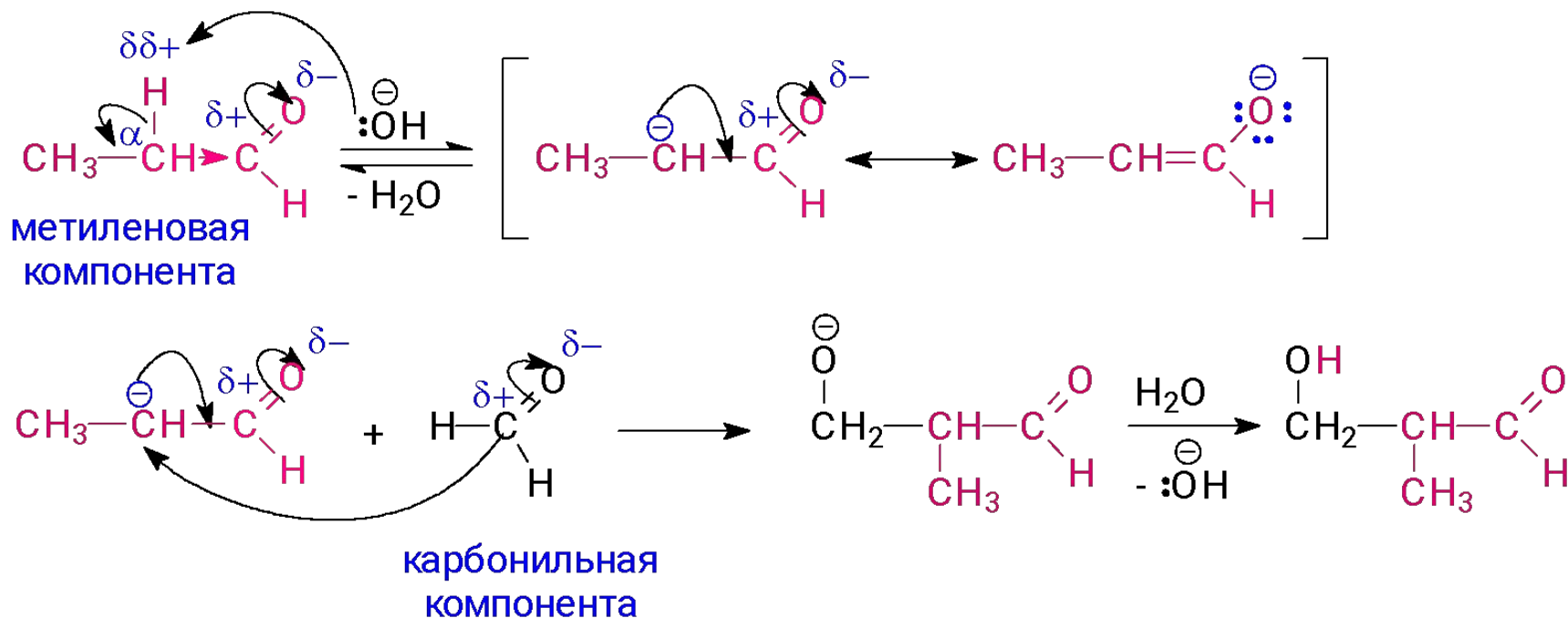


• Перекрестная альдольная конденсация

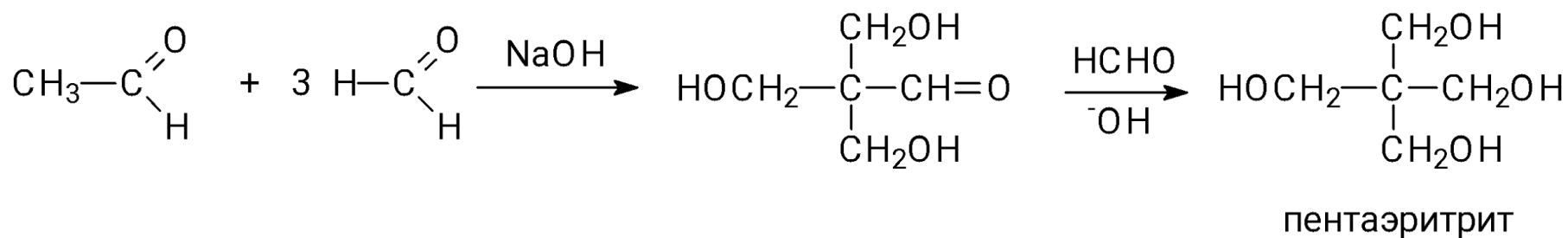


Направленная перекрестная альдольно-кетоновая конденсация

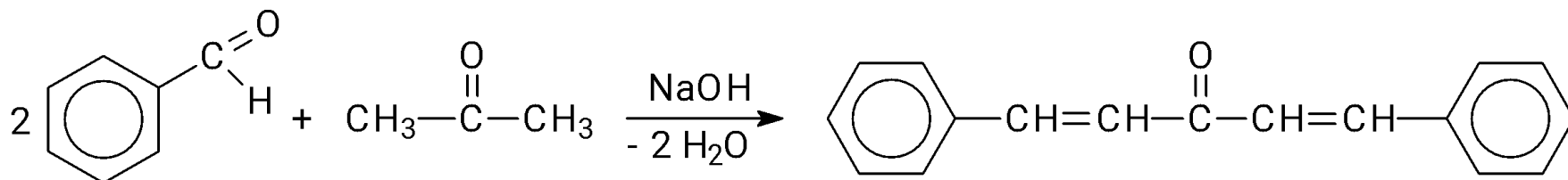
- Один из участников реакции не содержит атома водорода в α -положении



- В реакциях с формальдегидом происходит *гидроксиметилирование* метиленовой КОМПОНЕНТЫ



