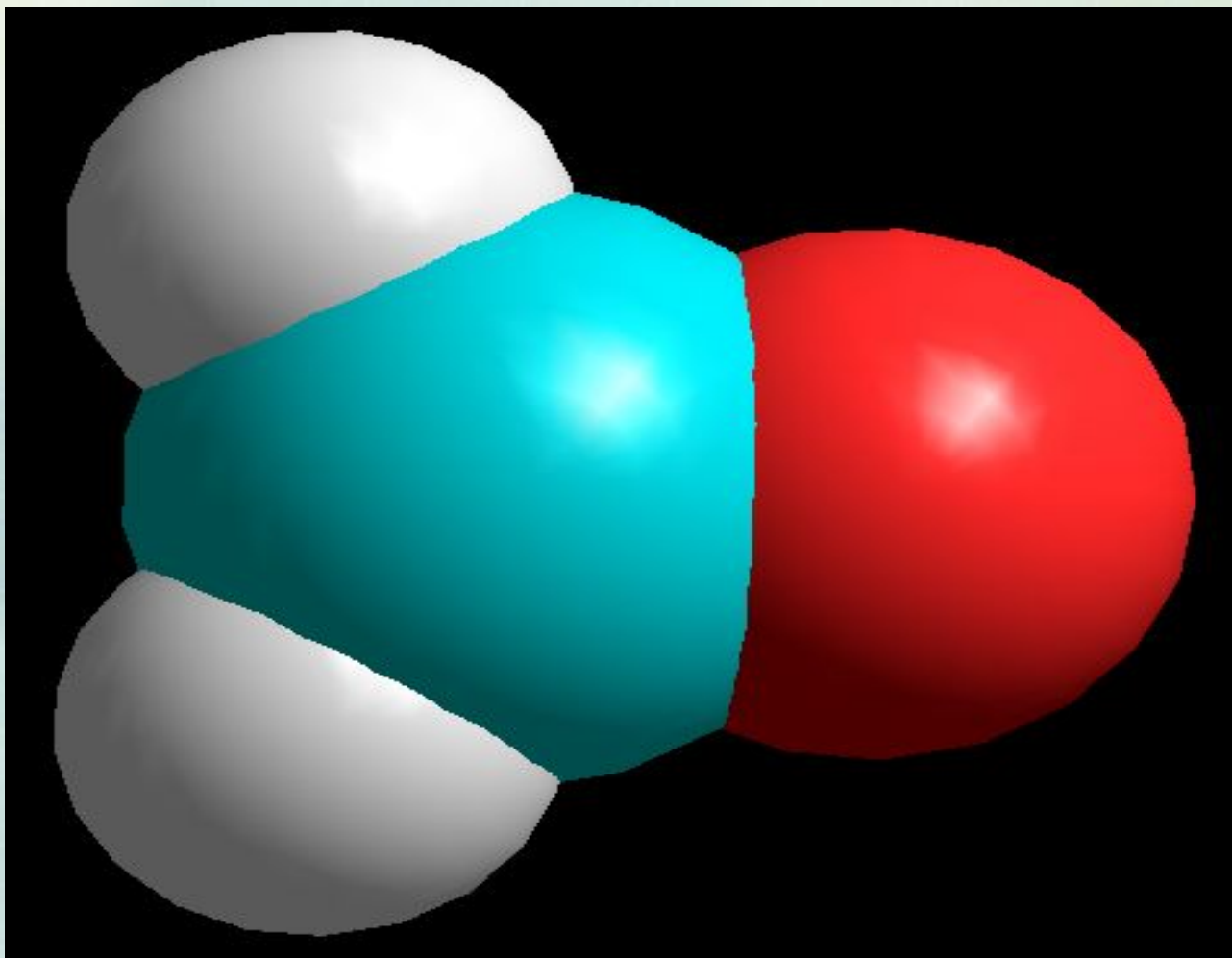
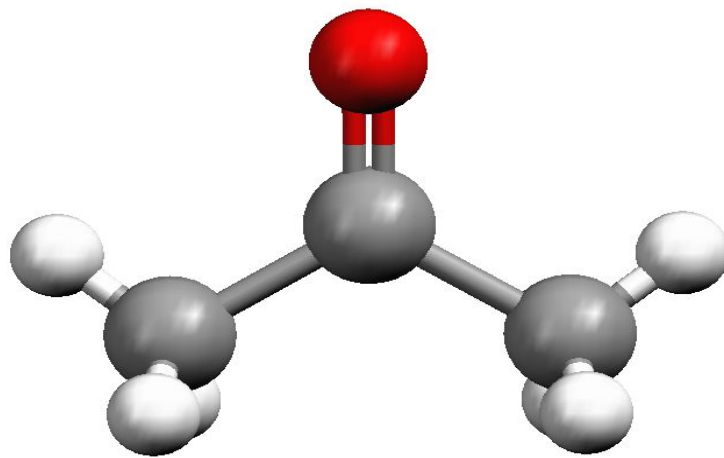


№ 10. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



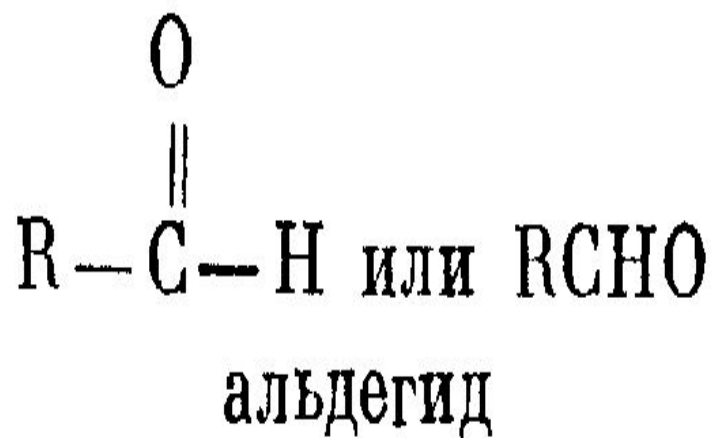
Карбонилсодержащие соединения

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $C=O$, называются карбонильными соединениями, или оксосоединениями.



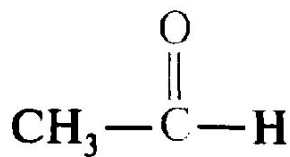
Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, обязательно связанную с атомом водорода, т. е. альдегидную группу —CH=O .

Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами, т. е. кетонную группу.

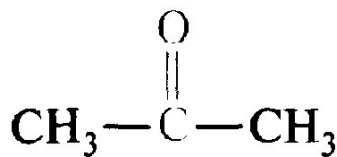


Карбонилсодержащие соединения. Классификация

Алифатические

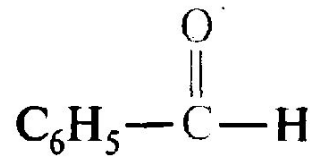


ацетальдегид



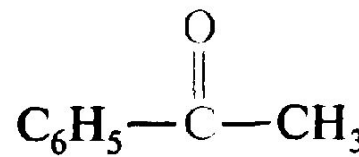
ацетон

Ароматические



бензальдегид

Жирно-ароматические



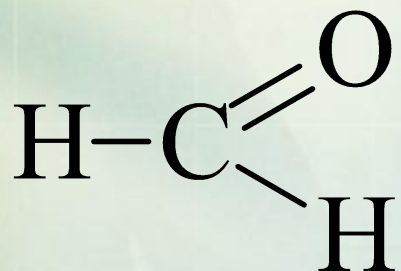
метилфенилкетон

В фармации $>\text{C}(=\text{O})\text{H}$

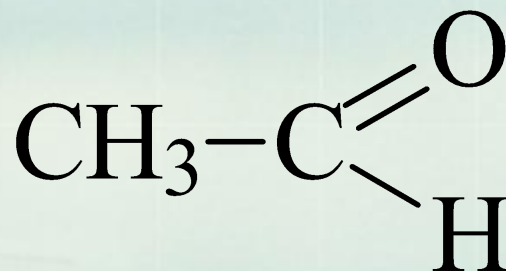
- наркотическое и дезинфицирующее действие

Карбонилсодержащие соединения.

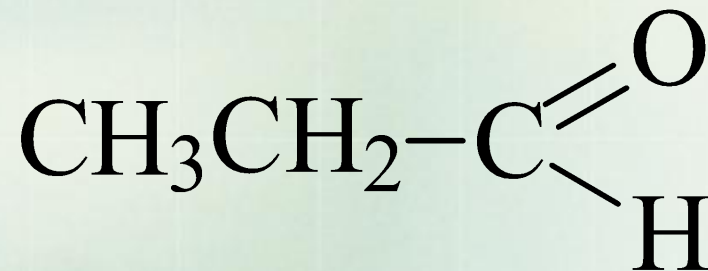
Номенклатура



метаналь
(формальдегид)



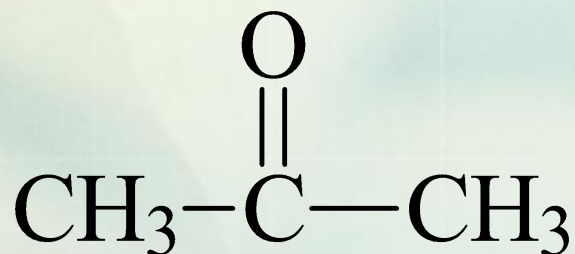
этаналь
(ацетальдегид)



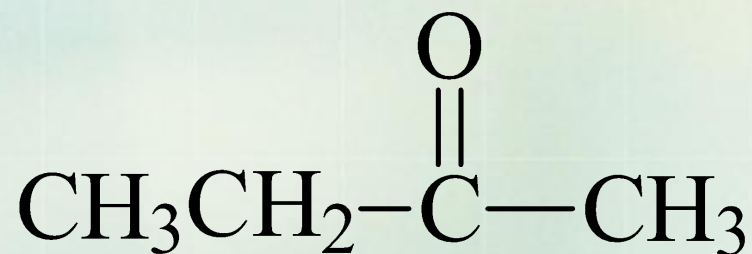
пропаналь
(пропионовый альдегид)

Карбонилсодержащие соединения.

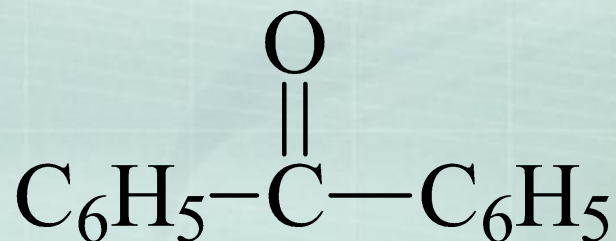
Номенклатура и изомерия



**пропанон,
диметилкетон
(ацетон)**



**бутанон
метилэтилкетон**

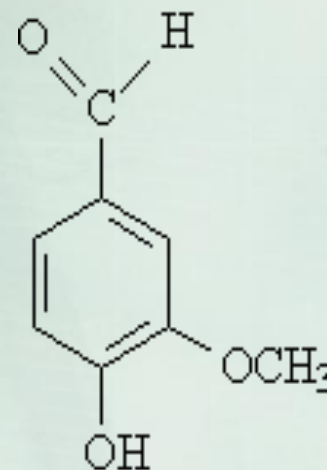


**дифенилкетон
(бензофенон)**

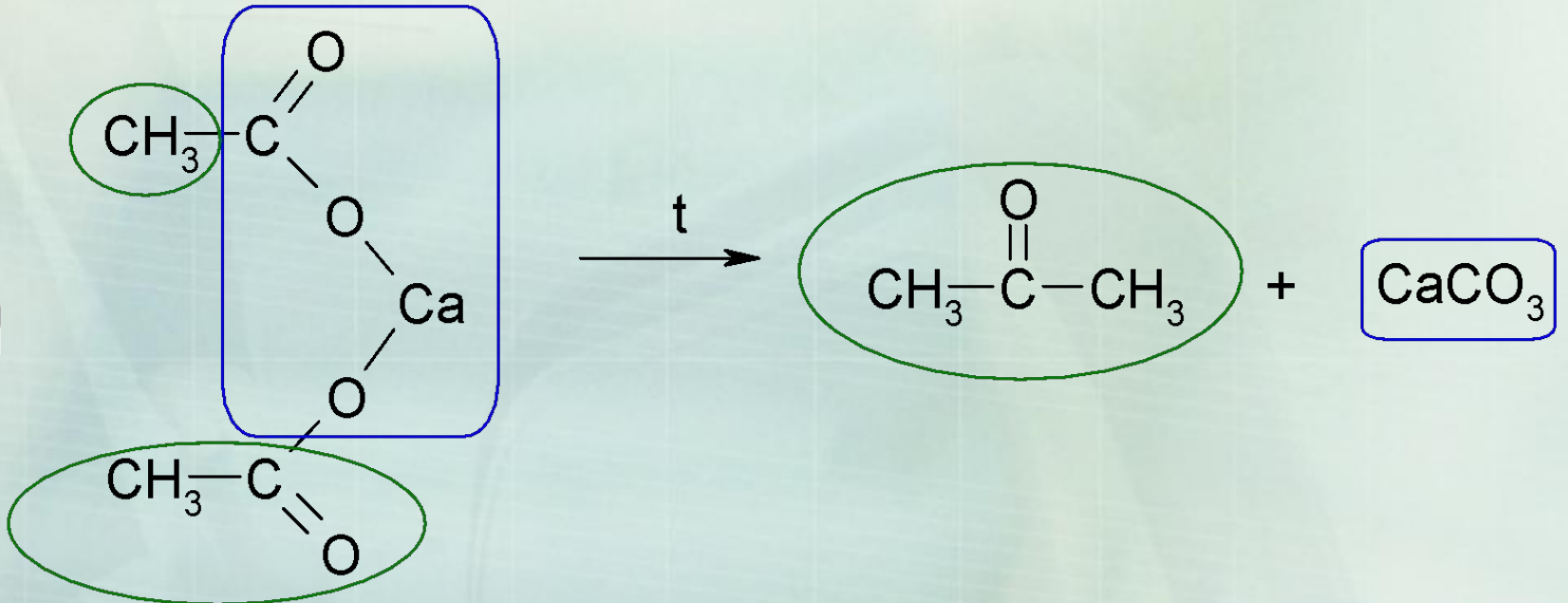
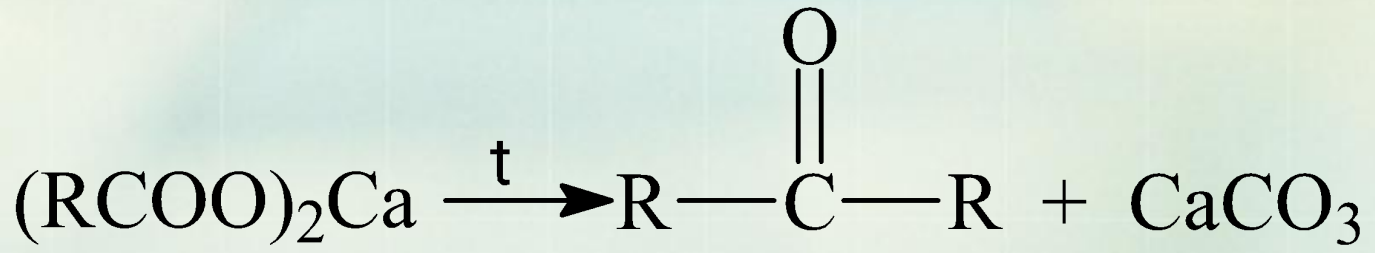
- Формальдегид (метаналь) является газом с резким неприятным запахом.
- Резкий запах ацетальдегида (этанала) напоминает запах яблок.
- По мере удлинения цепи запах альдегидов всё более напоминает запах цветов и фруктов, октаналь, нонаналь и деканаль используются в парфюмерии, и их запах напоминает запах цветов и фруктов.
- Низшие кетоны являются подвижными жидкостями с освежающим запахом. Некоторые кетоны обладают крайне неприятным запахом
- 4-гептанон пахнет ананасом и земляникой.



ВАНИЛИН
7



Получение кетонов. Пиролитическая кетонизация (Реакция Ружечки, 1926)



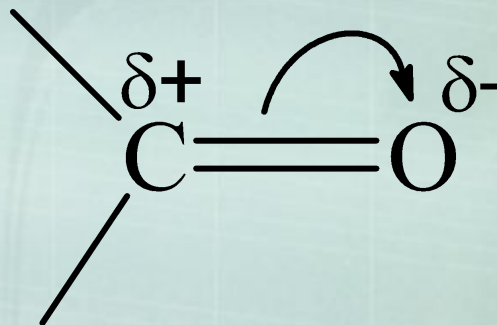
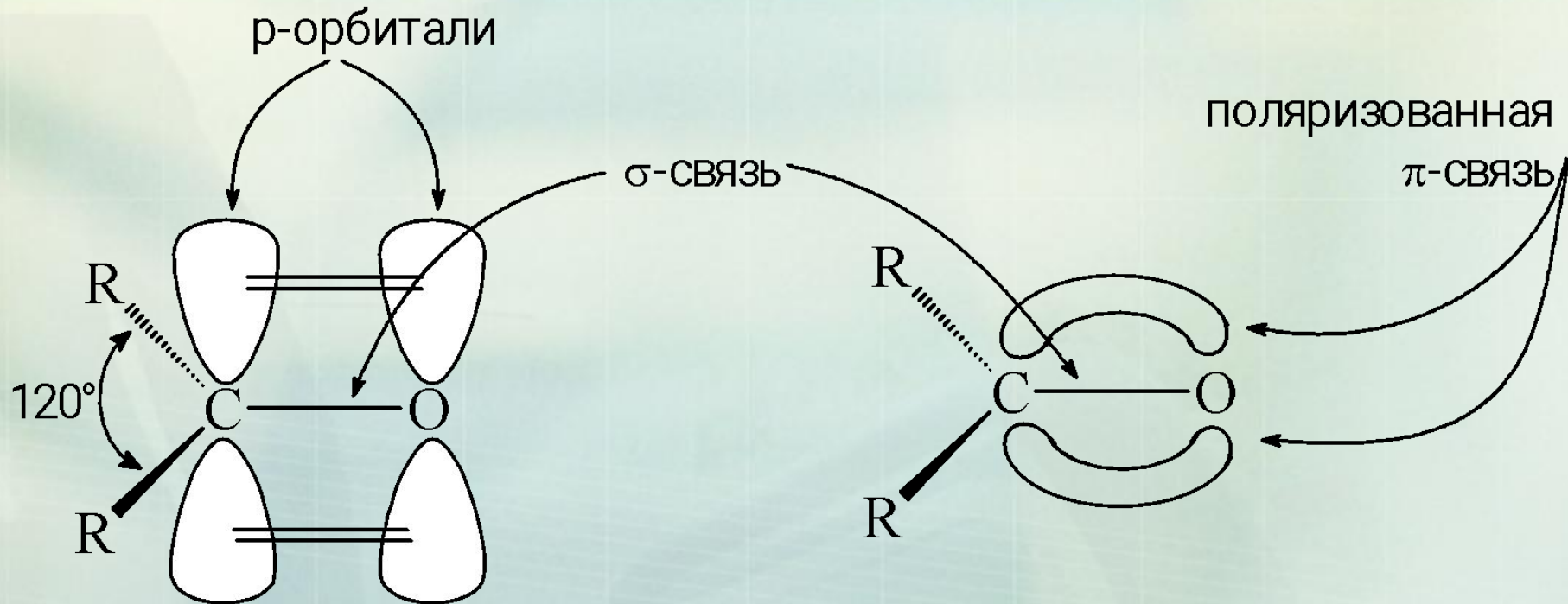
ацетат кальция

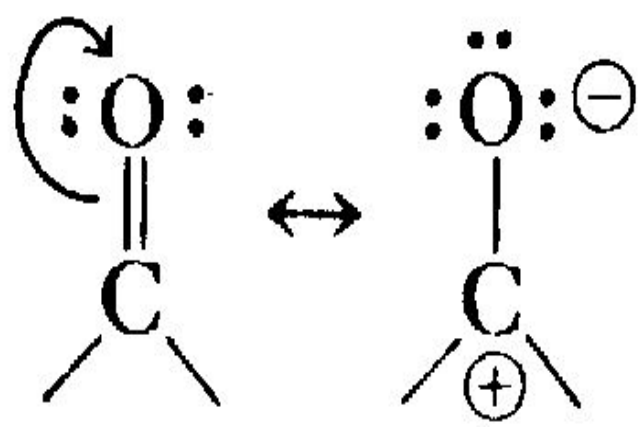
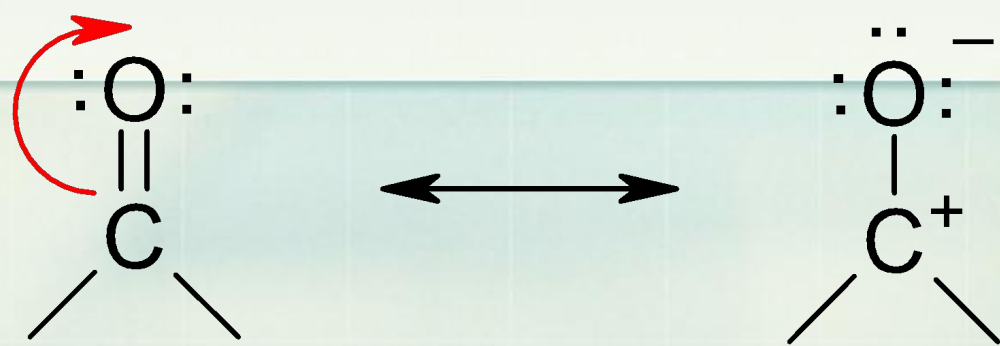
ацетон

карбонат кальция

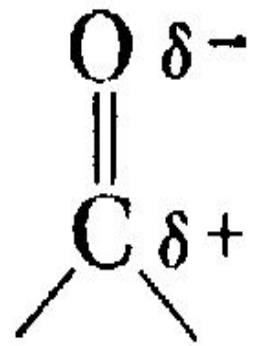
Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства