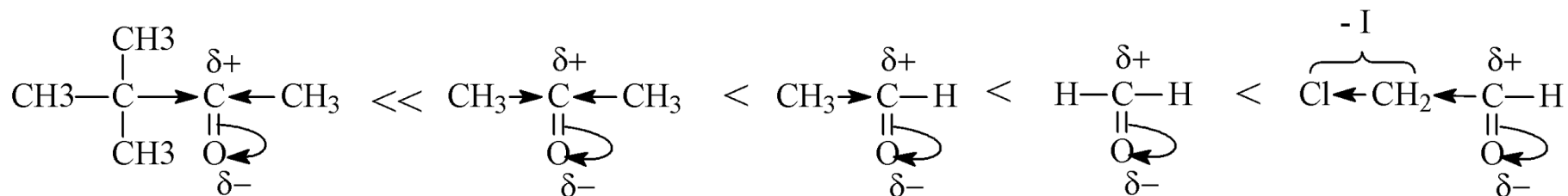
- реакция Кляйзена–Шмидта - конденсация ароматических альдегидов с алифатическими карбонильными соединениями**



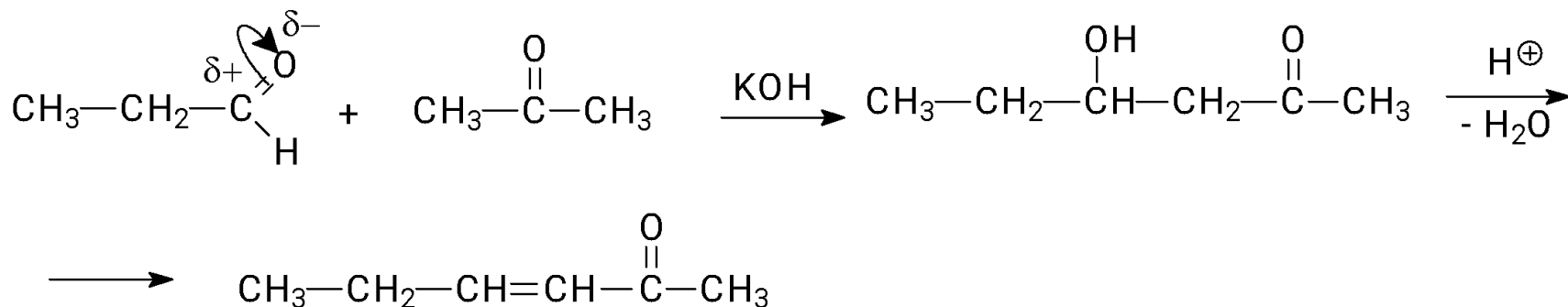
1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он

- Компоненты реакции различаются по электрофильности карбонильного атома углерода

Реакционная способность в реакциях Ad_N

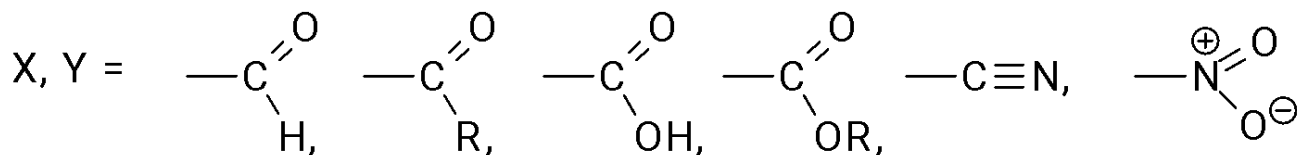
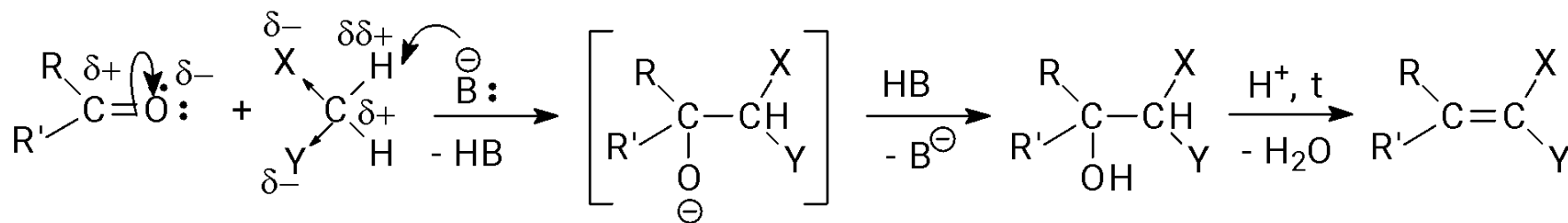


Пример – взаимодействие альдегида и кетона:

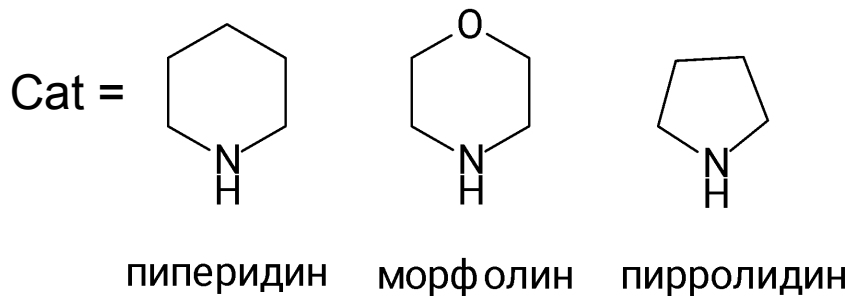
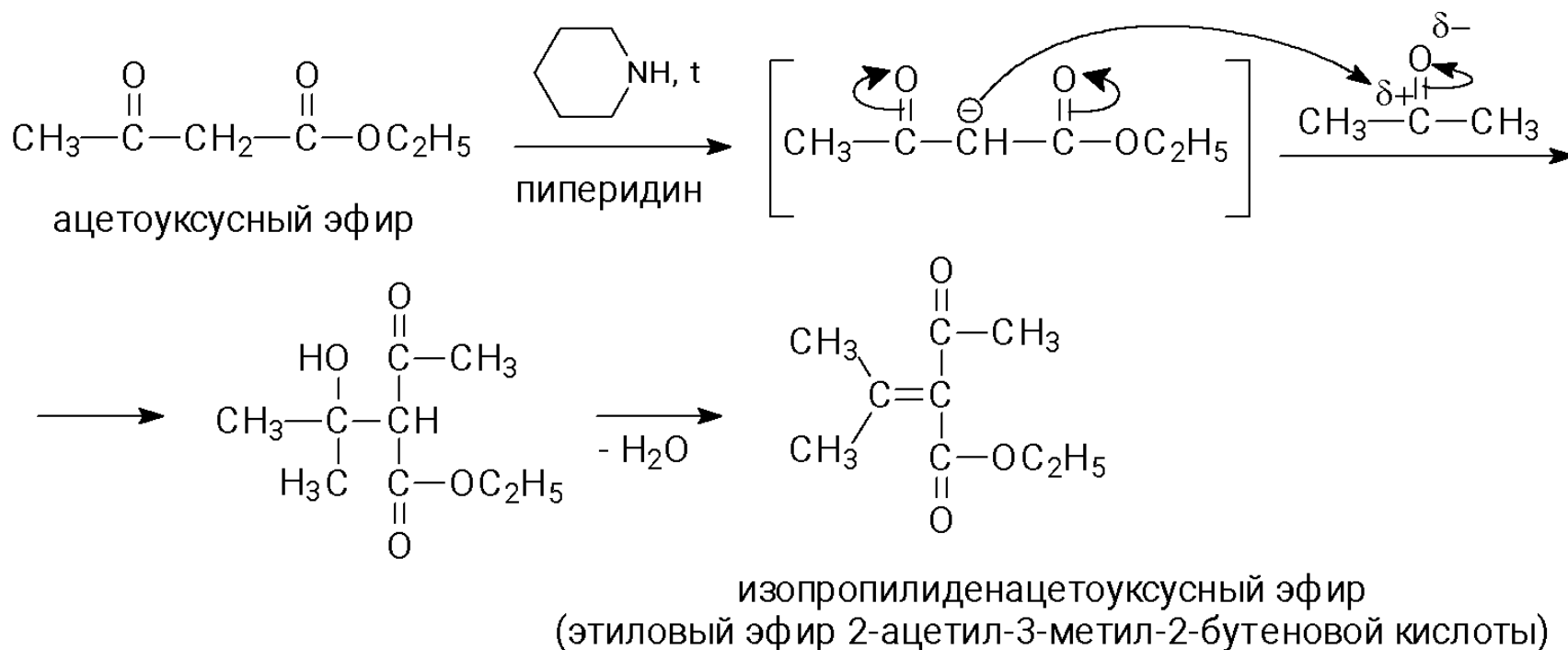