резонансный эффект



постоянная поляризация

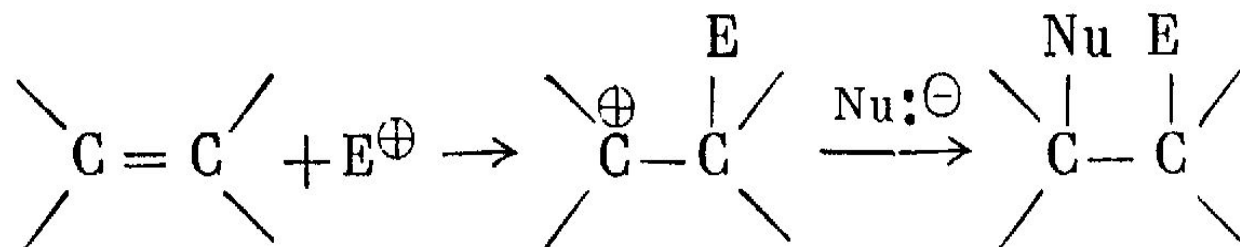
Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства

Характеристики двойных связей C=C и C=O

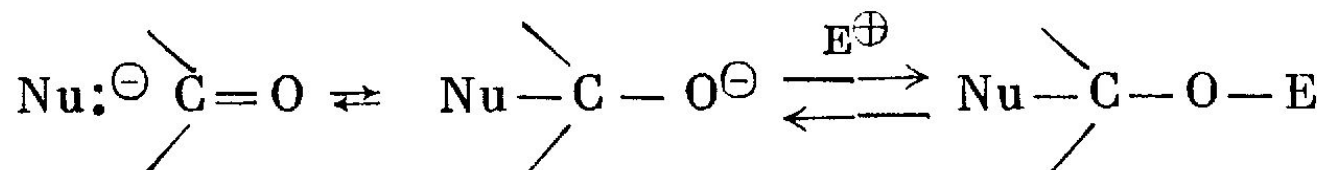
Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
C=C	620	0.134
C=O	710	0.121

Общая схема реакции:



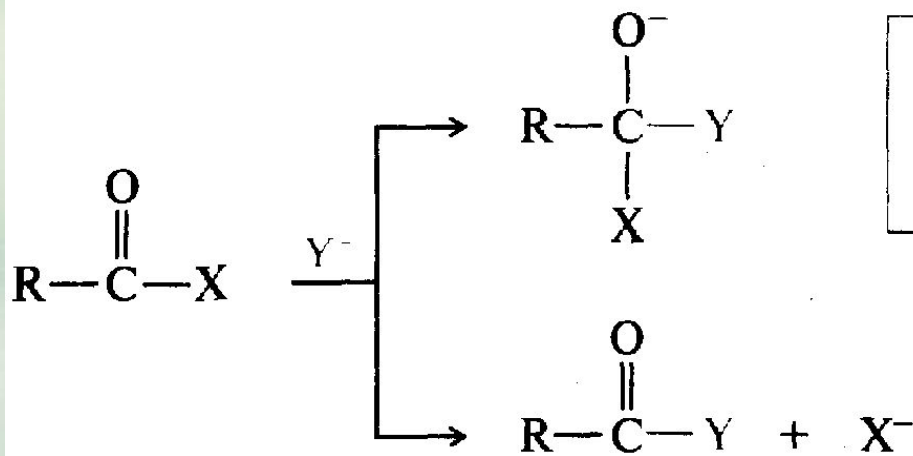
электрофильное
присоединение

Общая схема реакции:



нуклеофильное
присоединение

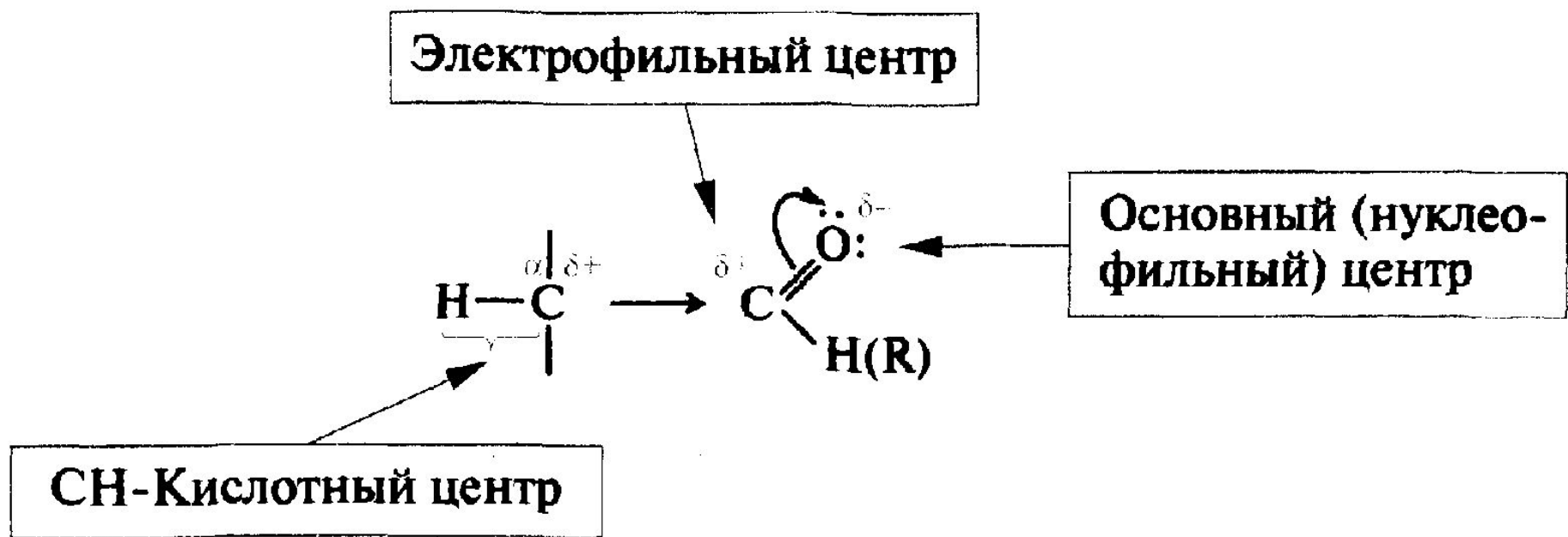
большая обратимость



Реакции нуклеофильного присоединения (A_N) — характерны для альдегидов и кетонов ($R = H$ или R)

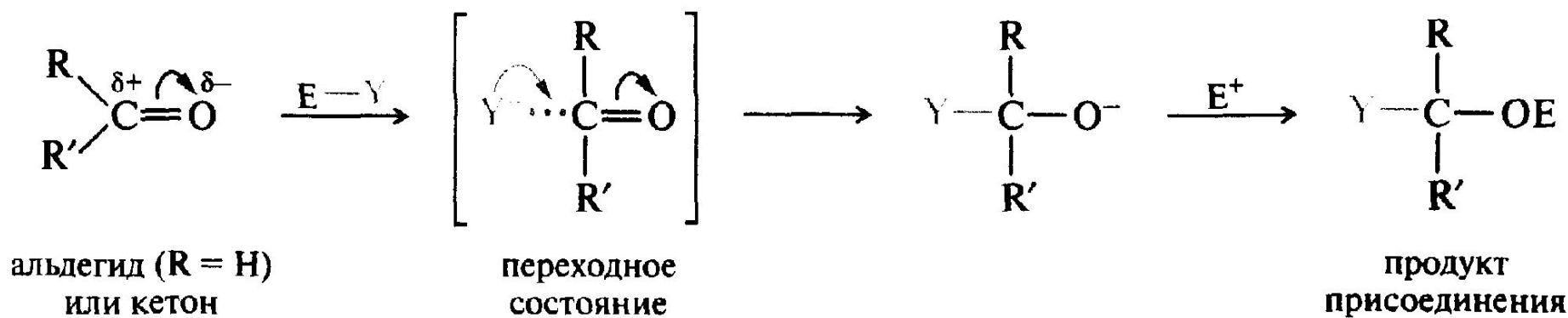
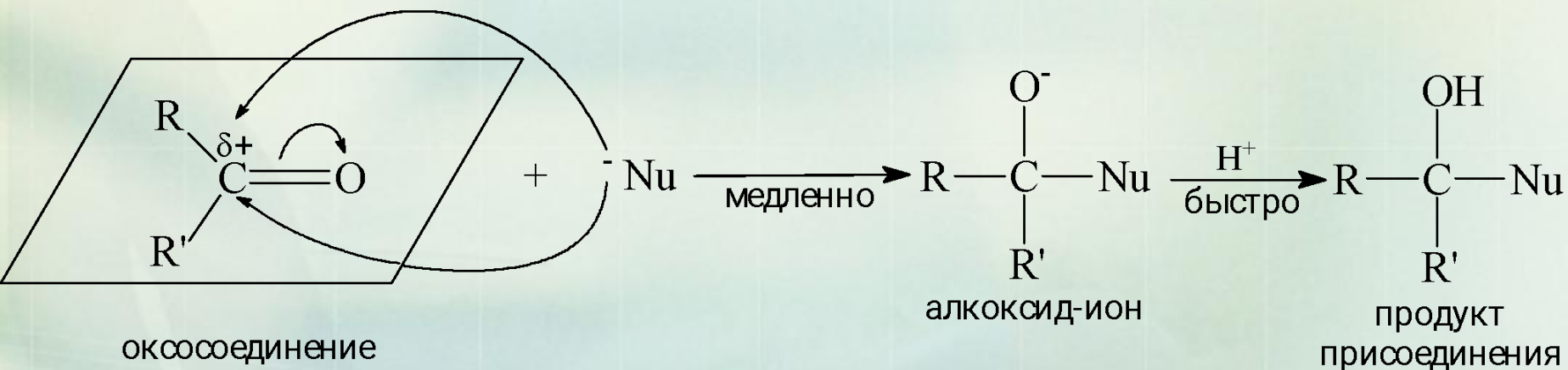
Реакции нуклеофильного замещения (S_N) — характерны для карбоновых кислот и их функциональных производных

Схематически распределение электронной плотности в альдегидах и кетонах с учетом передачи электронного влияния электронодефицитного атома углерода карбонильной группы по σ -связям

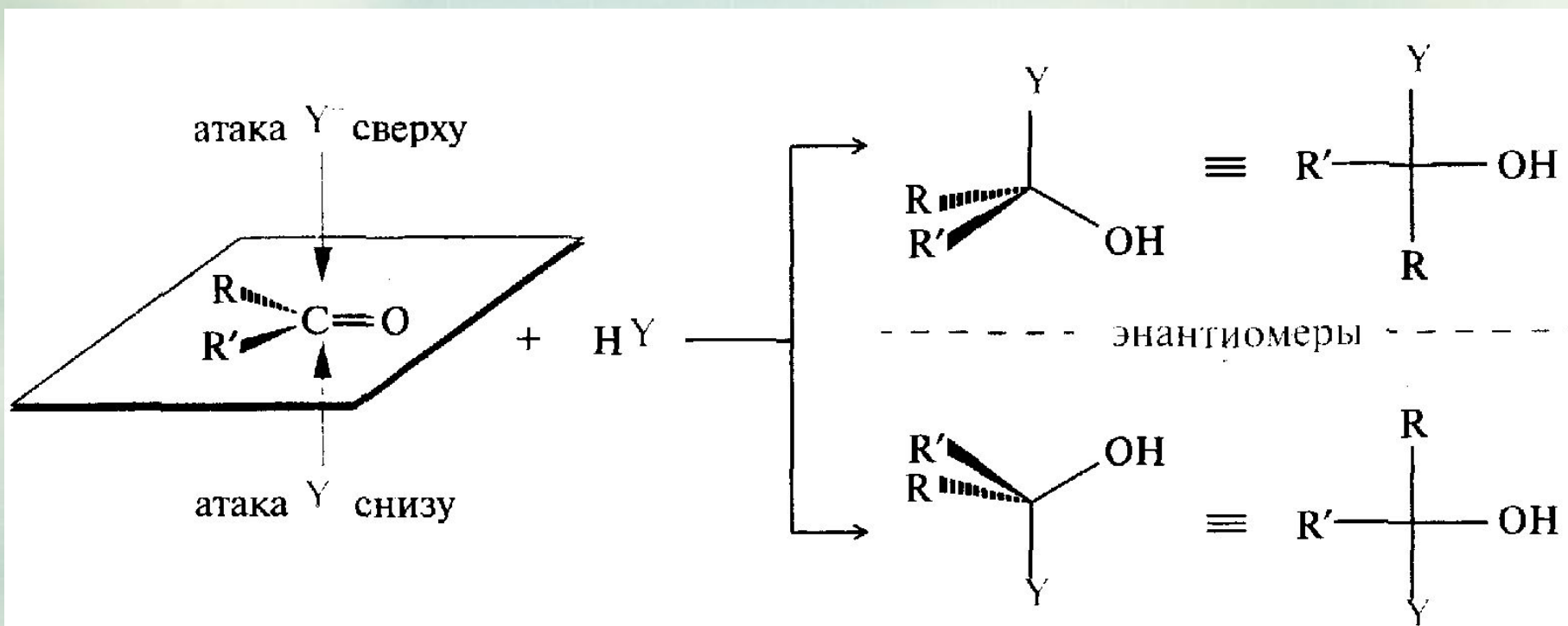


I. Реакции нуклеофильного присоединения

A_N (от англ. addition nucleophilic)



Карбонильный атом углерода имеет плоскую конфигурацию, поэтому нуклеофильная атака равновероятна с обеих сторон плоскости.

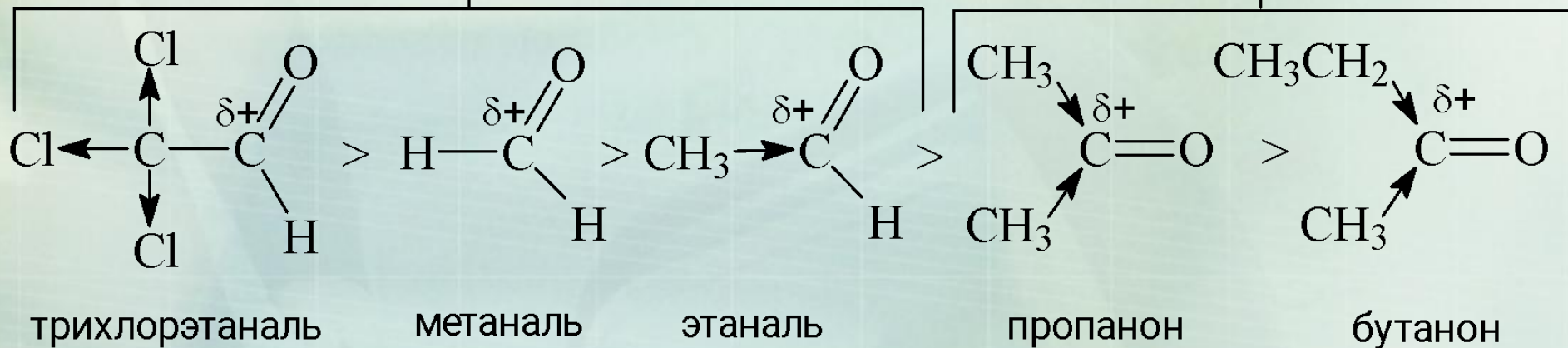


Реакции **Ал.** Сравнение

реакционной способности *альдегидов и кетонов* (δ^+ , электронные факторы)

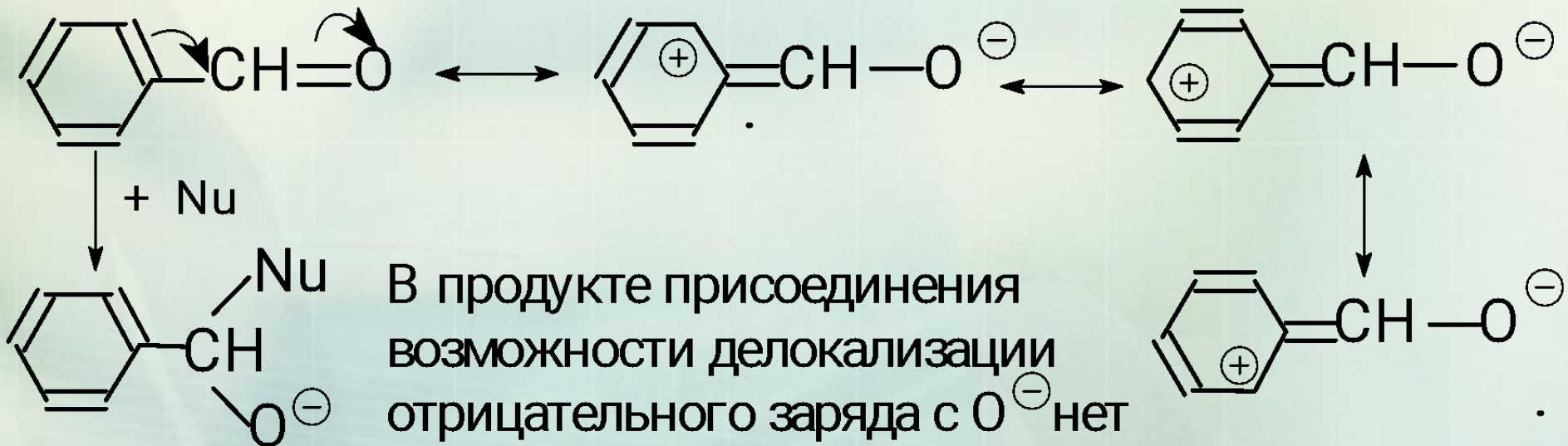
АЛЬДЕГИДЫ

КЕТОНЫ



Уменьшение реакционной способности оксосоединений

Ароматические альдегиды

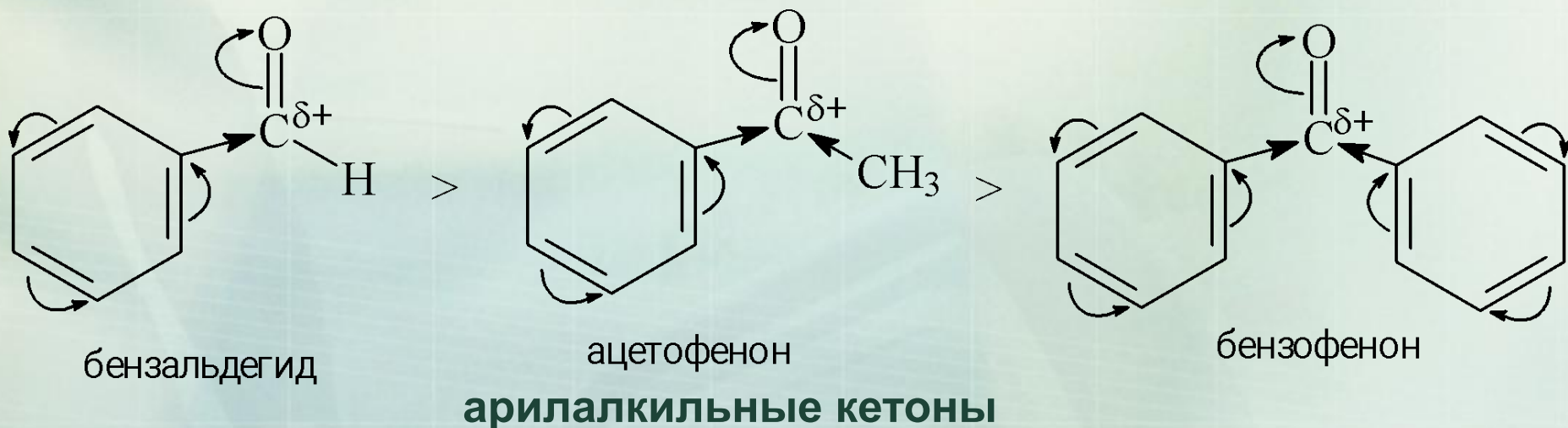


ароматические альдегиды заметно менее реакционноспособны по сравнению с алифатическими

Реакции нуклеофильного присоединения

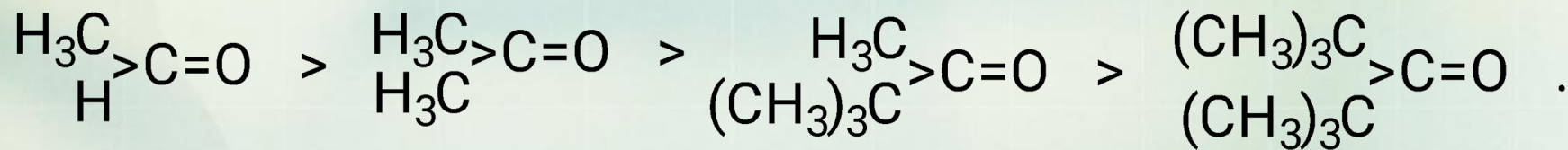
Сравнение реакционной способности *альдегидов и кетонов*

электронные факторы



Уменьшение реакционной способности оксосоединений

Стерическое влияние заместителей (пространственные факторы)