- Компоненты конденсации различаются по *СН*-кислотности:

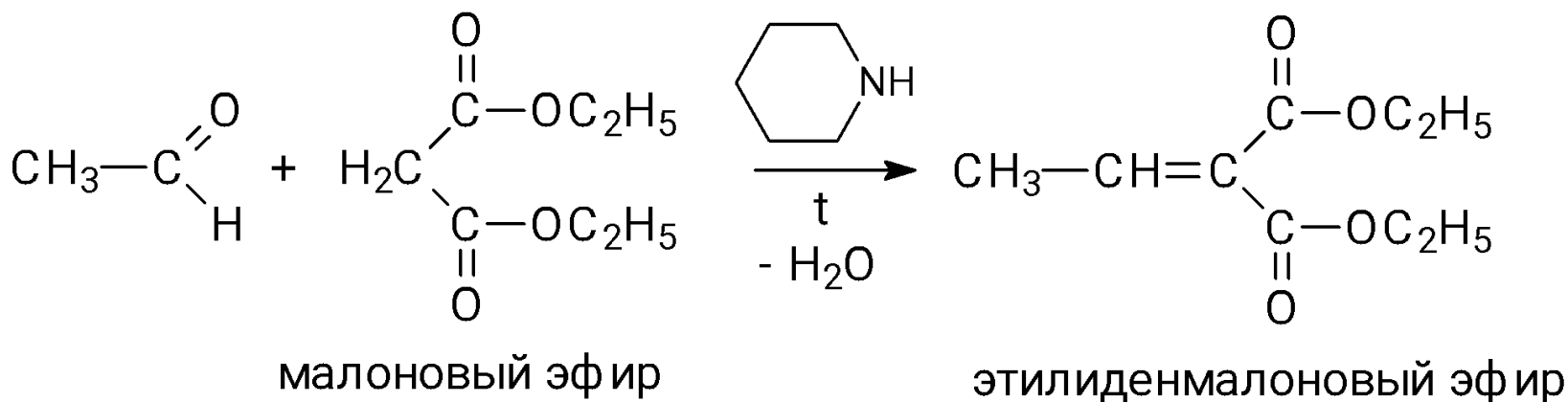
Реакция Кневенагеля



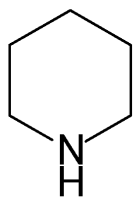
• Реакция Кневенагеля



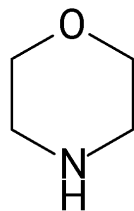
• Реакция Кневенагеля