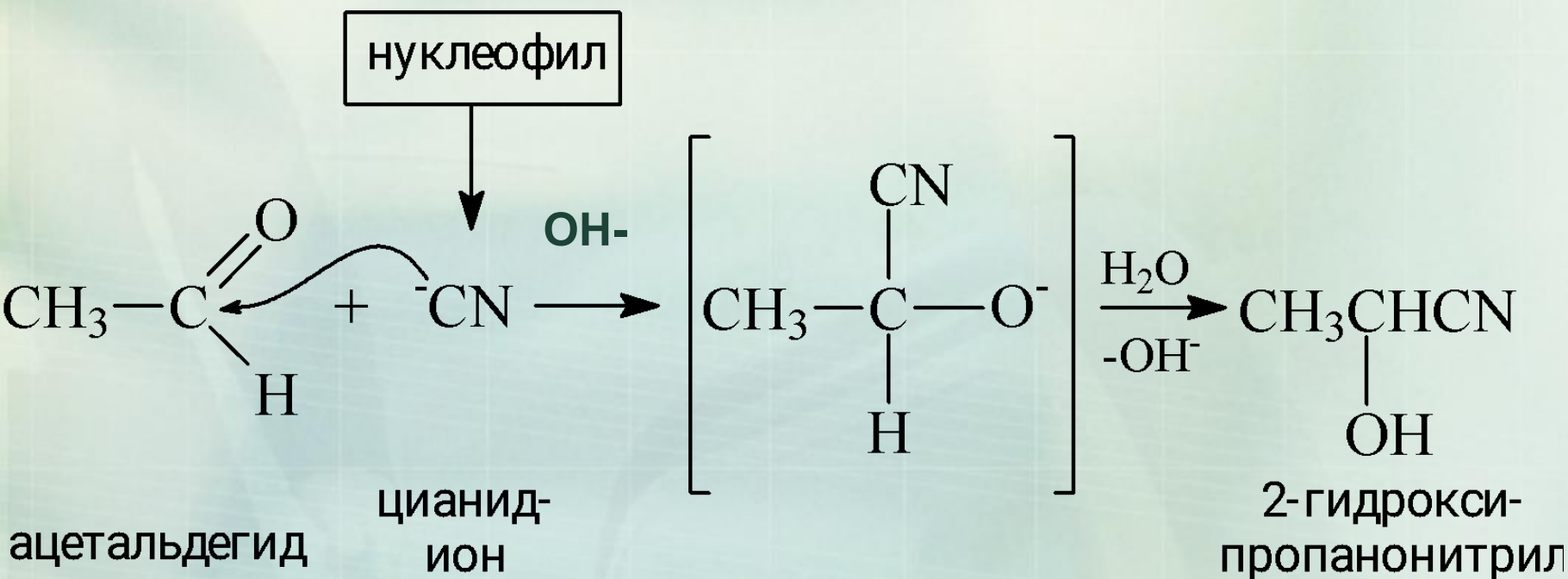


Уменьшение реакционной способности оксосоединений

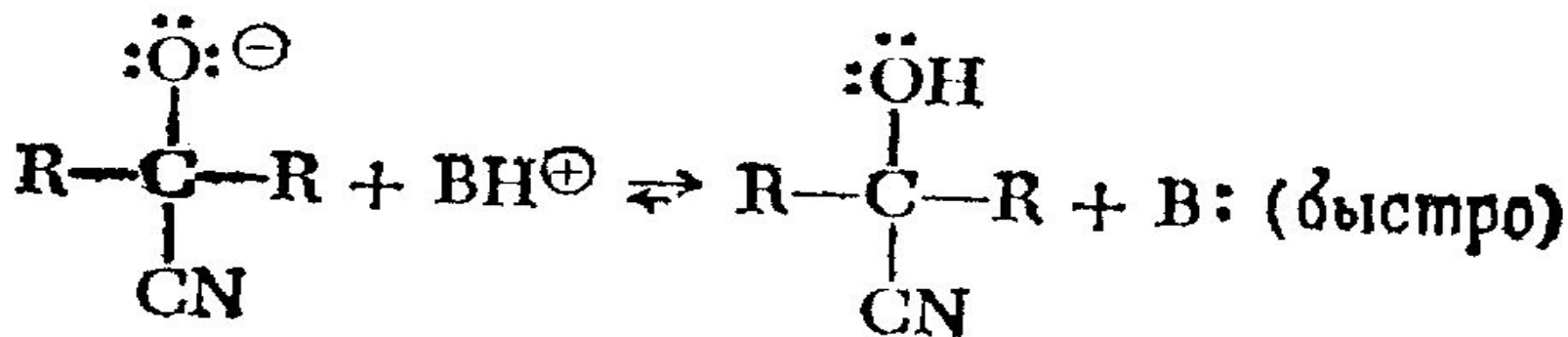
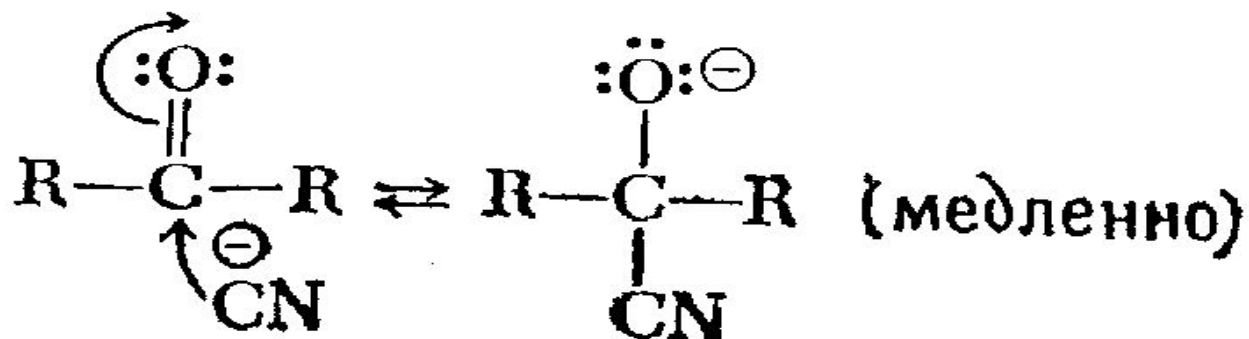
уменьшение реакционной способности кетонов по мере увеличения объёма заместителей при карбонильной группе, а также по сравнению с альдегидами

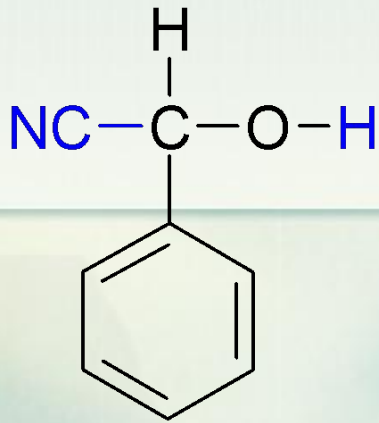
1. Взаимодействие с цианидами металлов

Гидроксинитрилами называются соединения, содержащие в молекуле гидроксильную группу и цианогруппу

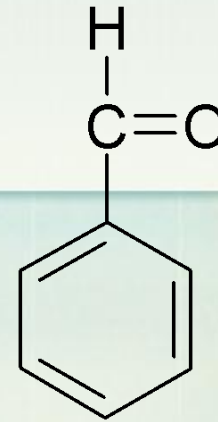


ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНГИДРИНОВ.





фермент



+

HCN



Многоножка

Apheloria corrugata

при нападении муравьёв

выделяет пары очень ядовитой

синильной кислоты

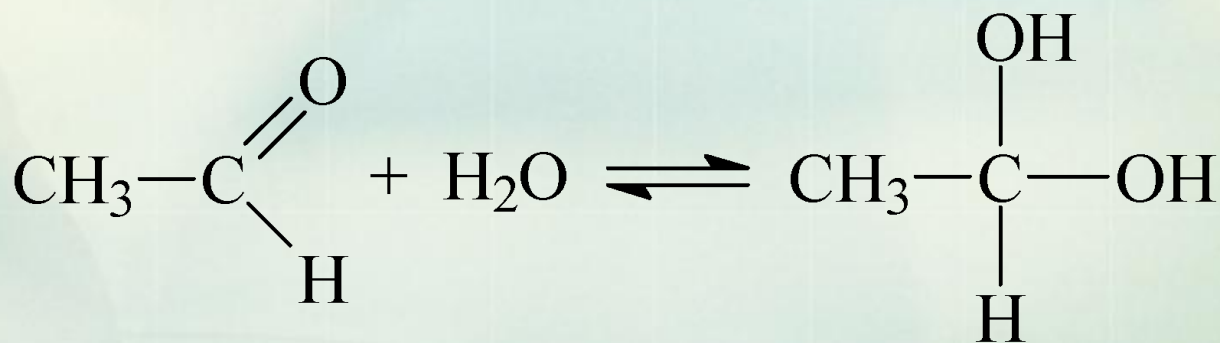
Опасность представляют растения рода

Prunus. к числу которых относятся сливы, вишни, персики и миндаль.

Существуют, например, два сорта миндаля: *Prunus amygdalus dulcis* и *Prunus amygdalus amara*. Любителям миндаля следует обратить внимание на последние слова в этих латинских названиях: первый миндаль называют иногда «сладким», а второй — «горьким». Из косточек обоих растений извлекают миндальное масло — *oleum amygdalae dulcis* и *oleum amygdalae amarae*. Из масла горького миндаля, содержащего циангидрин, получают после гидролиза 2—4% синильной кислоты. Масло сладкого миндаля используется в кондитерской промышленности.



2. Взаимодействие с водой

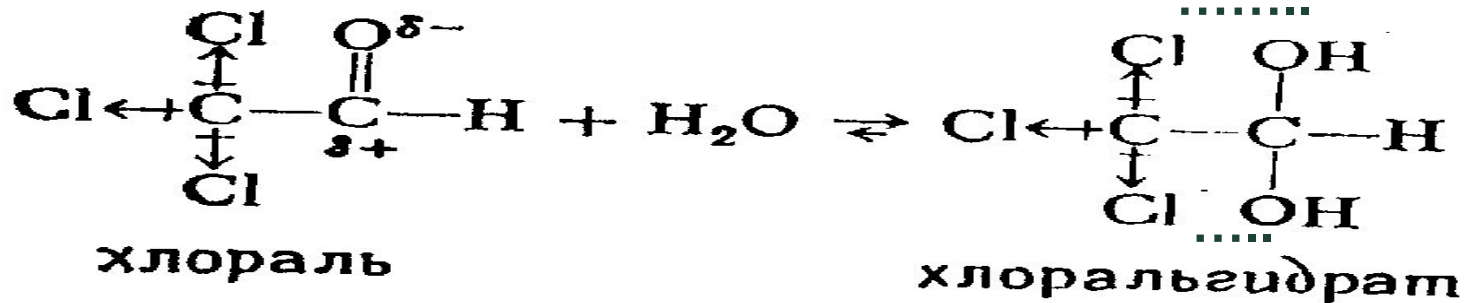


ацетальдегид

гидрат
ацетальдегида

Гем-диол

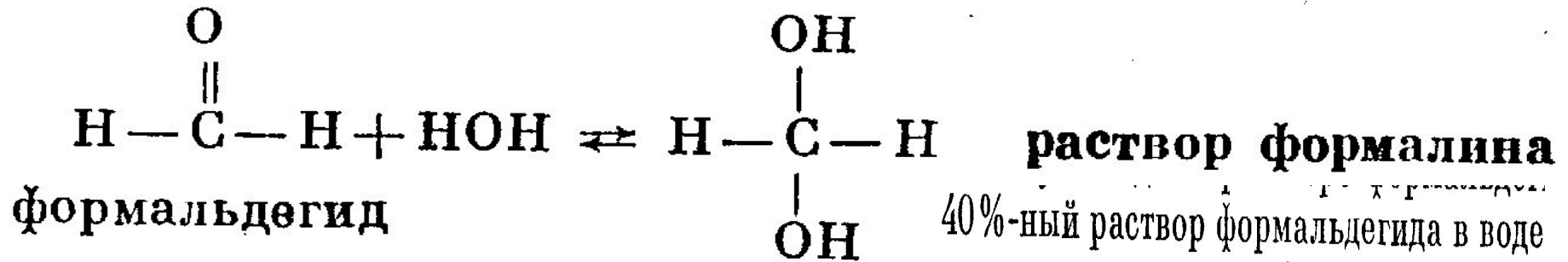
Гем-диолы, как правило, неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в соответствующие карбонильные соединения – альдегиды и кетоны.



Хлоральгидрат применяется в медицине как успокаивающее и снотворное средство, а также в ветеринарии для анестезии крупных животных, например лошадей и свиней.



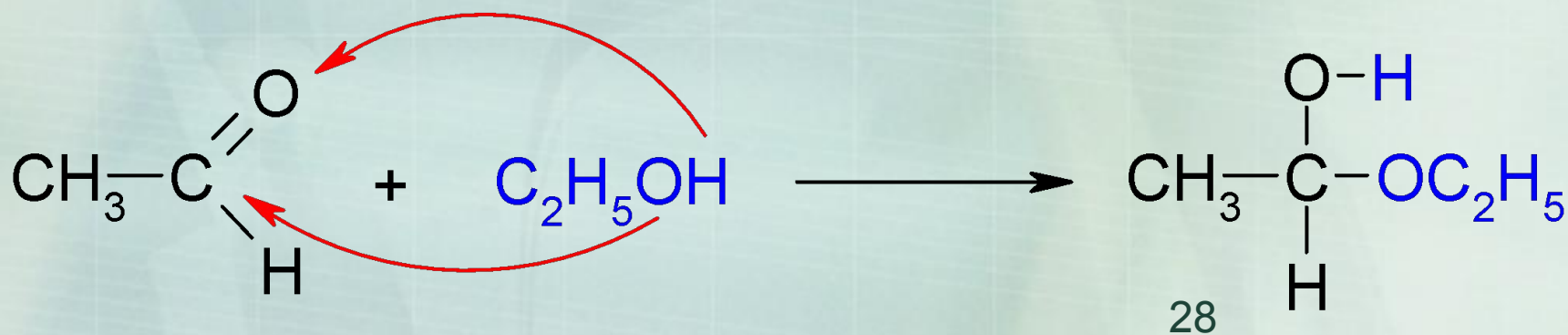
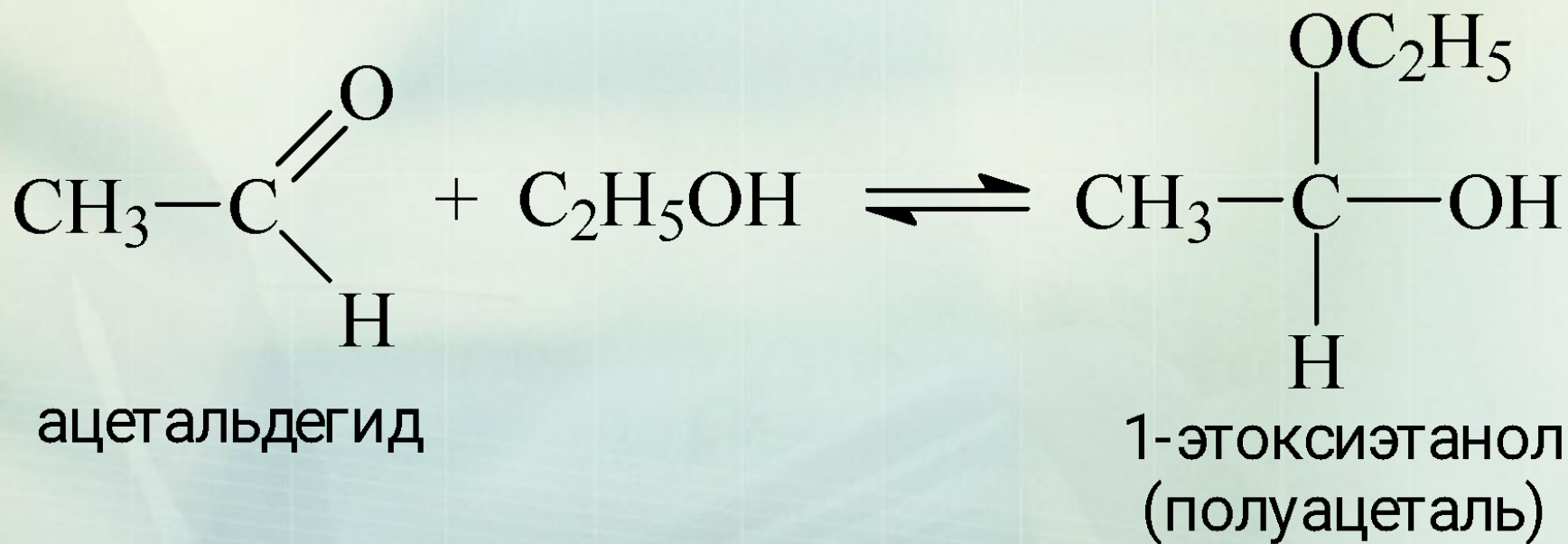
Формалин



Применяется в качестве стерилизующего вещества, а также (в патологии) как фиксирующее вещество для хранения биологических препаратов.

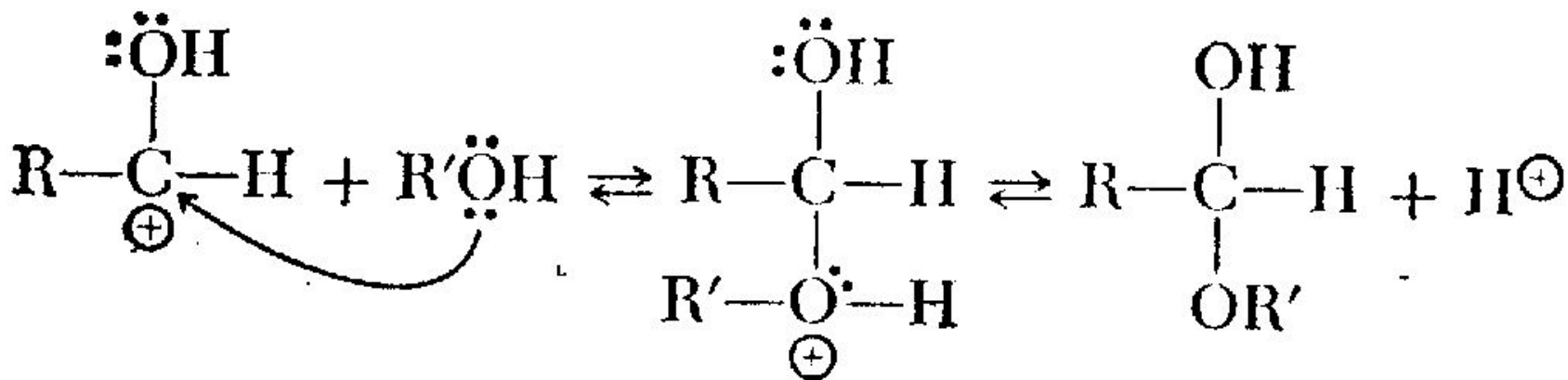
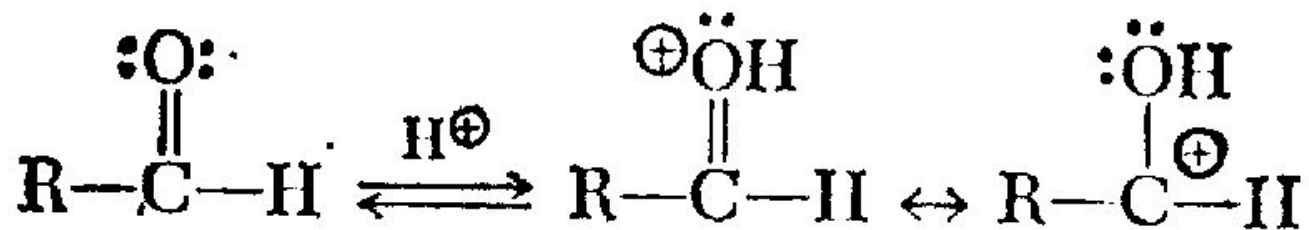


3. Взаимодействие со спиртами

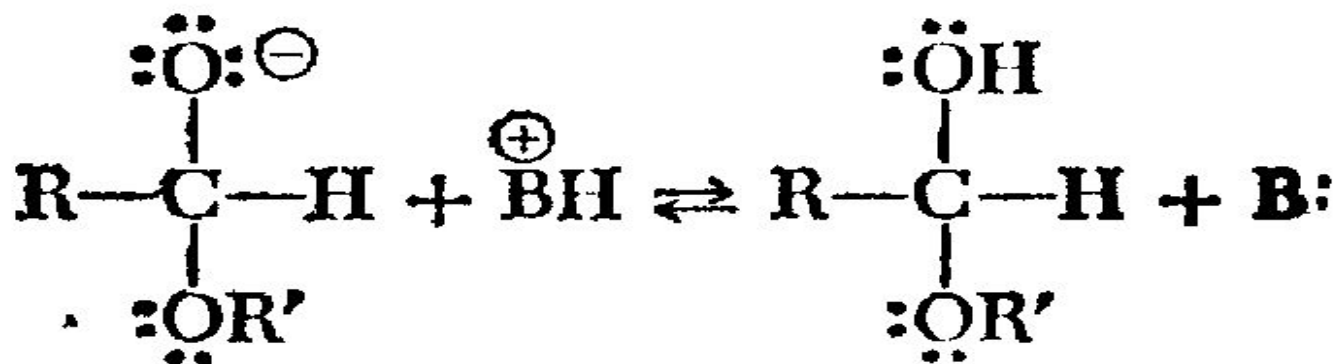
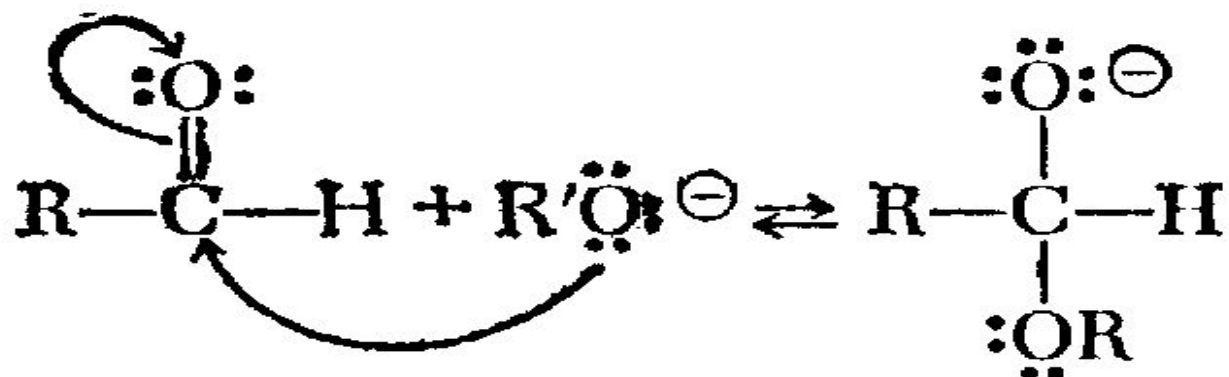
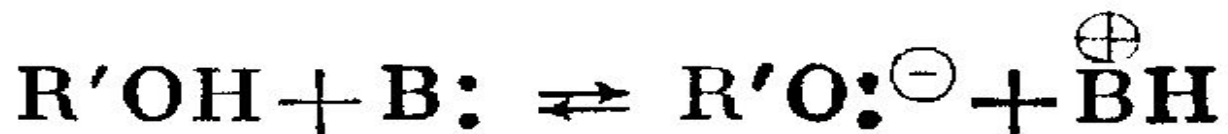


Образование полуацеталей

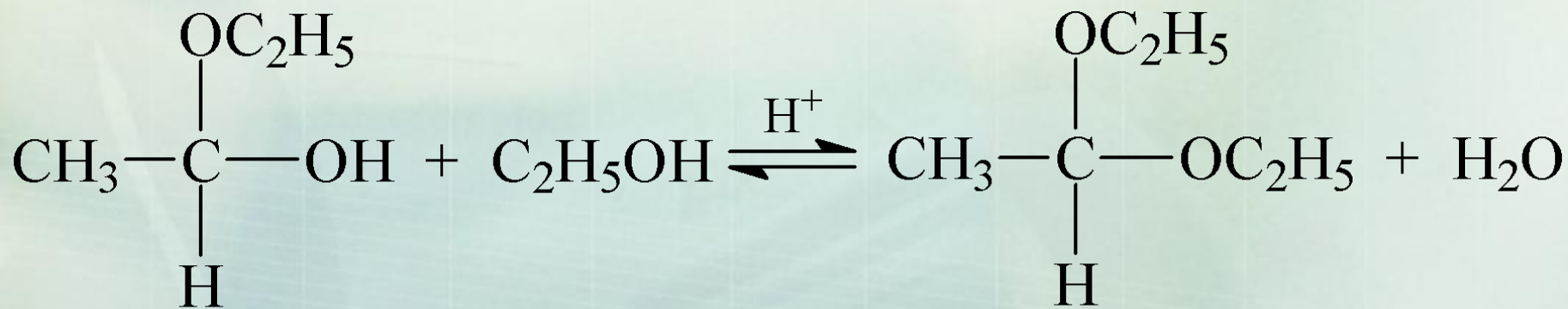
Кислотный катализ:



Основной катализ:

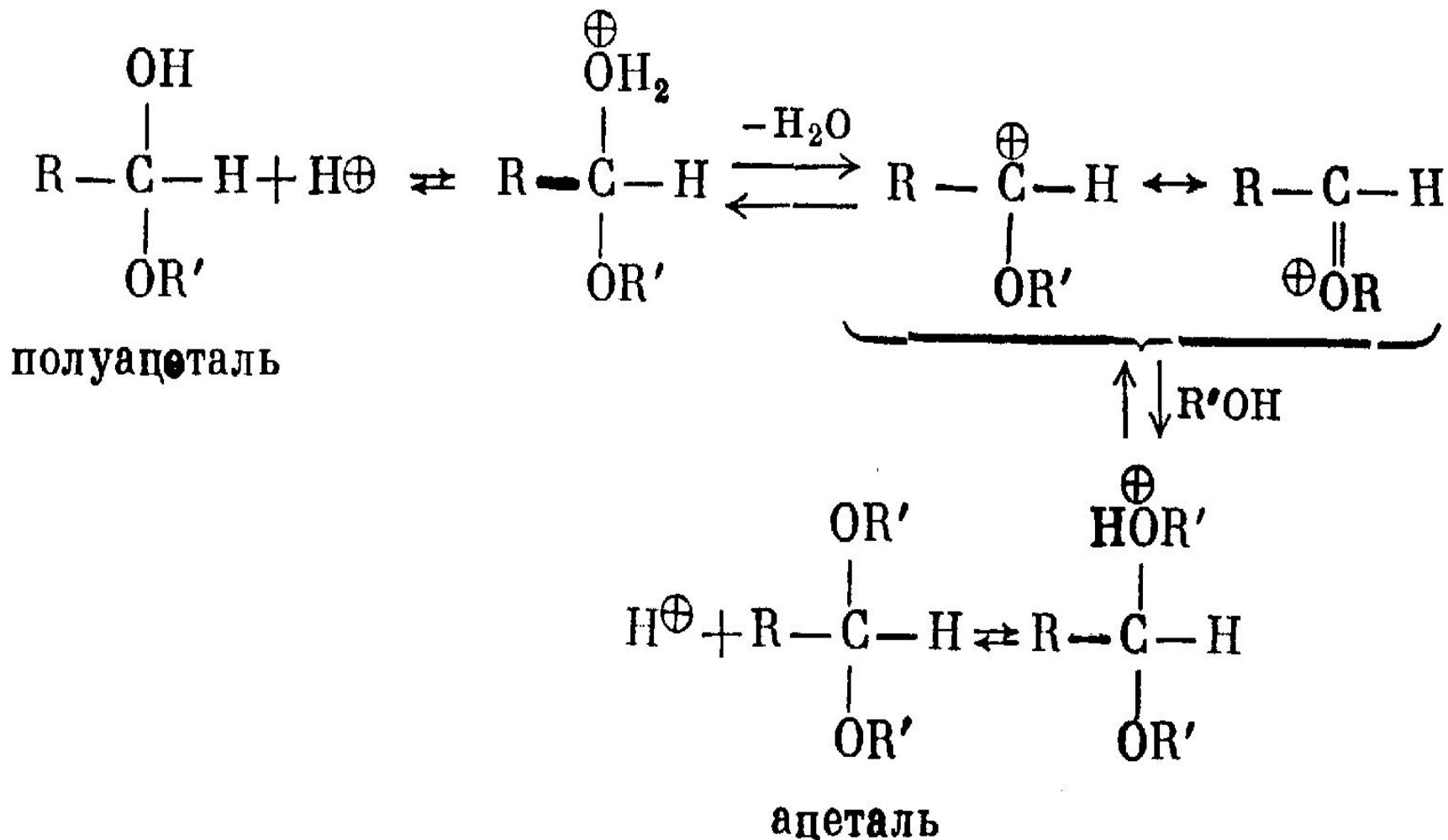


Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора

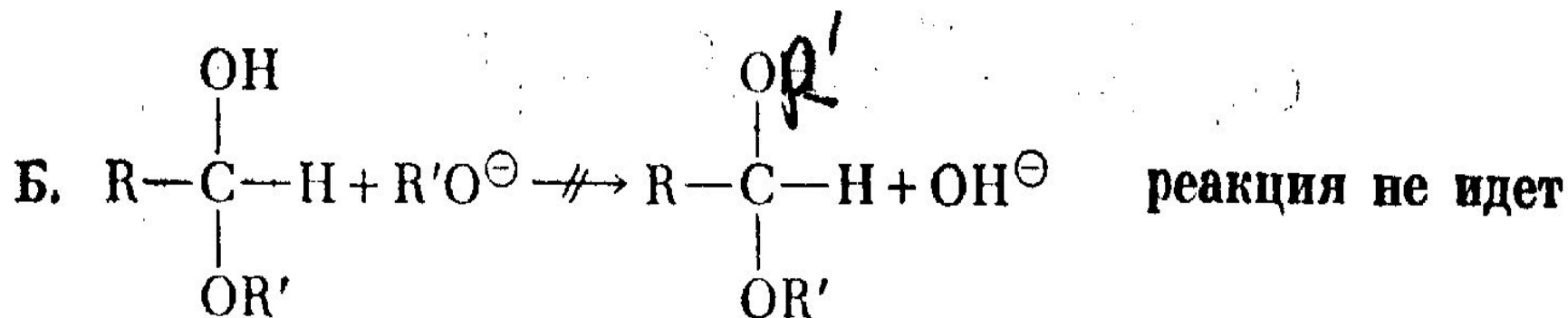
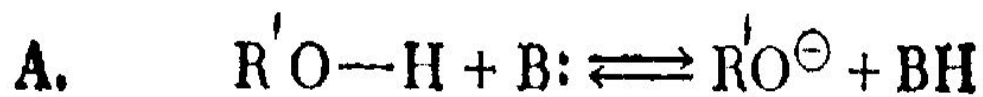


1,1-диэтоксиэтан
(ацеталь)

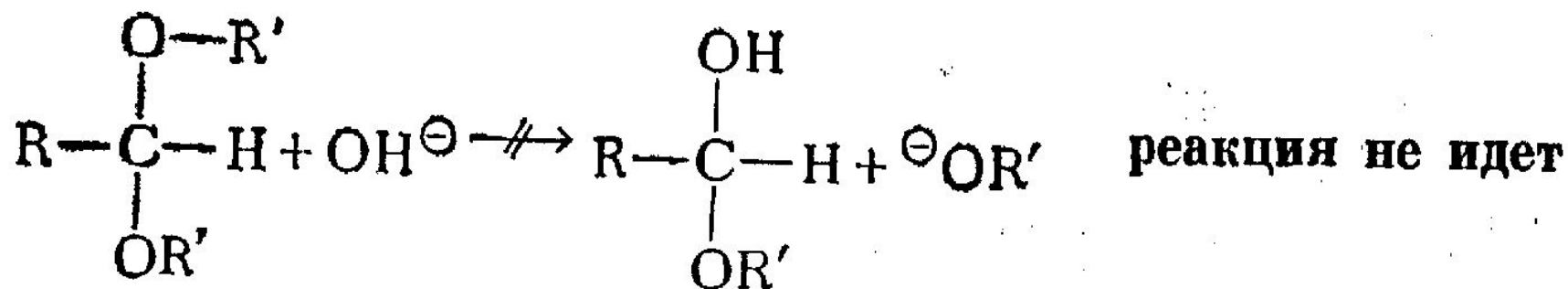
Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора



Образование ацетала не катализируется основанием.

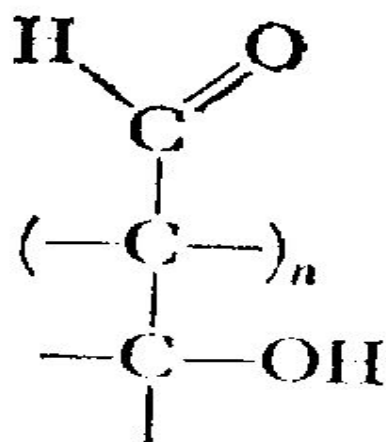


Ацетали устойчивы к щелочному гидролизу.



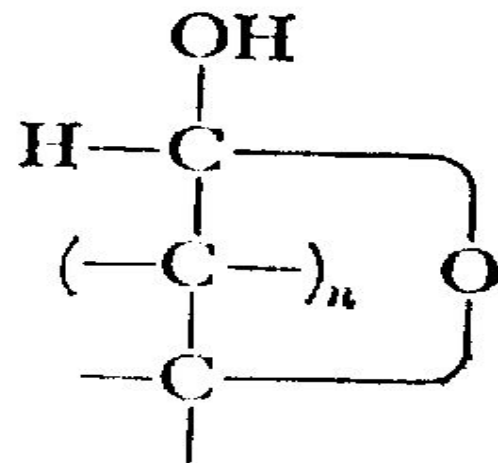
В присутствии воды в кислой среде и полуацетали, и ацетали претерпевают обратное расщепление; в основной среде они устойчивы

Внутримолекулярное образование полуацетала



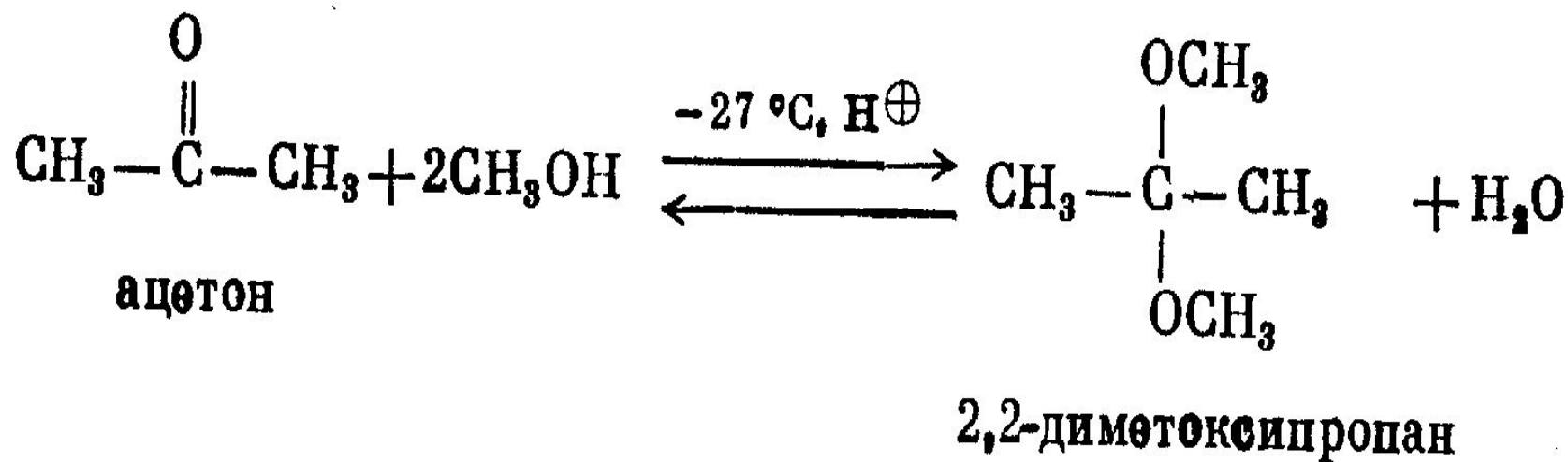
$$n = 2, 3$$

ациклический
оксальдегид



циклический
полуацеталь

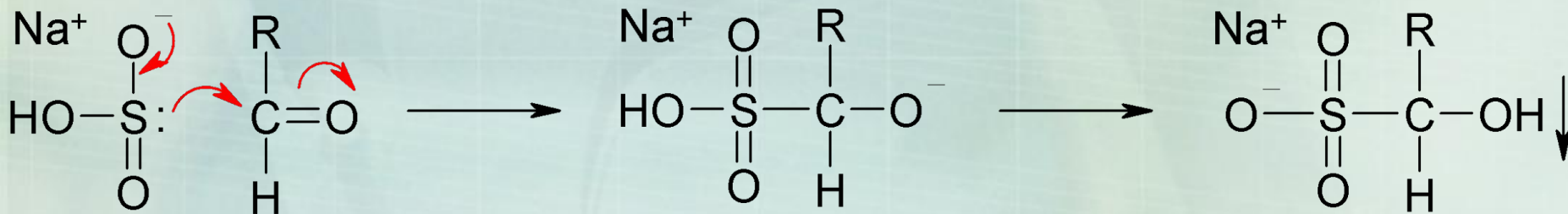
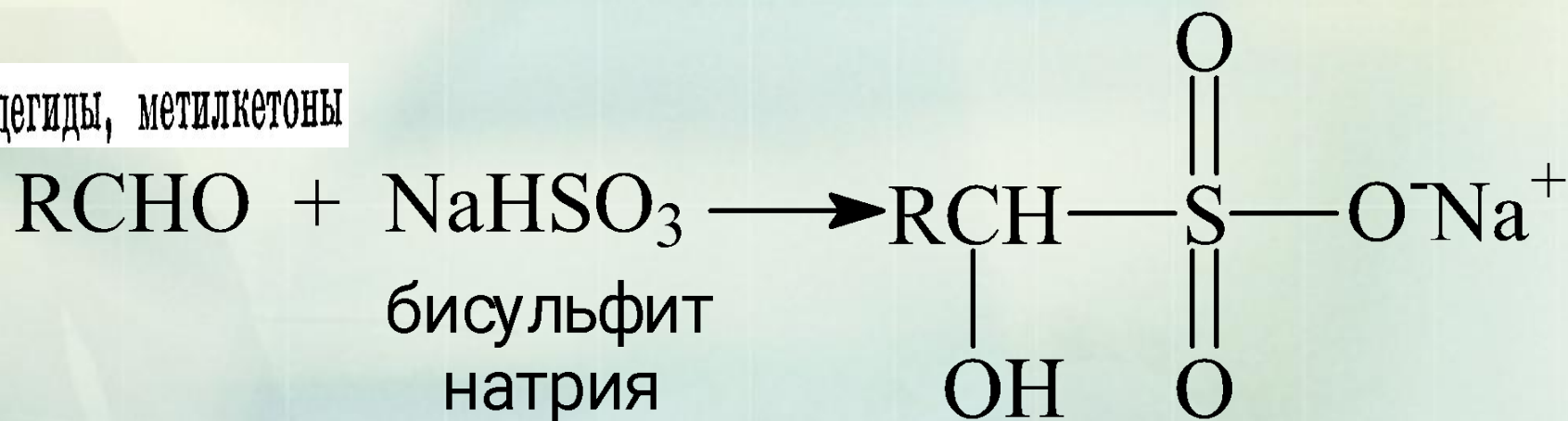
Кетали



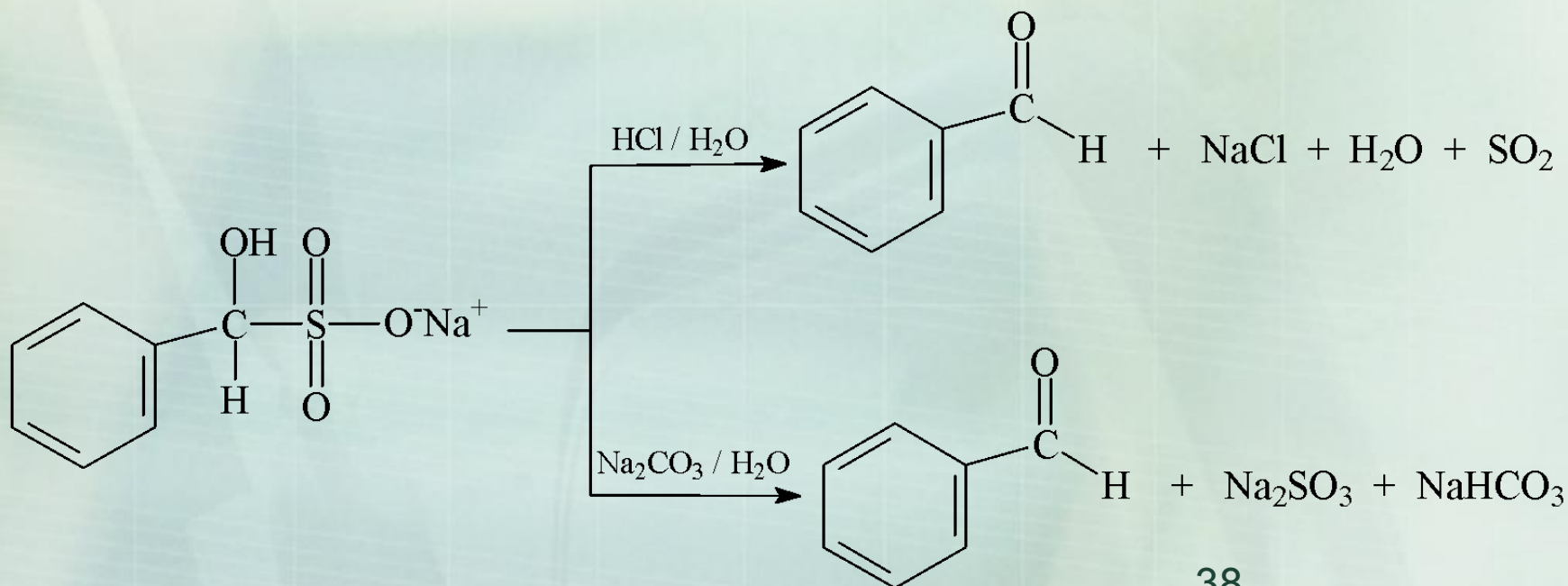
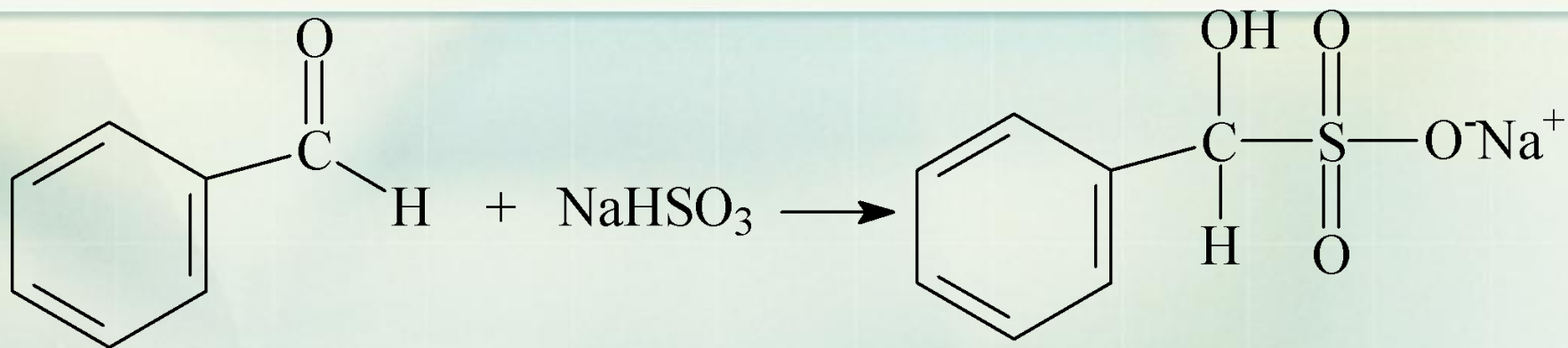
Этот кеталь применяют для удаления воды, образующейся в других реакциях, и для химического высушивания соединений.