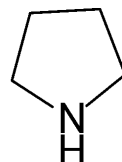
Cat =



пиперидин

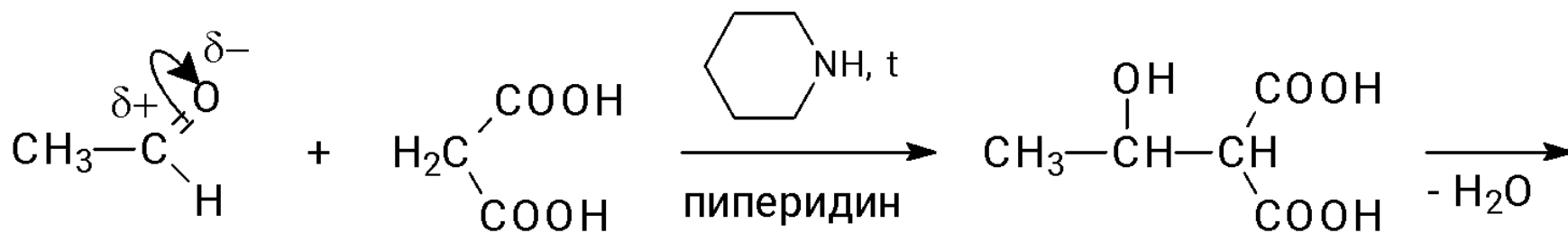


морф олин

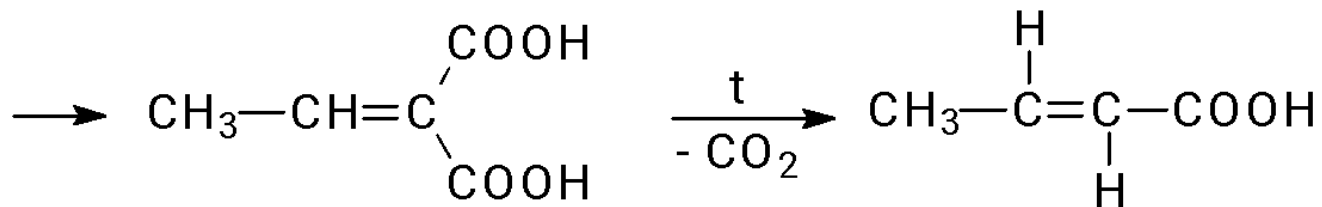


пирролидин

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



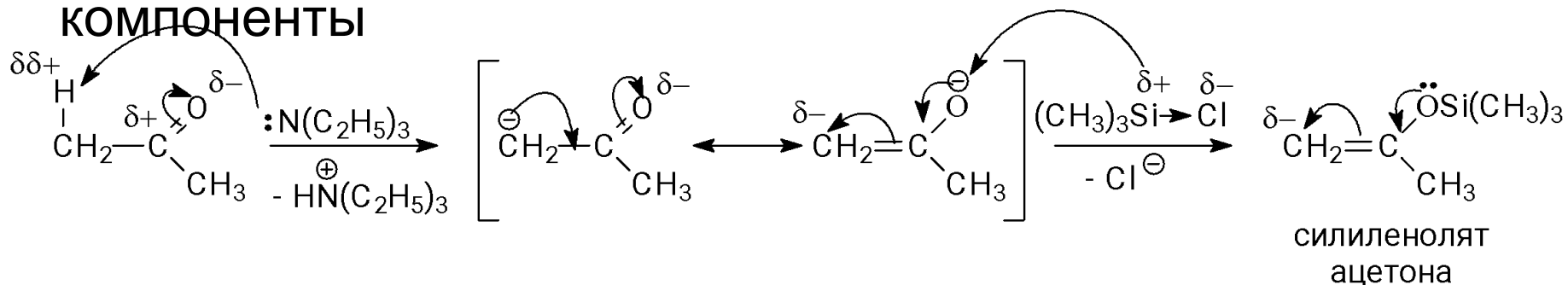
малоновая кислота



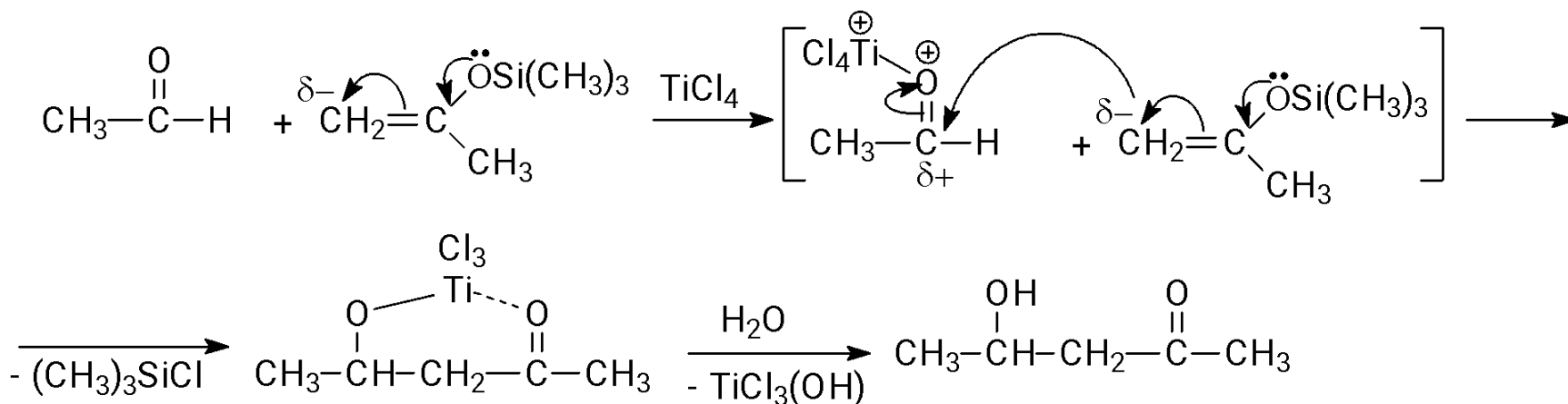
т транс-2-бутеновая
кислота

• реакция Мукаямы

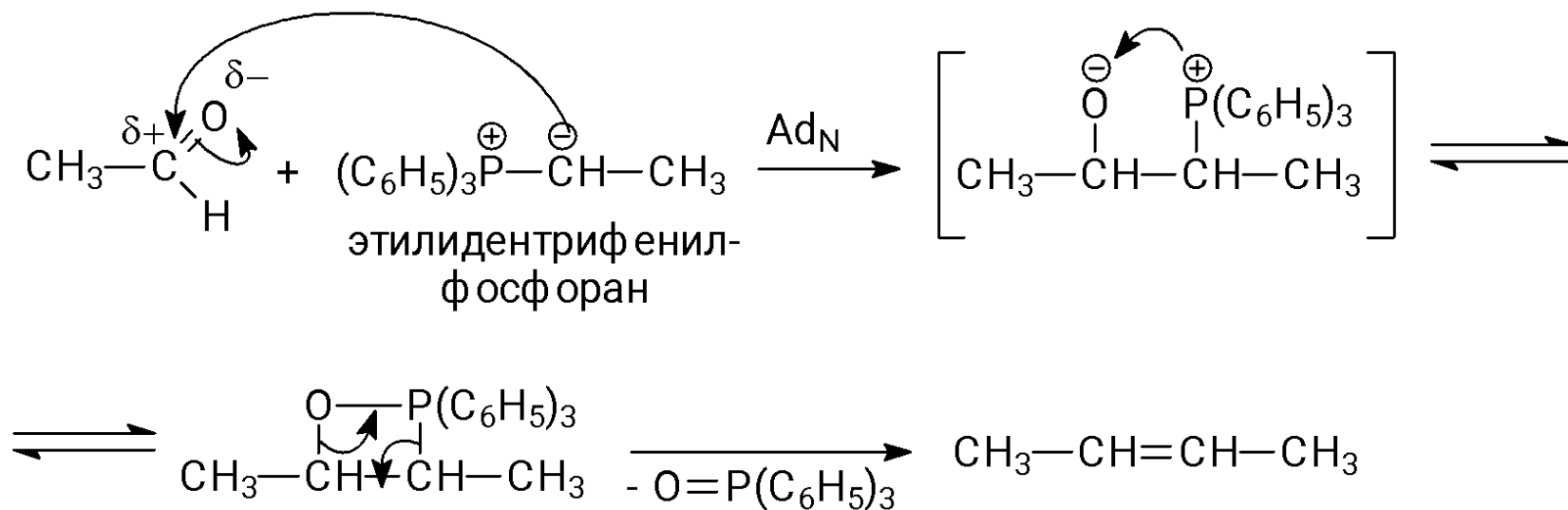
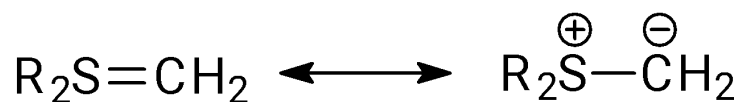
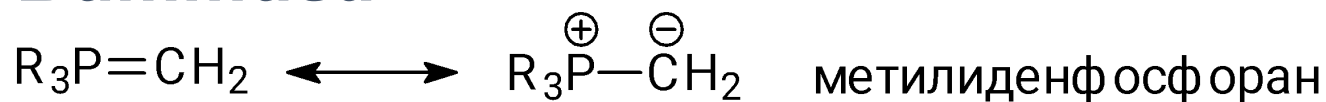
1 стадия – генерация нуклеофила из метиленовой компоненты