4. Присоединение бисульфита

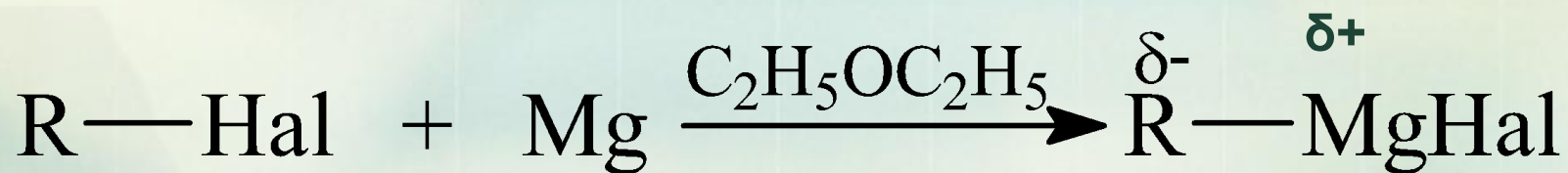
Альдегиды, метилкетоны



Присоединение бисульфита



5. Реакции с магниорганическими соединениями



реактив Гриньяра



Реакция Гриньяра

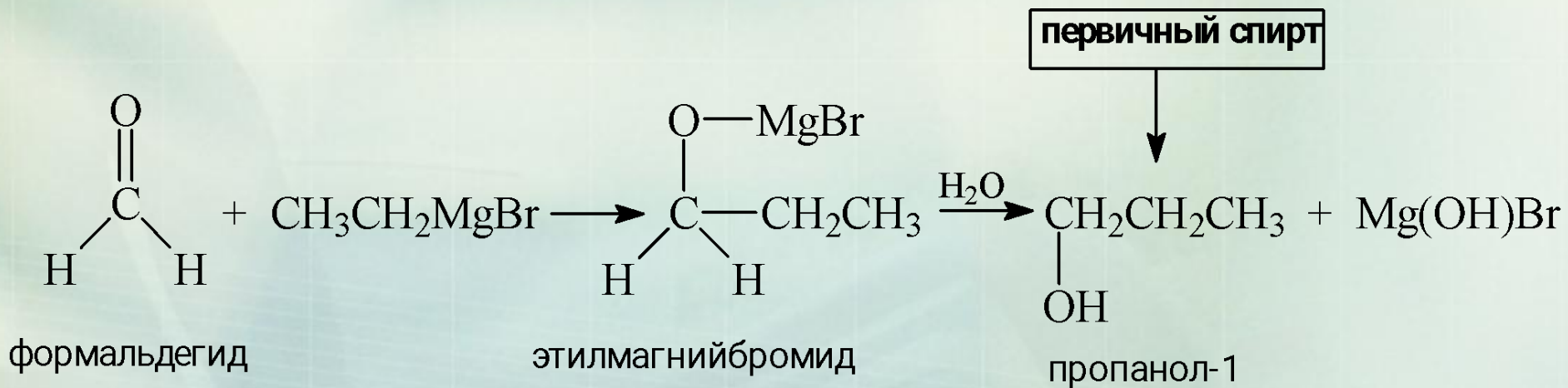
Гриньяр Франсуа Огюст Виктор
(6.V.1871–13.XII.1935)
(Франция)

Нобелевская премия по химии, 1912 г.

Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства

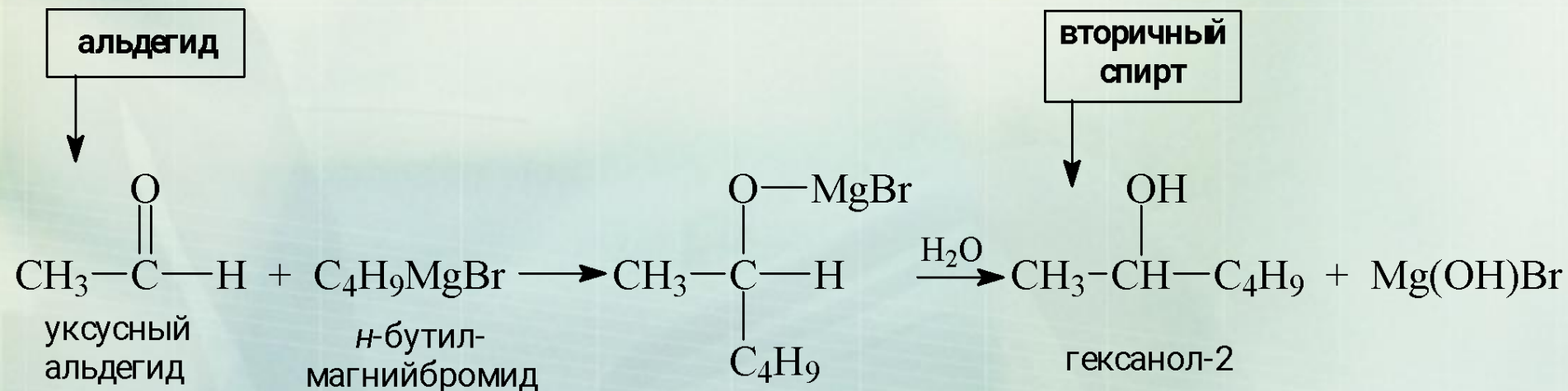
Реакции с магниорганическими соединениями



Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства

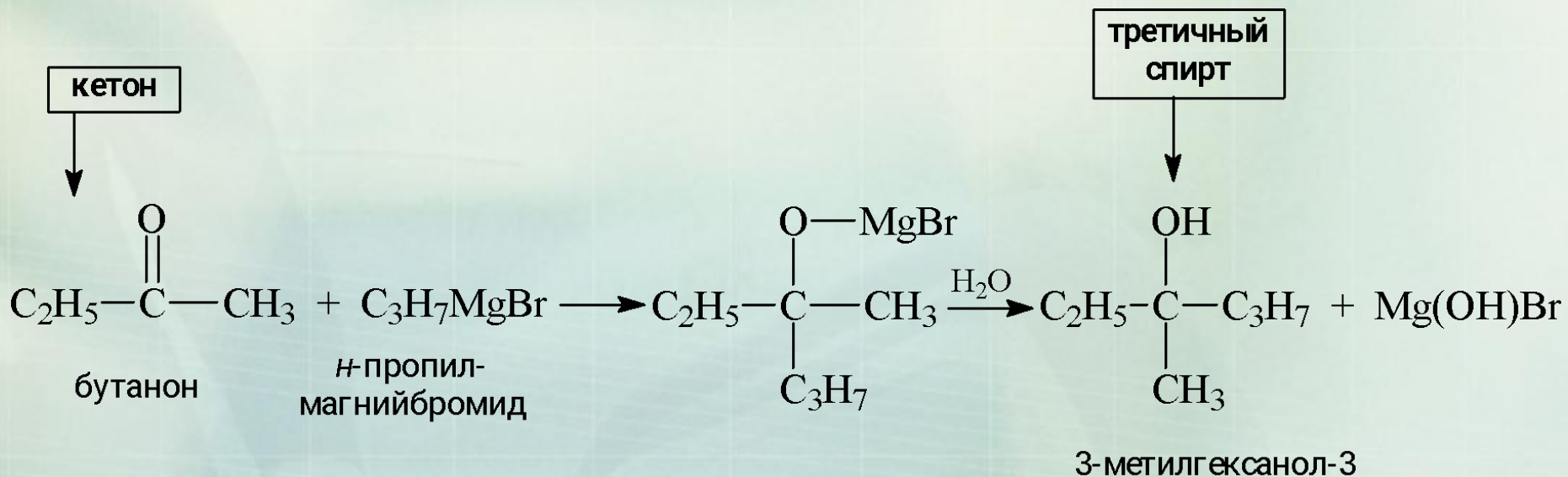
Реакции с магниорганическими соединениями



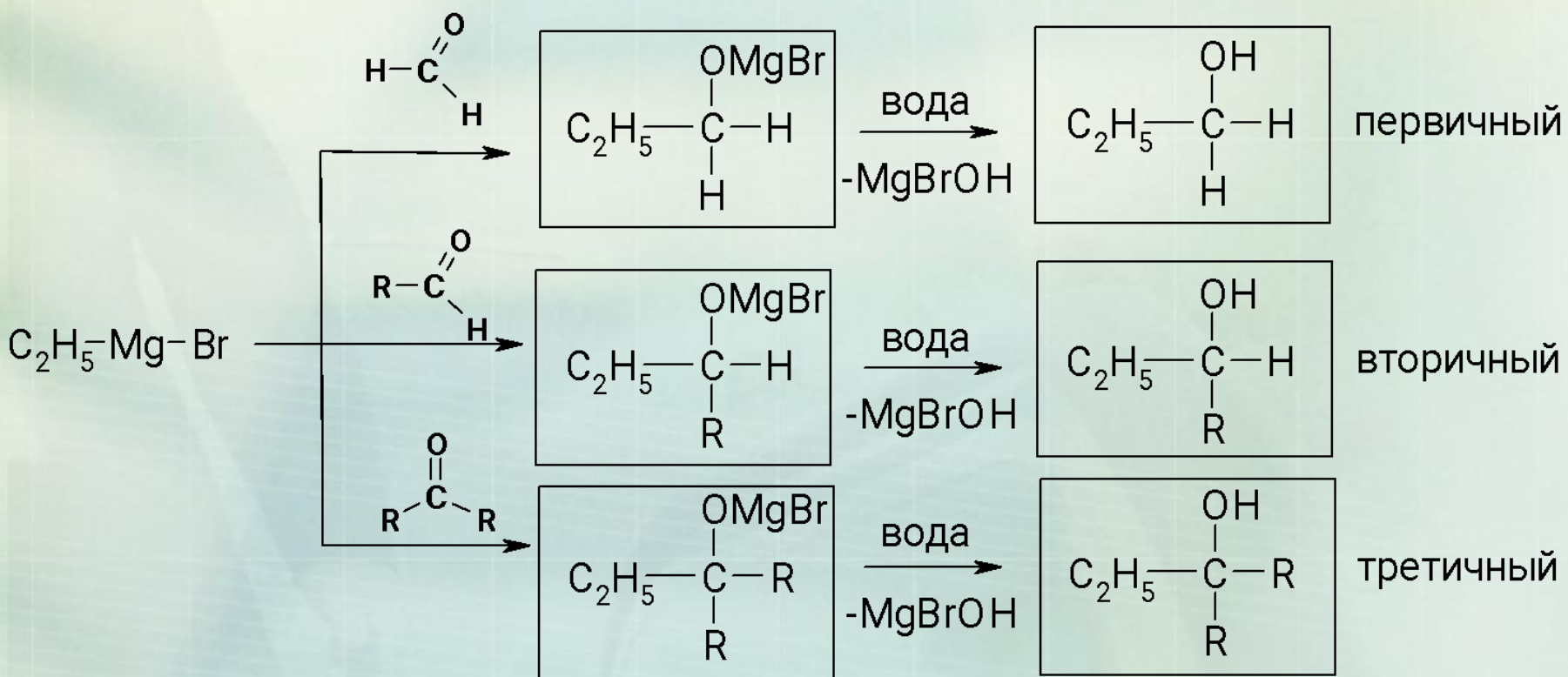
Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства

Реакции с магниорганическими соединениями

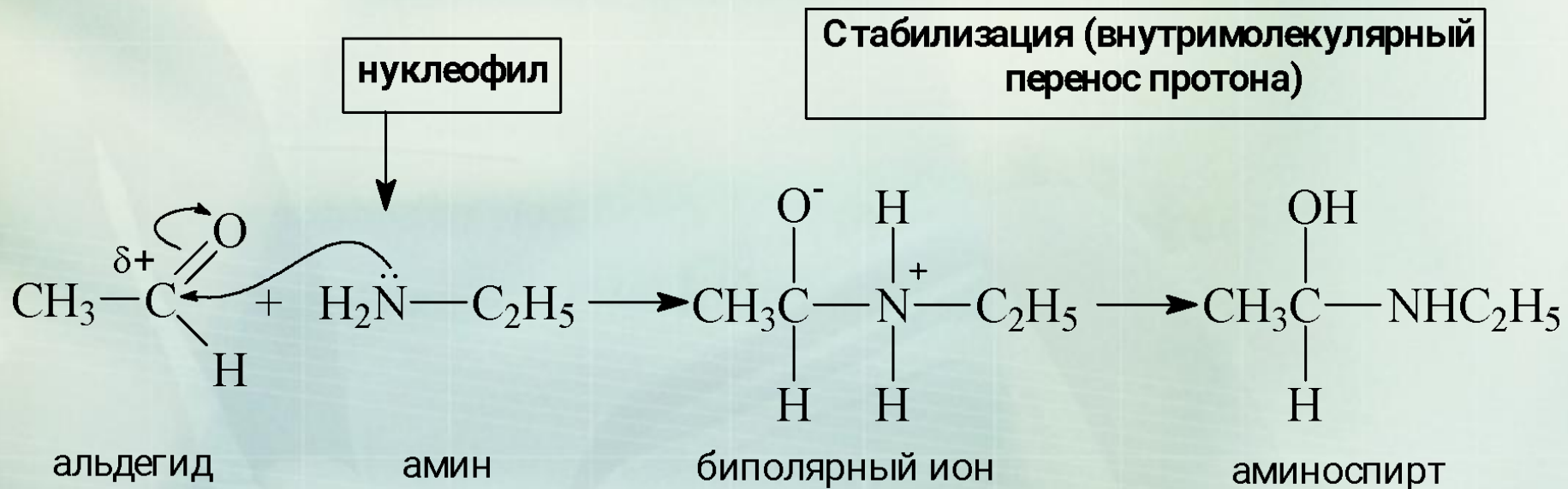


■ Присоединение металлоорганических соединений



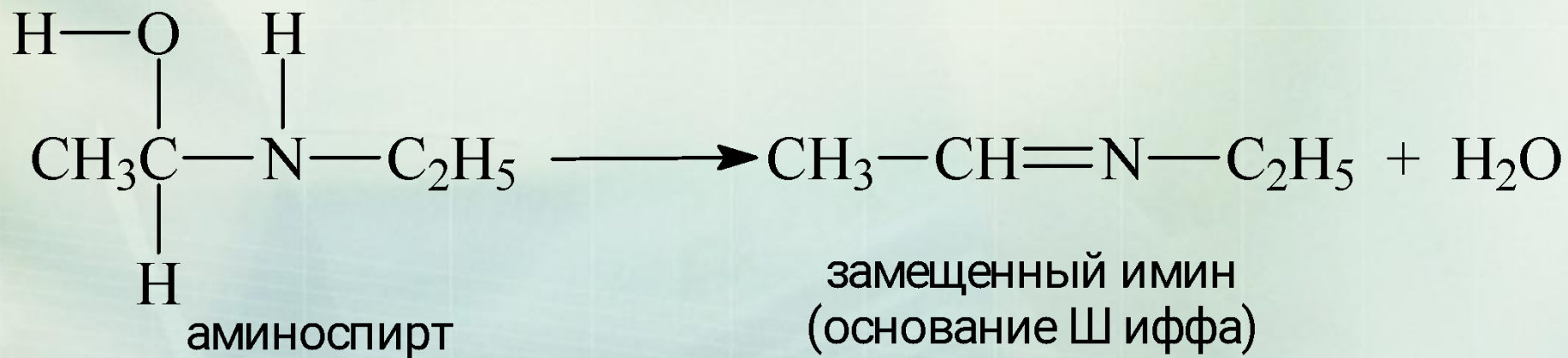
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ—ОТЩЕПЛЕНИЯ

6. Взаимодействие с аминами

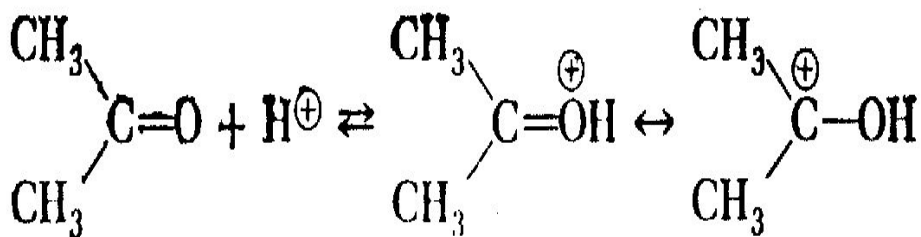


1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ A_1

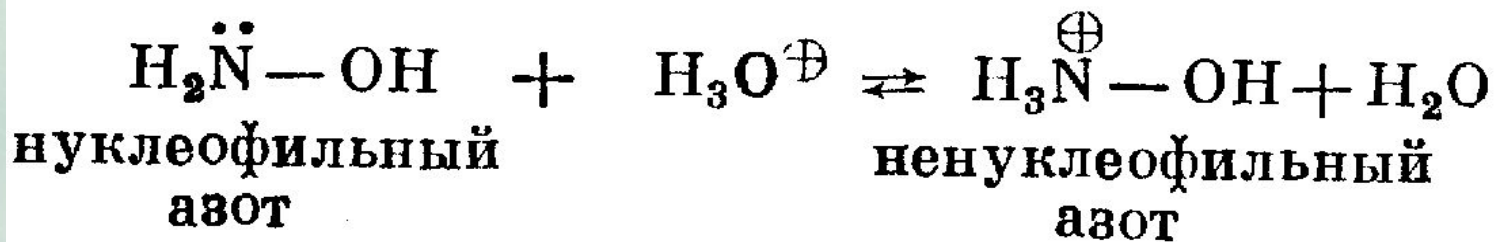
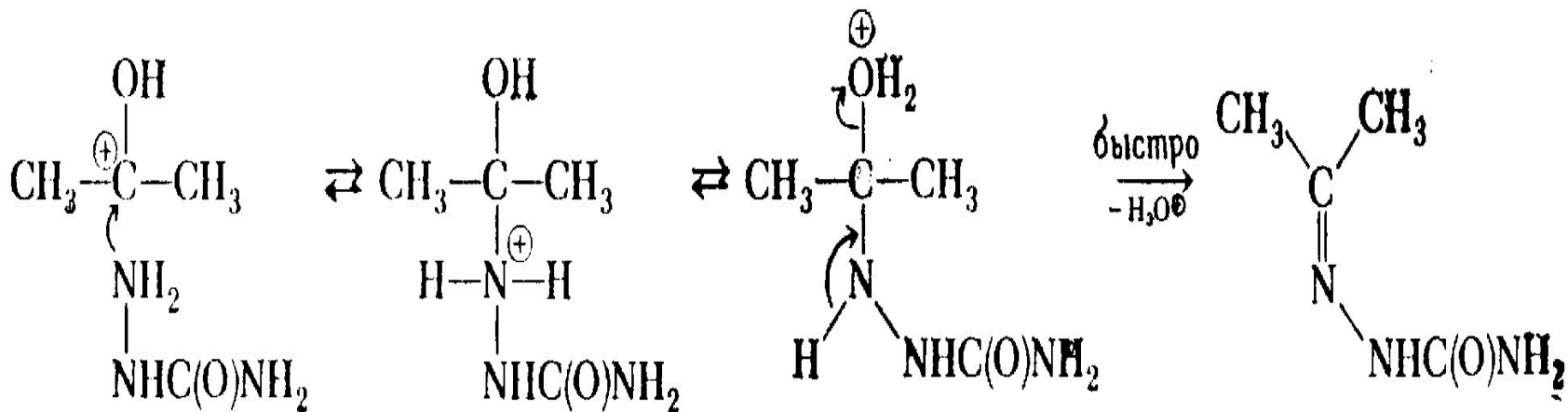
Взаимодействие с аминами



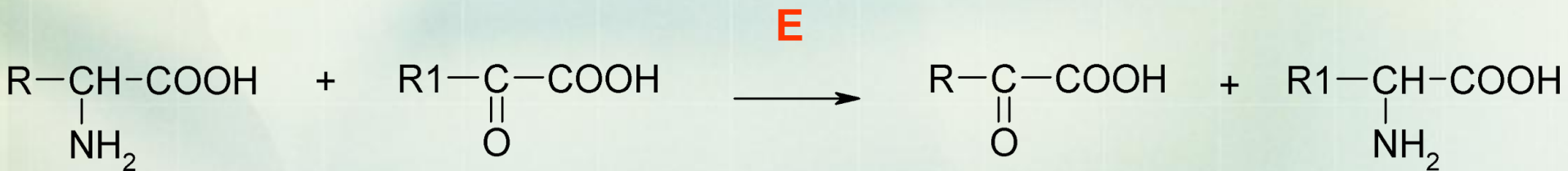
2. 1,2 – ОТЩЕПЛЕНИЕ, E



кислый катализ

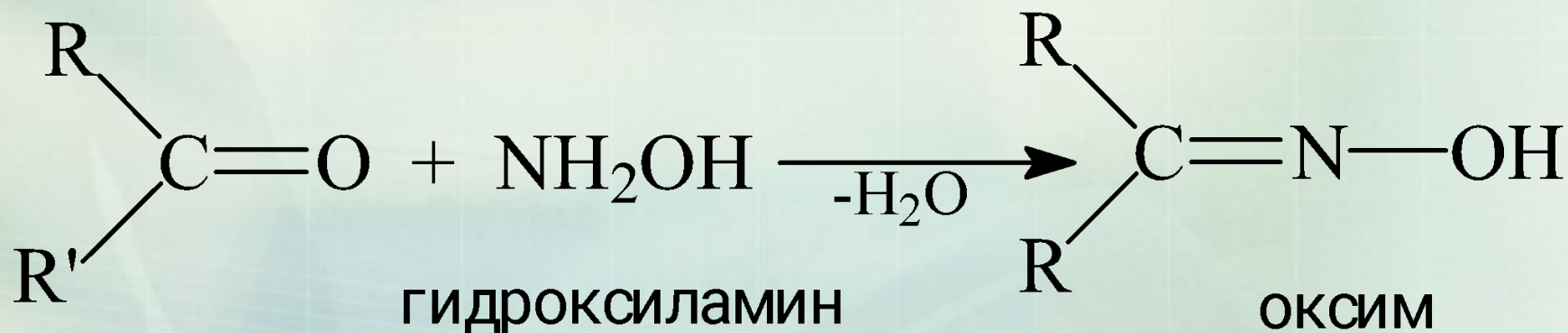


Присоединение аммиака и аминов. Биологическое значение.