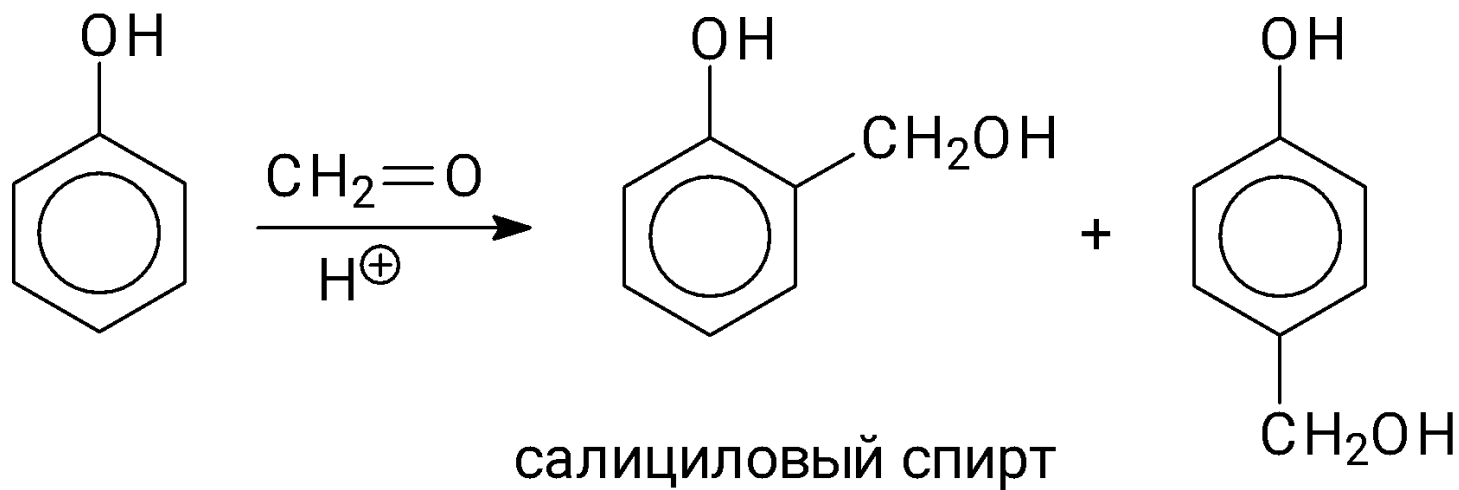
2 стадия – конденсация его с карбонильной компонентой



• д) Реакция с илидами фосфора - реакции Виттига

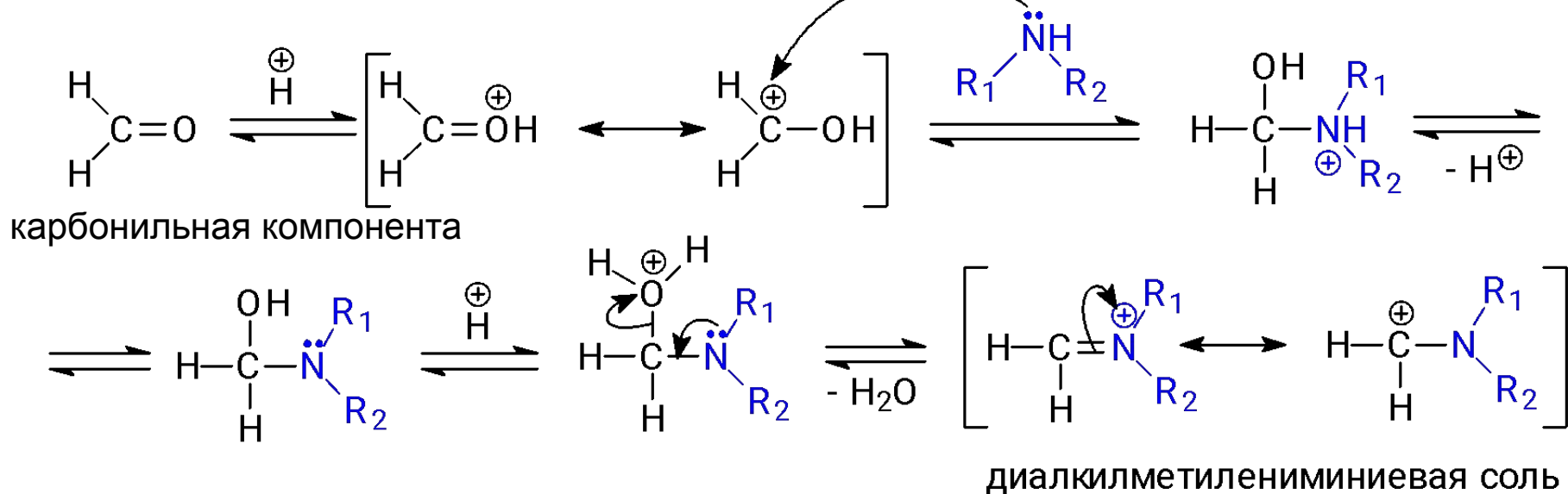


• *e) Реакции с аренами*



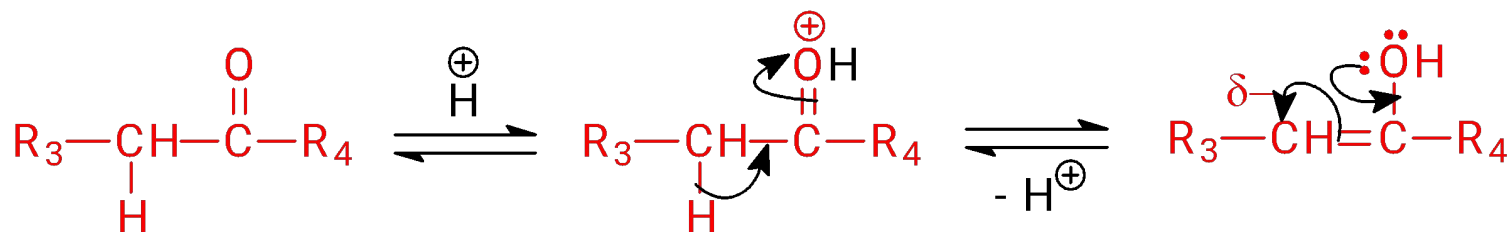
- **ж) Реакция Манниха - аминометилирование карбонильных соединений, имеющих атом водорода в α -положении**

1 стадия – взаимодействие формальдегида с амином



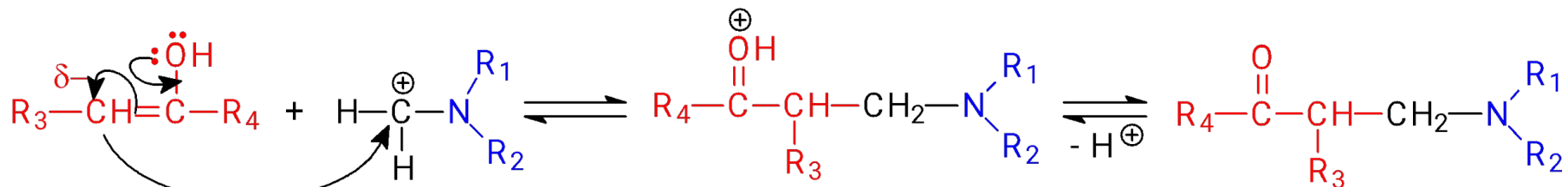
• Реакция Манниха (продолжение)

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!**