Переаминирование аминокислот in vivo катализируется трансаминазами и идёт через образование оснований Шиффа

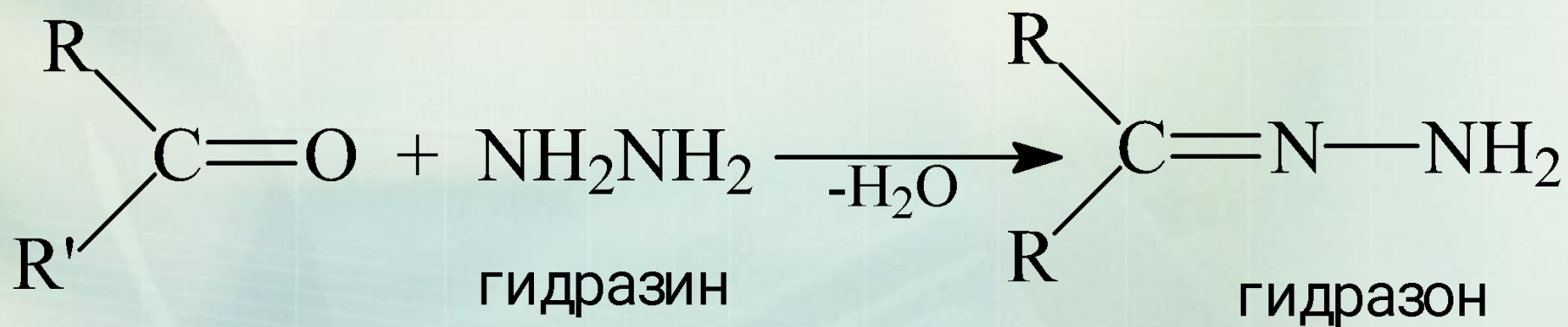
Взаимодействие с аминами



Альдегид $\text{R}' = \text{H}$

Кетон $\text{R}' \neq \text{H}$

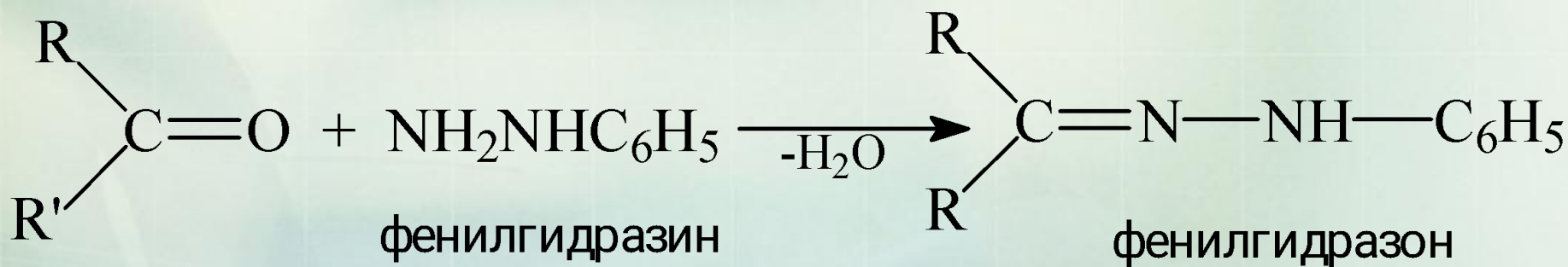
Взаимодействие с аминами



Альдегид $\text{R}' = \text{H}$

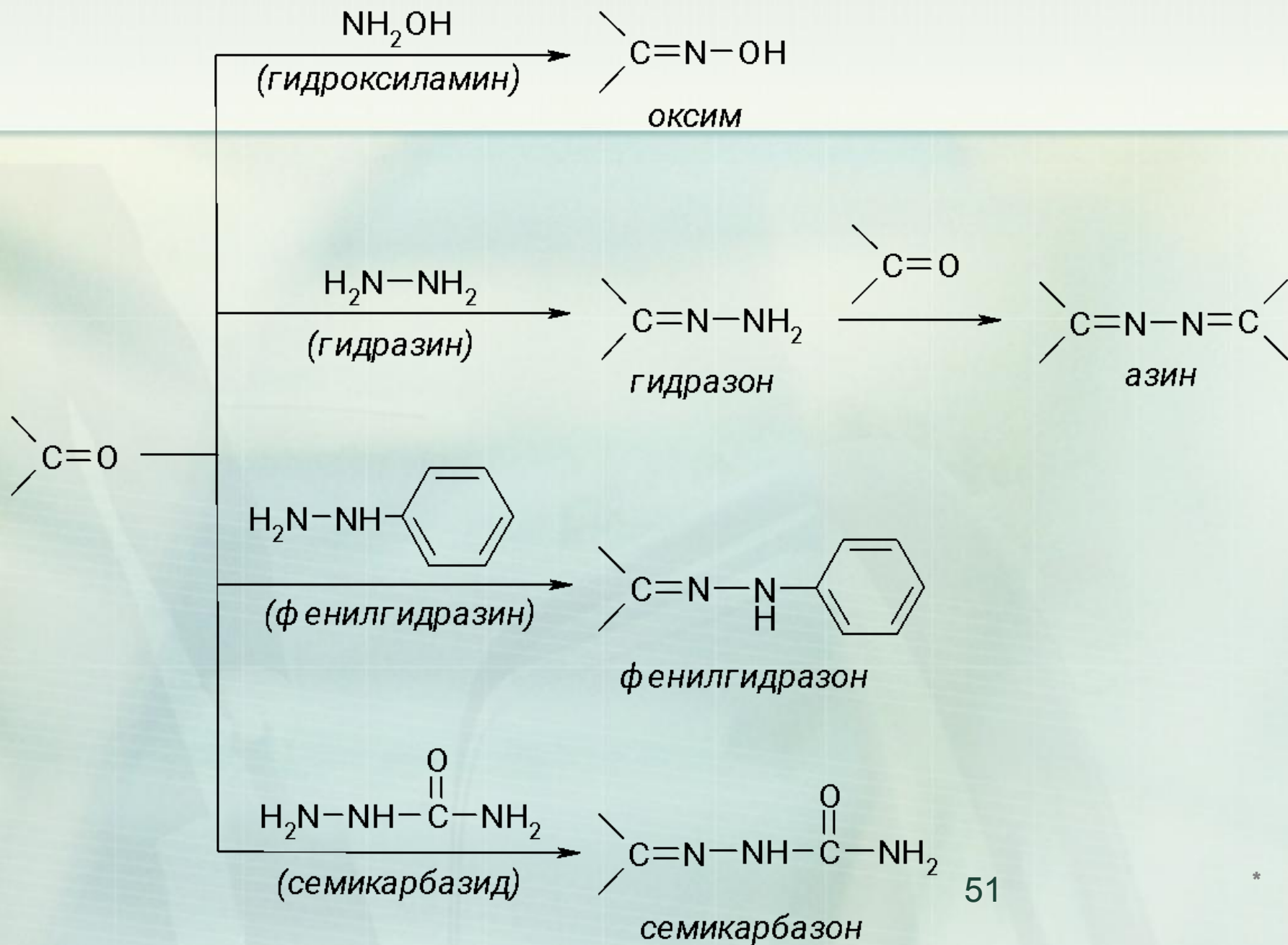
Кетон $\text{R}' \neq \text{H}$

Взаимодействие с аминами

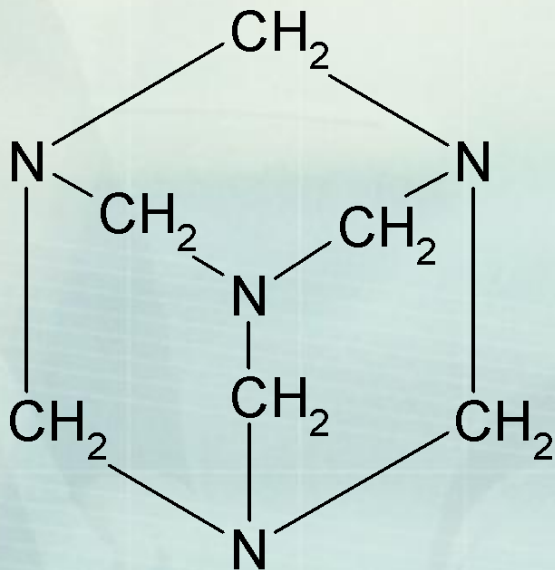


Альдегид $\text{R}' = \text{H}$

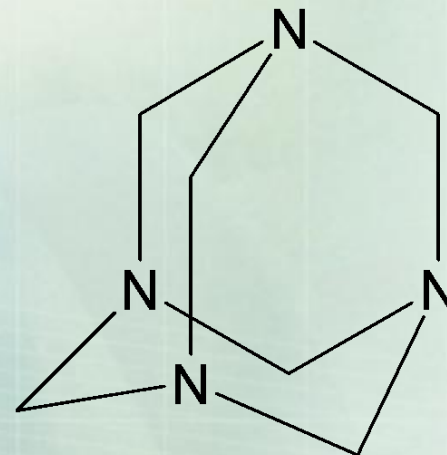
Кетон $\text{R}' \neq \text{H}$



- Продукты присоединения аммиака – альдегид-аммиаки неустойчивы и полимеризуются.
- При взаимодействии аммиака и формальдегида образуется интересное каркасное соединение – **уротропин** (гексаметилентетрамин, 1,3,5,7-тетраазаадамантан)



или



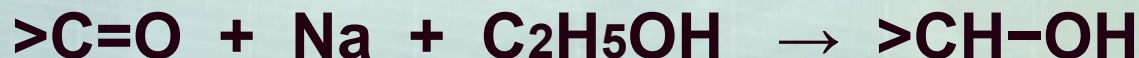
Уротропин представляет собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса. Используется как отвердитель феноло-формальдегидных смол, сырье для синтеза взрывчатых веществ (октогена, гексогена), твердое горючее (т. н. твердый спирт), антисептическое средство, ингибитор коррозии. Используется как препарат при воспалении мочевых путей. В кислой среде он разлагается на формальдегид, оказывающий бактерицидный эффект на патогенные микроорганизмы.

7. Присоединение водорода (гидрирование, восстановление; *получение спиртов*):

- **а) каталитическое гидрирование** (даёт первичные и вторичные спирты)

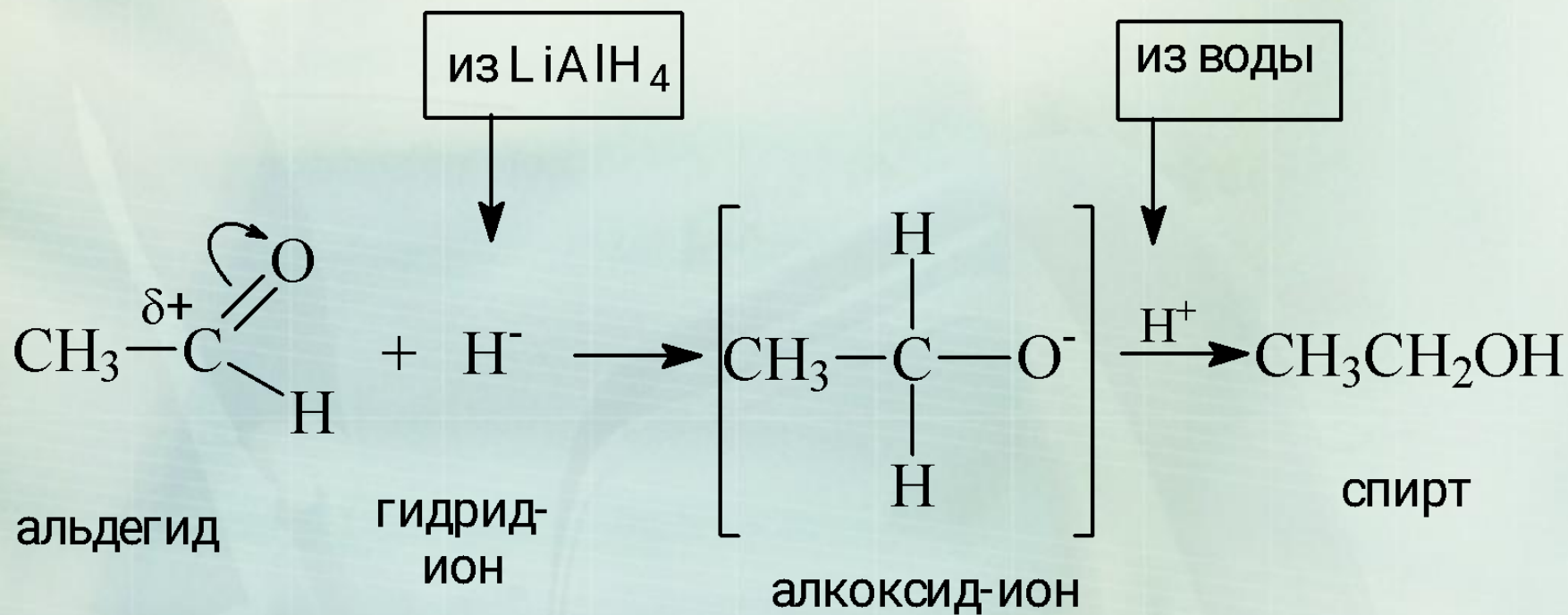


- **б) восстановление натрием в спирте**

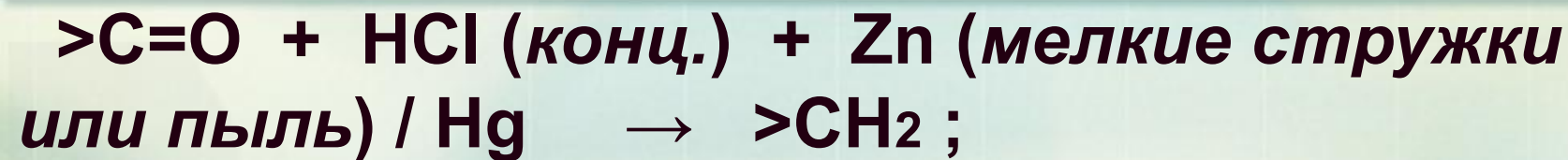


Восстановление оксосоединений

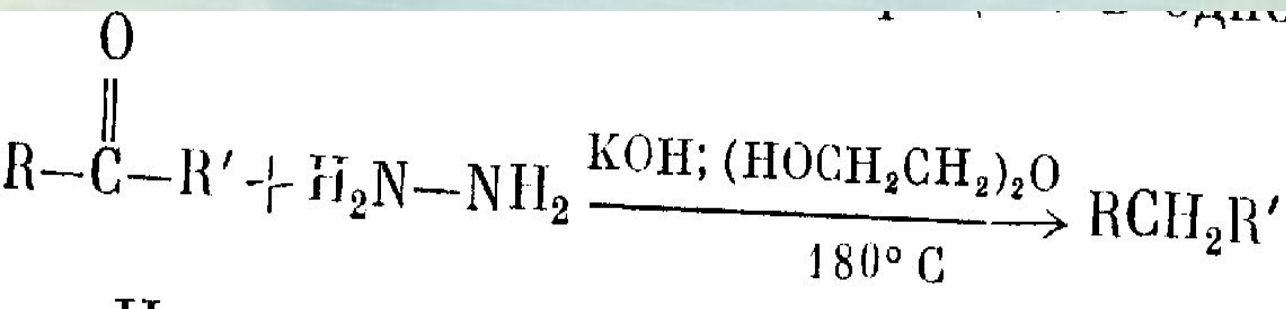
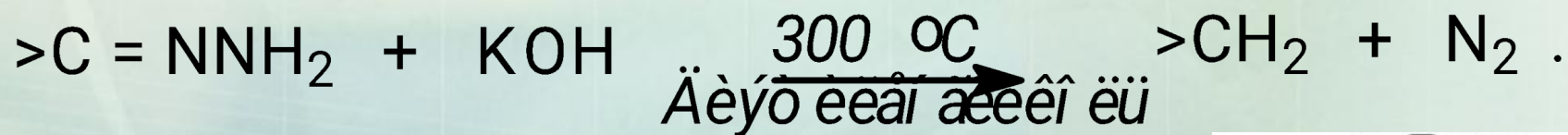
в) восстановление комплексными гидридами металлов;



г) восстановление по Клемменсену



д) восстановление по Кижнеру– Вольфу:

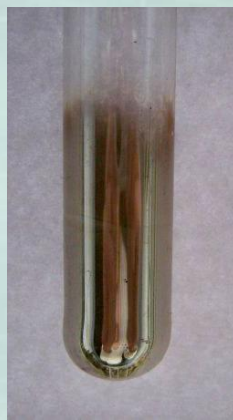


8. Реакции окисления

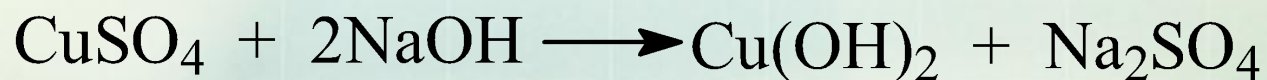
Реакция "серебряного зеркала" - это реакция восстановления серебра в аммиачном растворе оксида серебра (реактив Толленса).



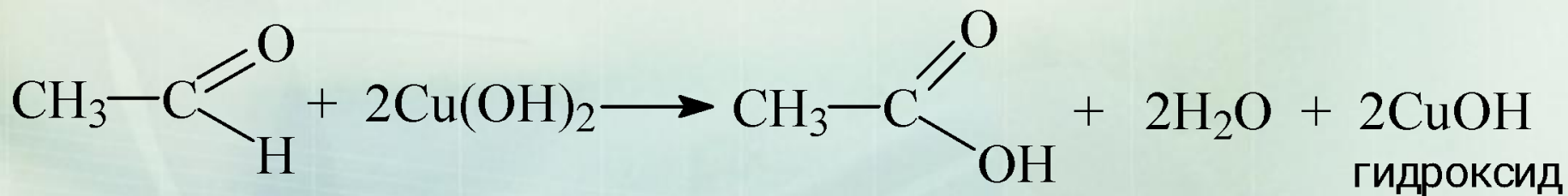
Другие окислители также могут окислять альдегиды до кислот, например, KMnO_4 , $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ и др.



ФЕЛИНГА РЕАКТИВ (Фелингова жидкость, 1849г.), раствор CuSO_4 и тартрата калия-натрия в 10%-ном растворе NaOH ;



гидроксид меди (II)
(голубой осадок)



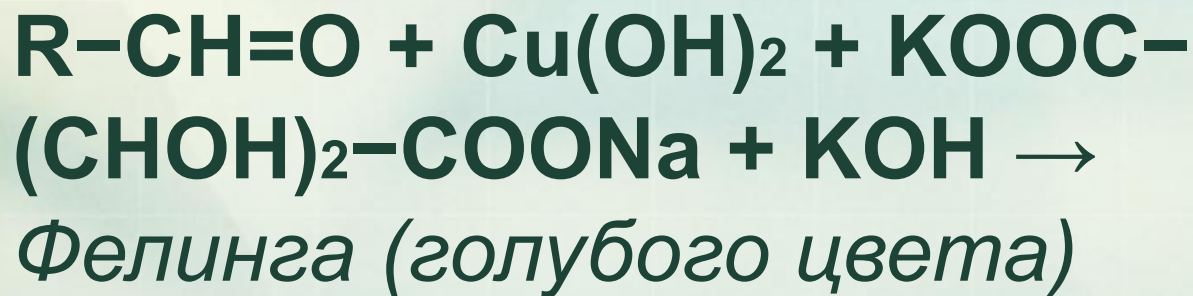
гидроксид
меди (I)
(желтый осадок)



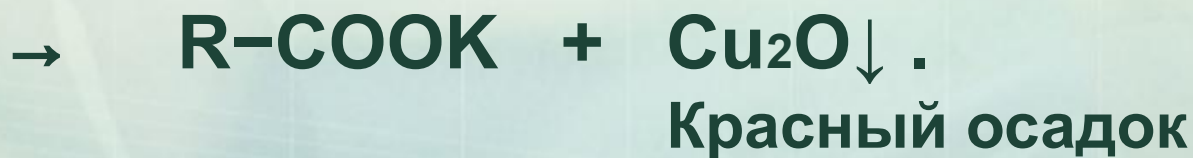
оксид
меди (I)
(красный
осадок)



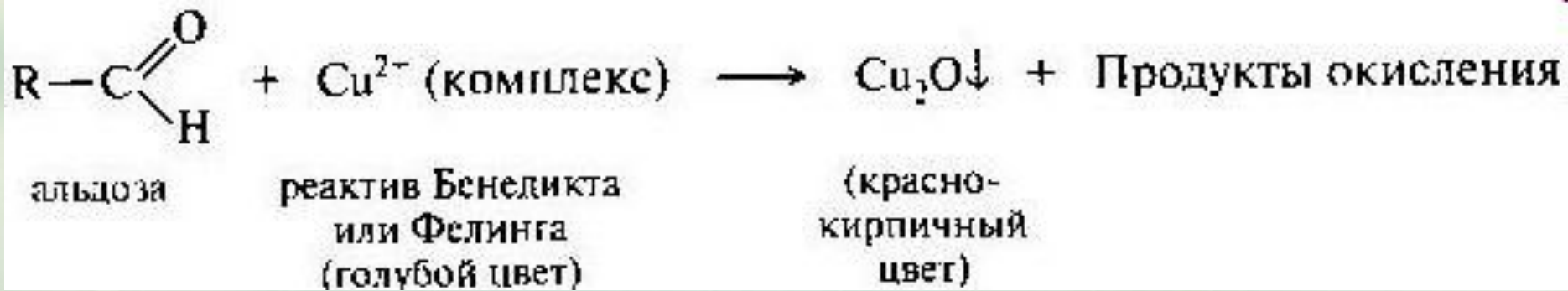
РЕАКТИВ ФЕЛИНГА



Реактив

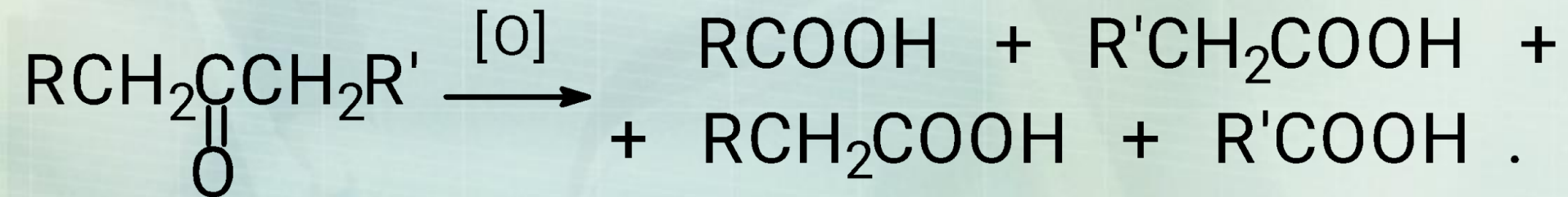


Реактив Бенедикта (щелочной раствор цитрата двухвалентной меди)

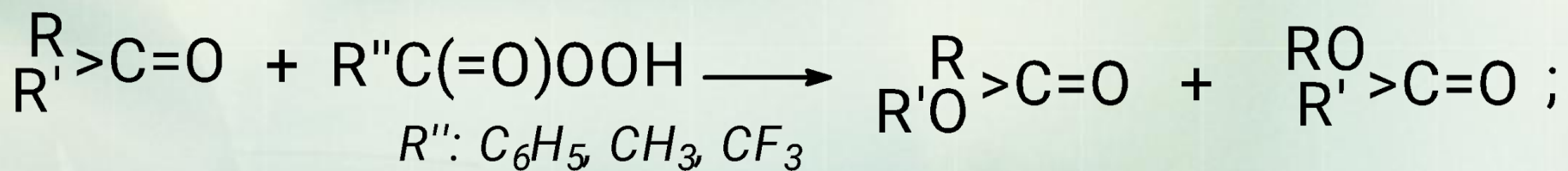


Окисление кетонов

Концентрированная HNO_3 , хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) или KMnO_4 в сильно кислой среде и при нагревании, окисляют кетоны до смеси 4-х карбоновых кислот.



Реакция Байера-Виллигера, 1899 :



кетон

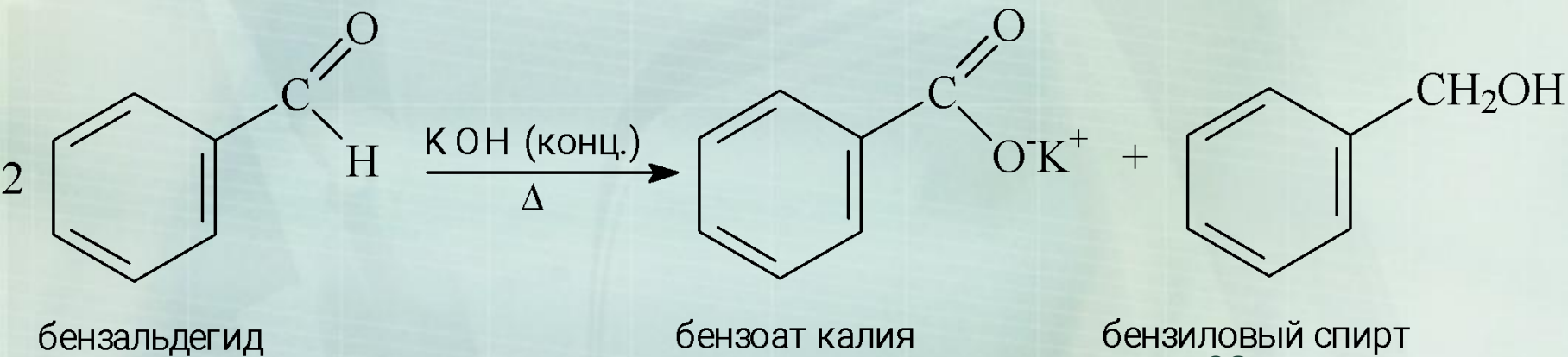
сложный

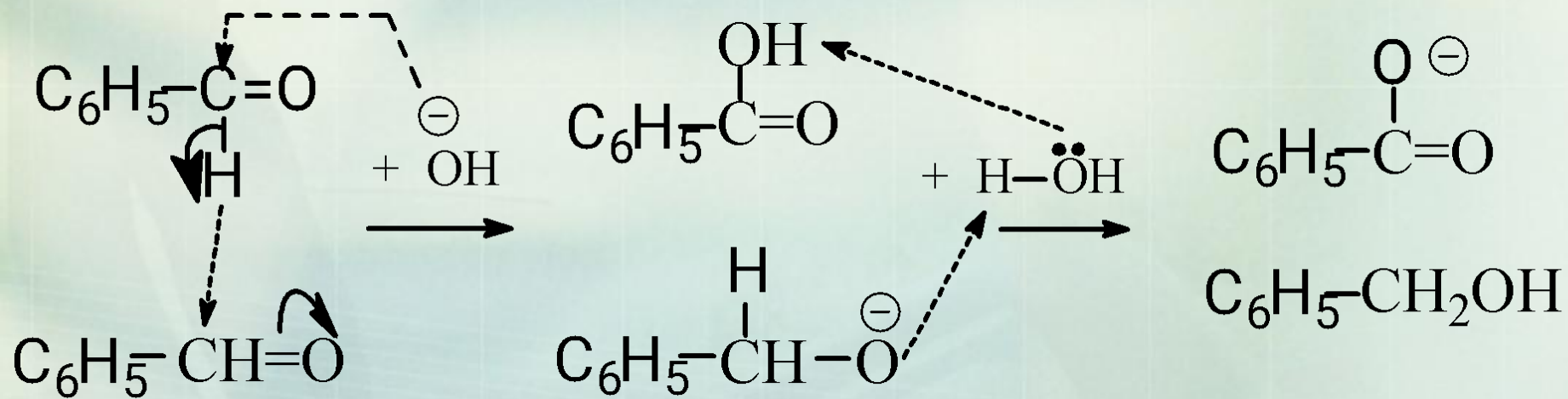
эфир

9. Реакция Канниццаро

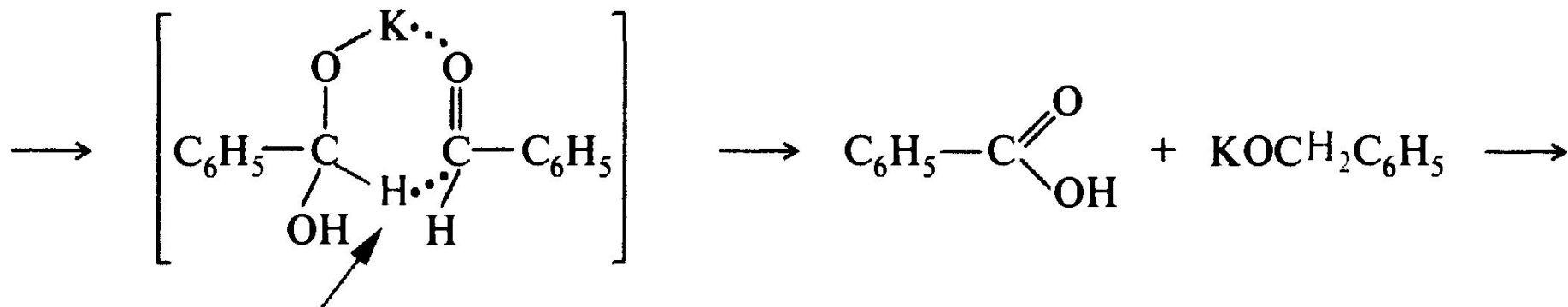
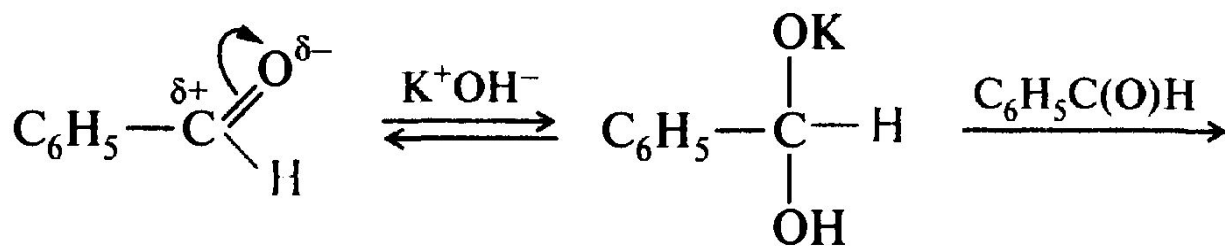
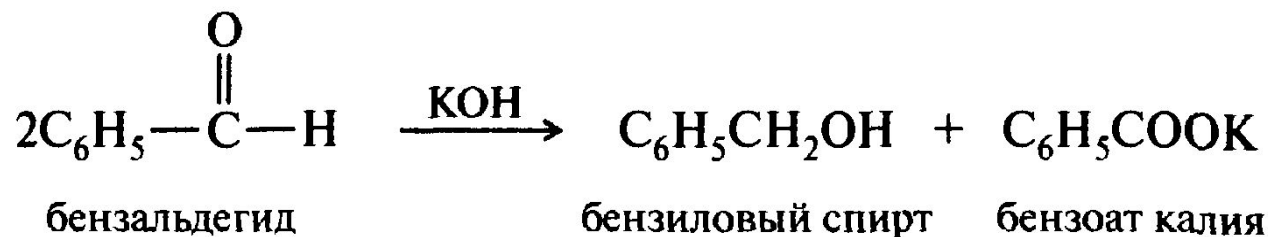
(реакция диспропорционирования,
реакция самоокисления -
самовосстановления)

Реакция Канниццаро (осуществима только для альдегидов, не содержащих атомов водорода при α - углеродном атоме):





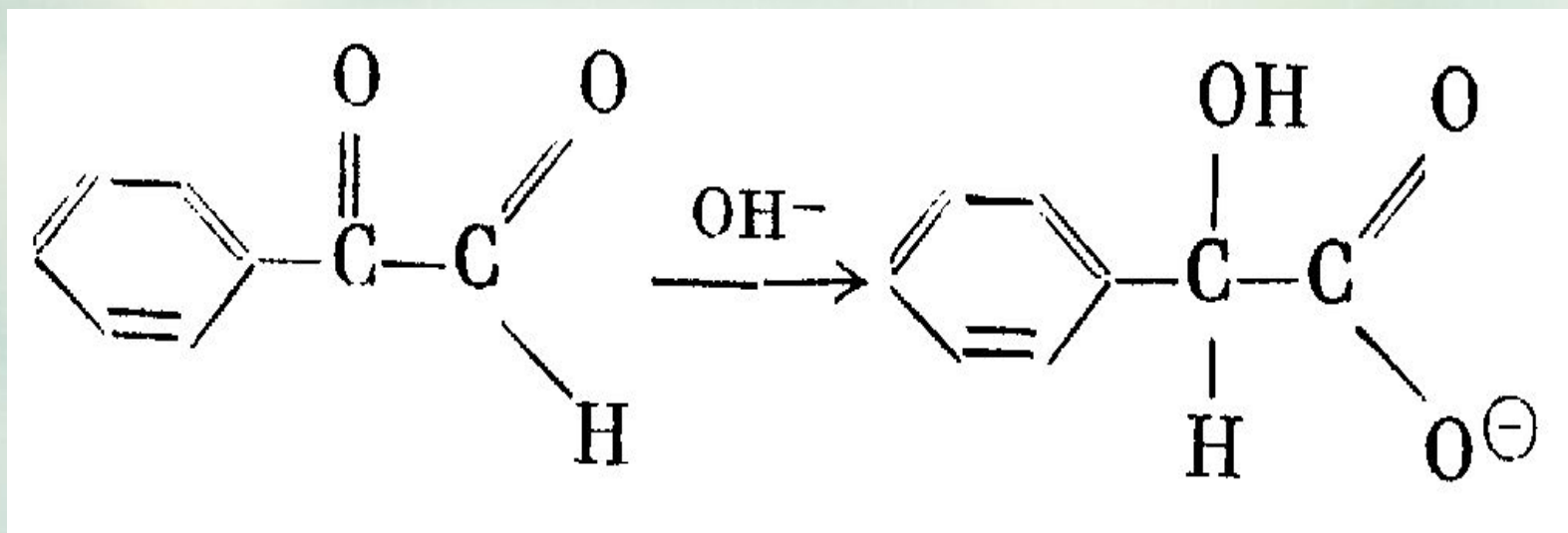
реакция Канниццаро—Тищенко.



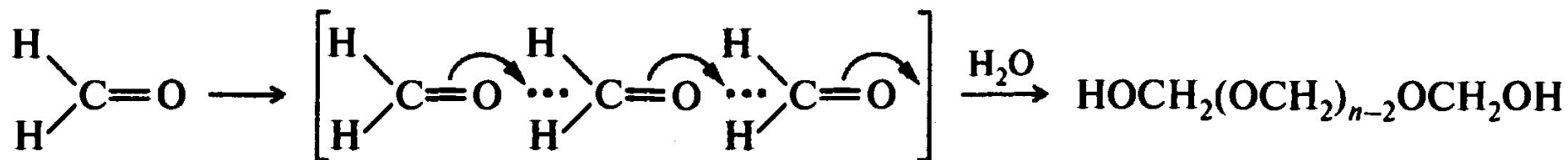
атом водорода, переносимый
в виде гидрид-иона



внутримолекулярная реакция Канниццаро

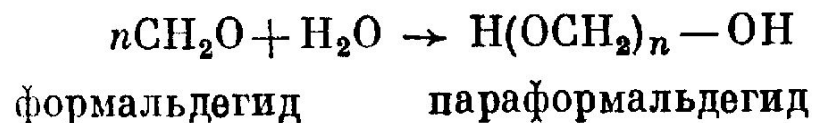


10. Полимеризация альдегидов



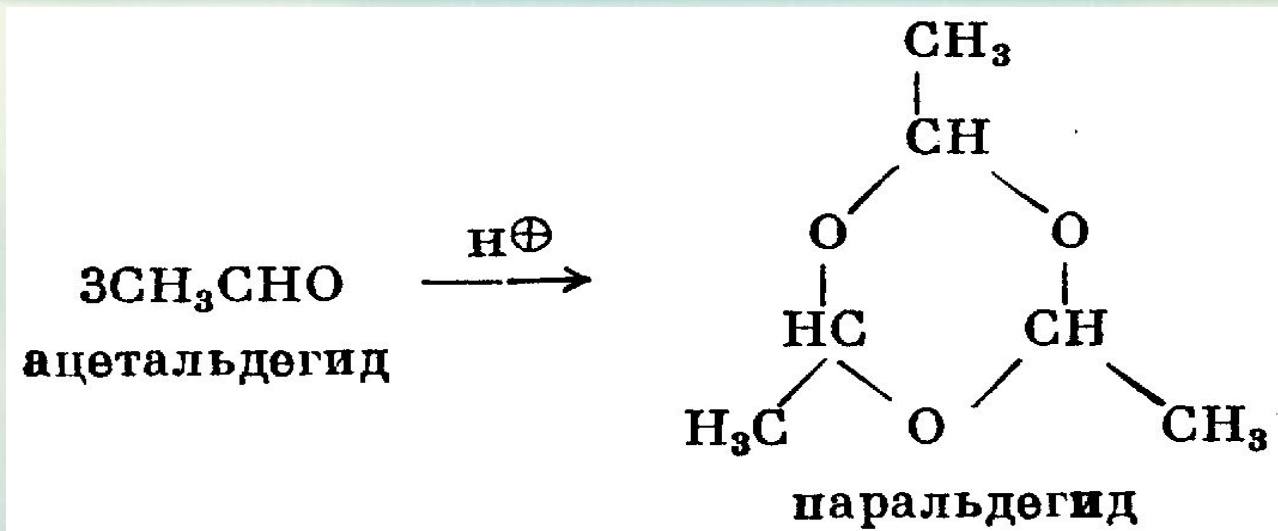
формальдегид

параформ ($n = 7-8$)



Формалин — водный раствор, содержащий 40 % формальдегида, Дезинфицирующее и дезодорирующее средство (стерилизация инструментов, помещений), жидкость для сохранения анатомических препаратов и дубления кож.

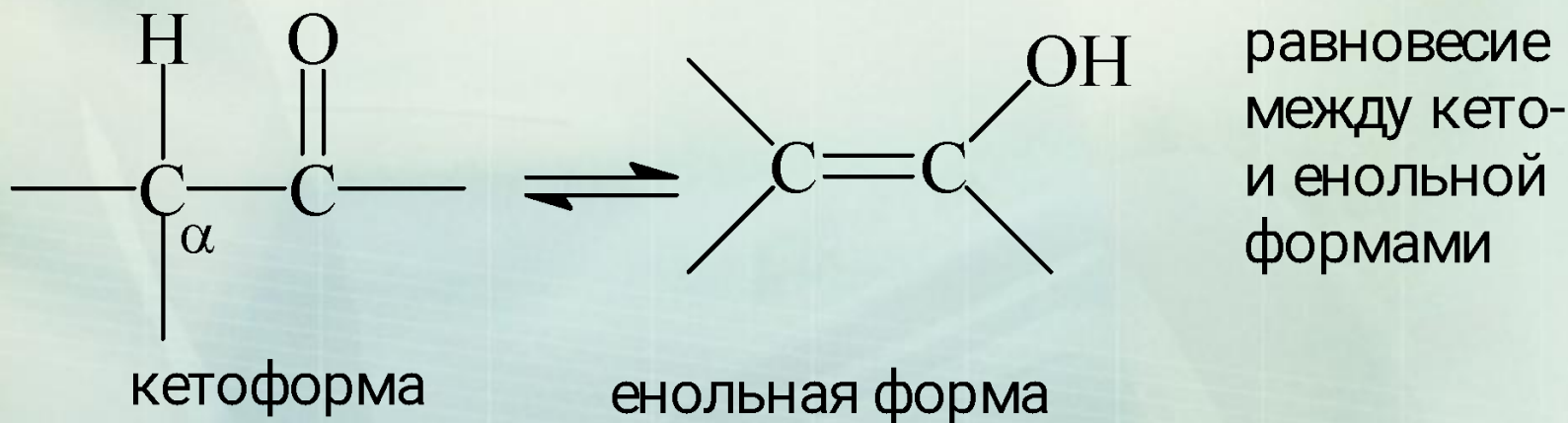
Полимеризация альдегидов



Препарат употребляется как снотворное средство в различных случаях бессонницы, равно как успокаивающее. Более часто назначается душевнобольным при мании, запойном бреде, при безумии с явлениями возбуждения, при неврастении, истерии, нервной бессоннице и при психическом возбуждении; при бессоннице, зависящей от болевых ощущений

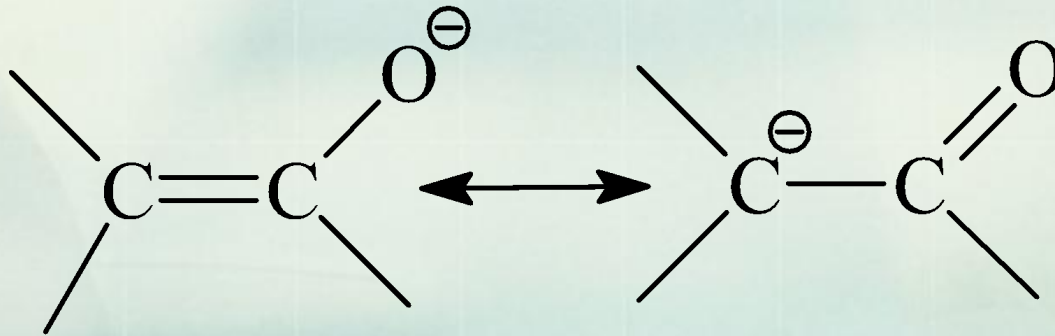
II. Реакции с участием водородного атома в α -положении к карбонильной группе.

Кето-енольная таутомерия

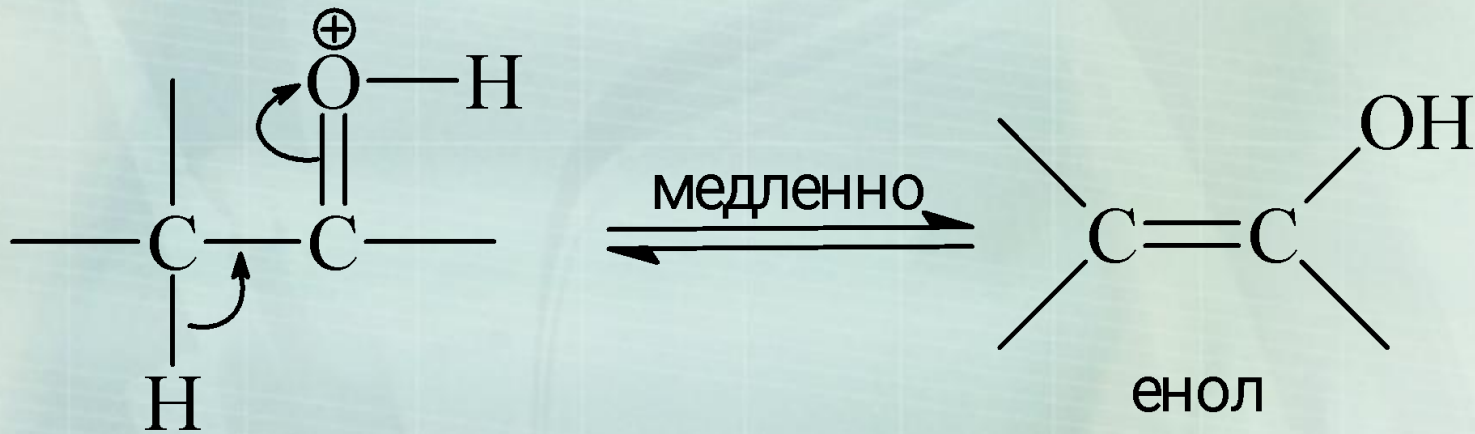


Процесс в котором осуществляется переход кетоформы в енольную, называется енолизацией.

Кето-енольная таутомерия



енолят-ион



енол

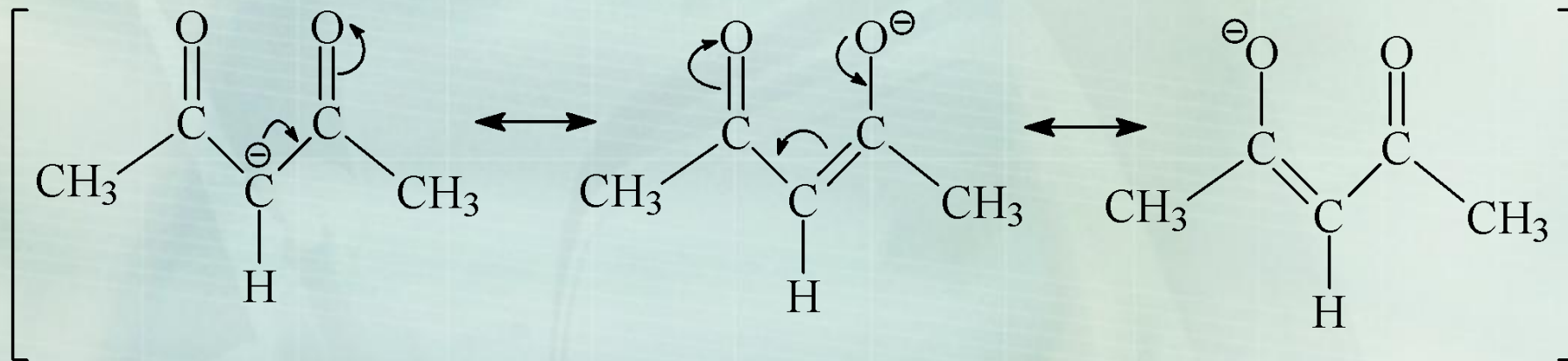
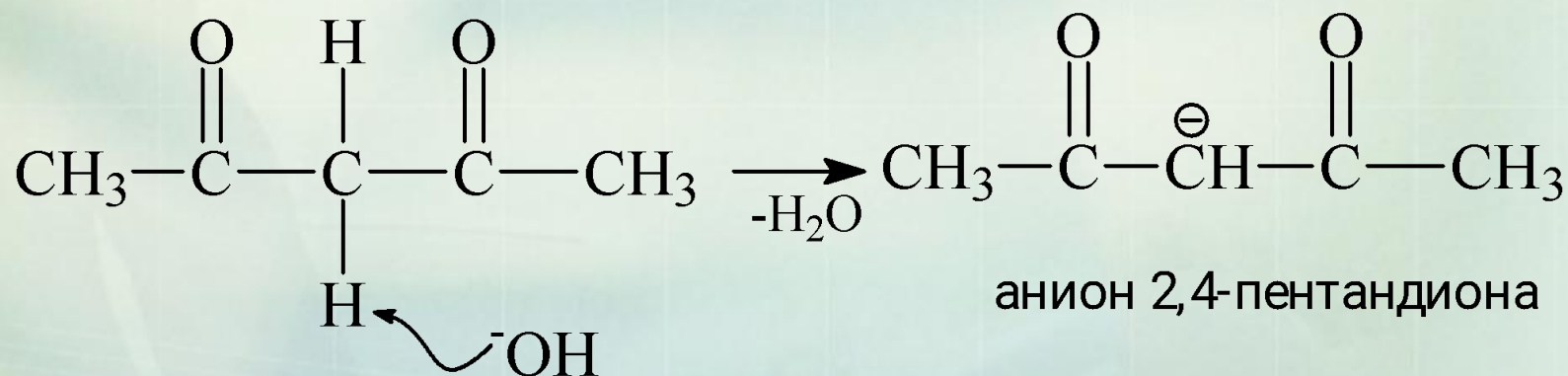
Кето-енольная таутомерия

Относительные скорости образования карбанионов

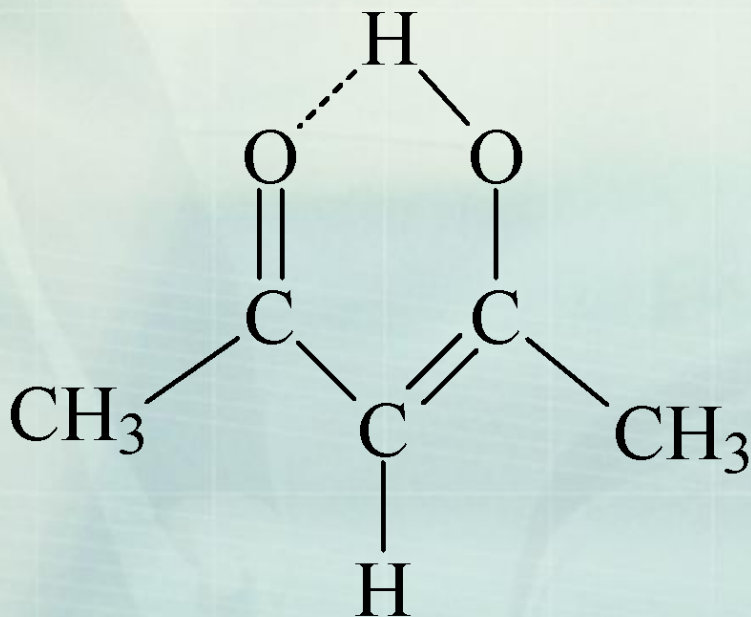
Соединение	Относительная скорость
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{Cl} \end{array}$	1.2×10^2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCl}_2 \end{array}$	1.6×10^3
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	3.6×10^7
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$2.6 \times 10^6_{71}$

Кето-енольная таутомерия

1,3- дикарбонильные соединения

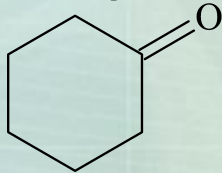


Соотношение между енольными и кето-формами



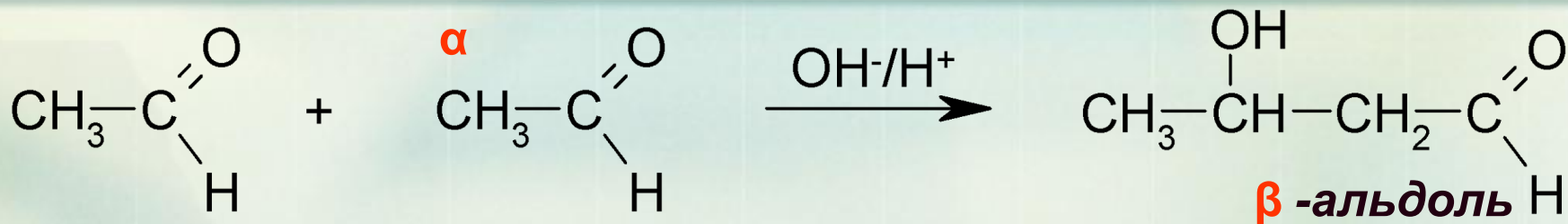
внутримолекулярная
водородная связь в
еноле ацетилацетона
(2,4-пентандионе)

Соотношение между енольными и кето-формами

Соединение	Структура	Енольная форма, %
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	0,00025
Диацетил	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	0,0056
Циклогексанон		0,020
Ацетилацетон	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	80

Реакции конденсации.

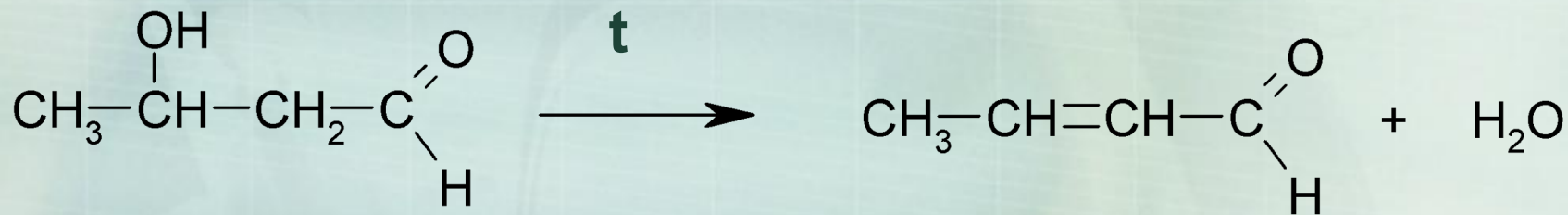
Альдольная конденсация



ацетальдегид
(альдоль)

3-гидроксибутаналь

Стадия дегидратации альдолей получила название "**кратоновой конденсации**"



β -альдоль

кратоновый альдегид

*

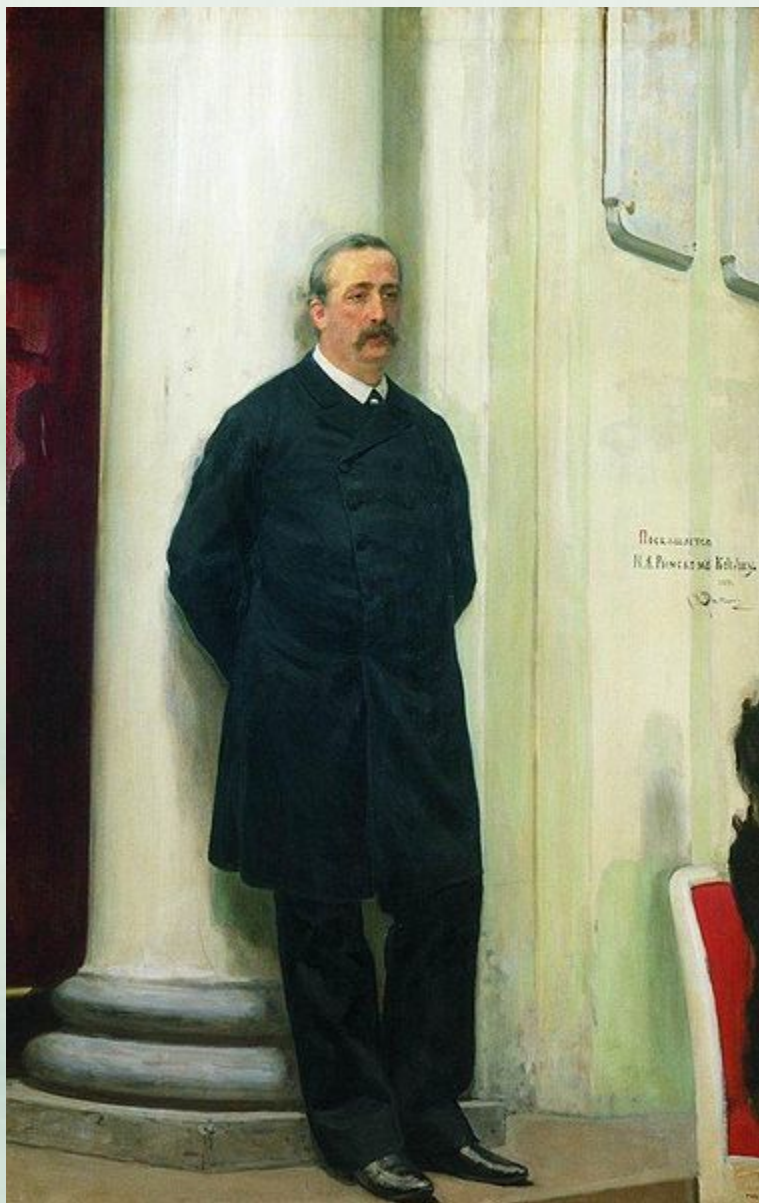
- **Альдольная конденсация была открыта практически одновременно в 1872 году французским химиком Ш. А. Вюрцем и русским химиком и композитором А.П. Бородиным.**



Шарль-Адольф Вюрц
(1817 - 1884)



Александр Порфирьевич Бородин
(1833 – 1887)

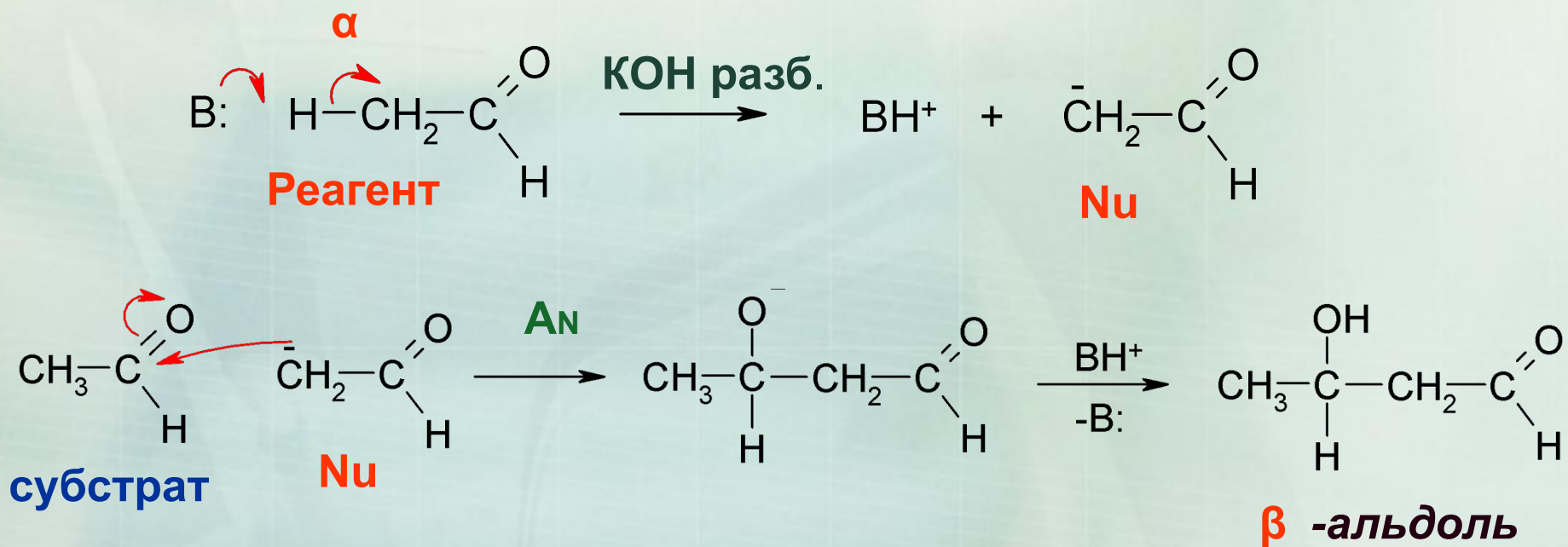


А. П. Бородин. Портрет работы Ильи Репина (1888)

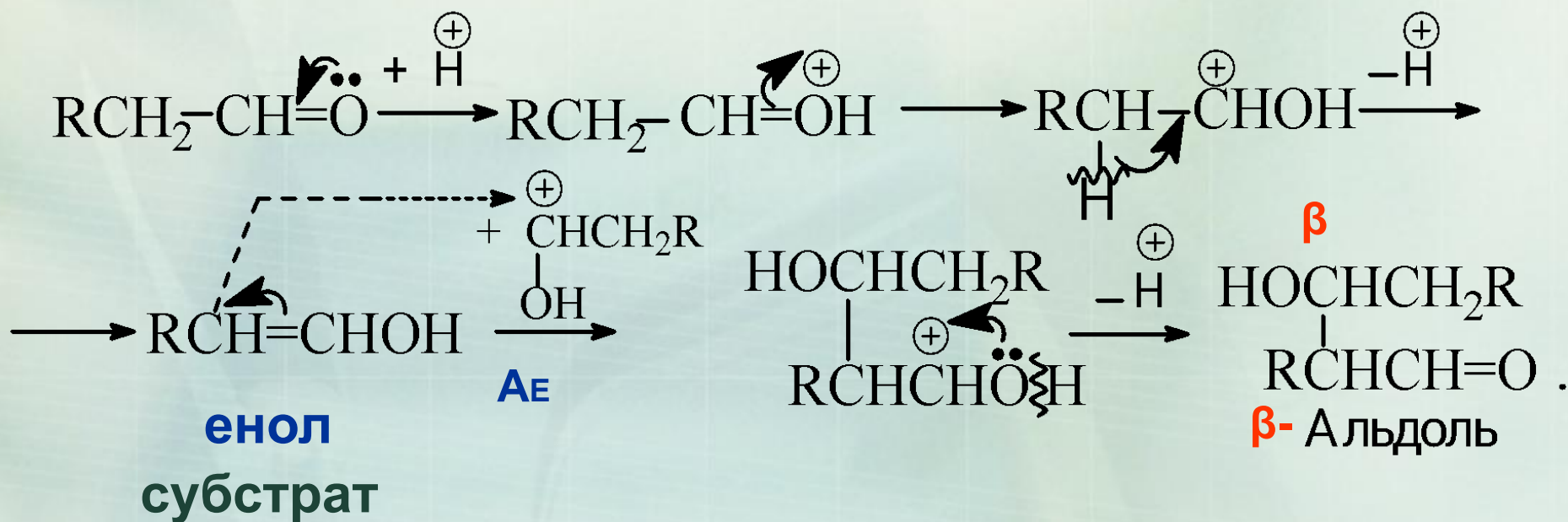
1. А. П. Бородин открыл реакцию Бородина – Хунсдикера
 2. Впервые получил в 1862 г. фторорганическое соединение – фтористый бензоил.
 3. Открыл альдольную конденсацию.
-
1. А. П. Бородин считается также одним из основателей классических жанров симфонии и квартета в России.
 2. 4 оперы. Самая известная - “Князь Игорь”
 3. 3 симфонии. Самая известная - Симфония № 2, h-moll «Богатырская»
 4. Камерно-инструментальные ансамбли, произведения для фортепиано, романсы и т.д. Самый известный струнный квартет - квартет № 2.

Механизм альдольной конденсации (в щелочной среде)

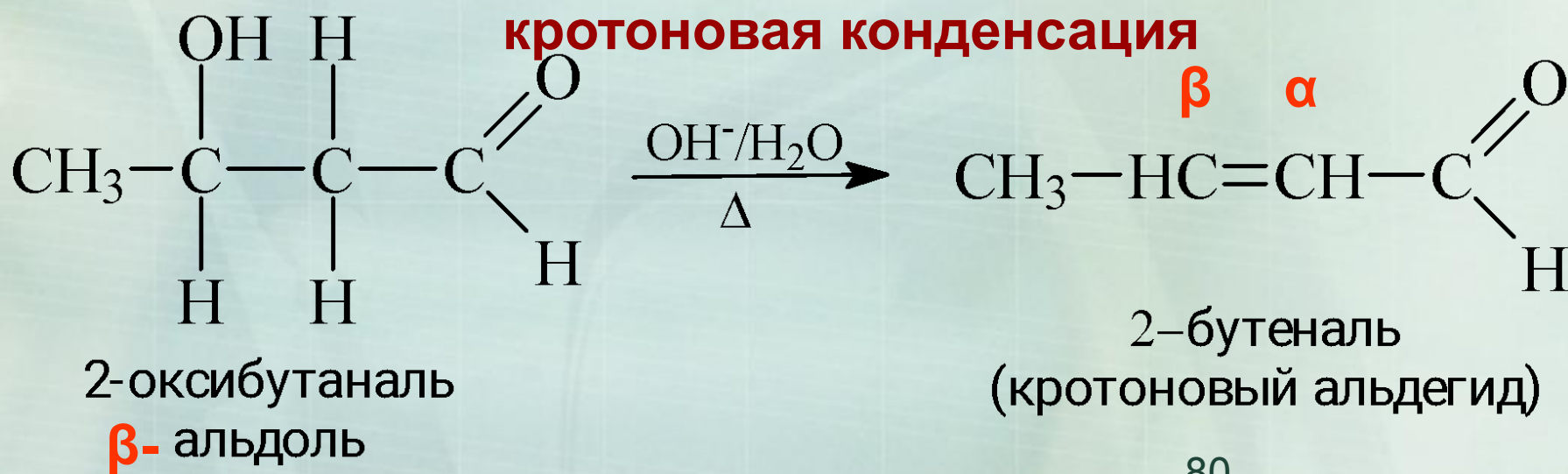
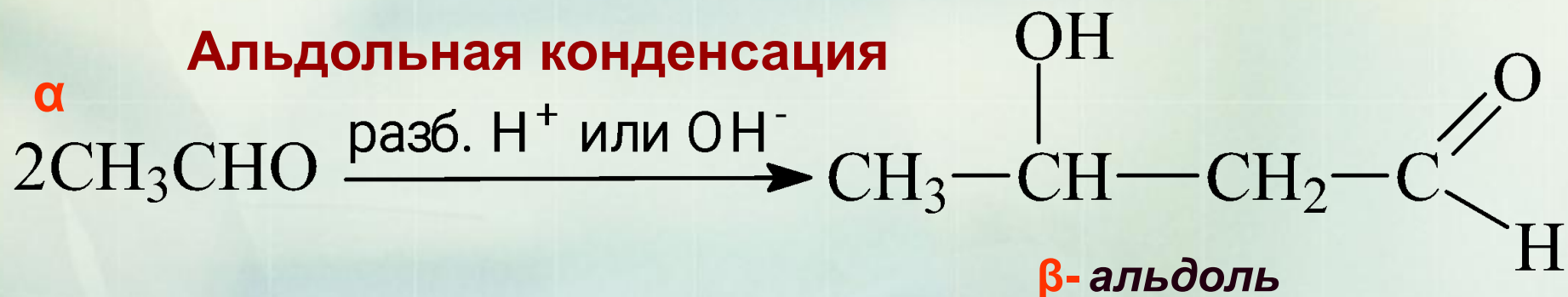
Присоединение альдегидов и кетонов (альдольное уплотнение)



Кислотный катализ альдольного уплотнения:

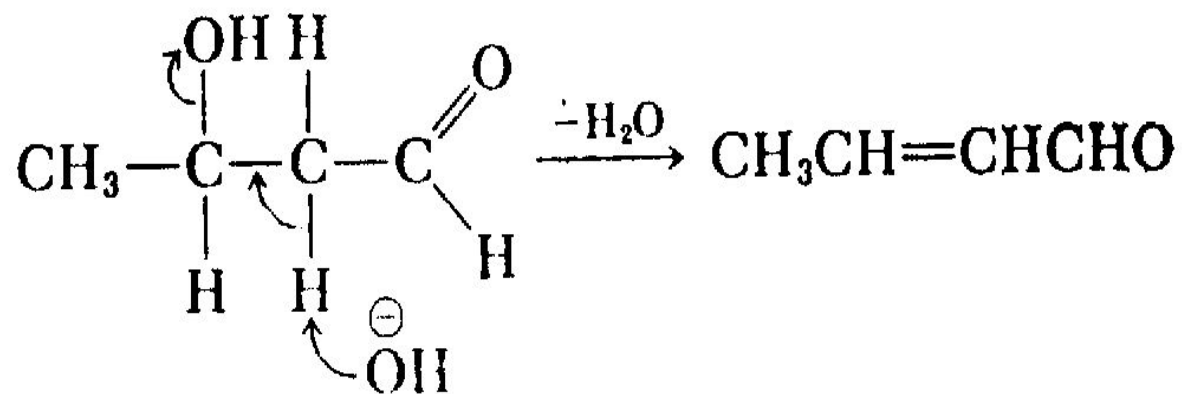


Альдольно-кратоновая конденсация

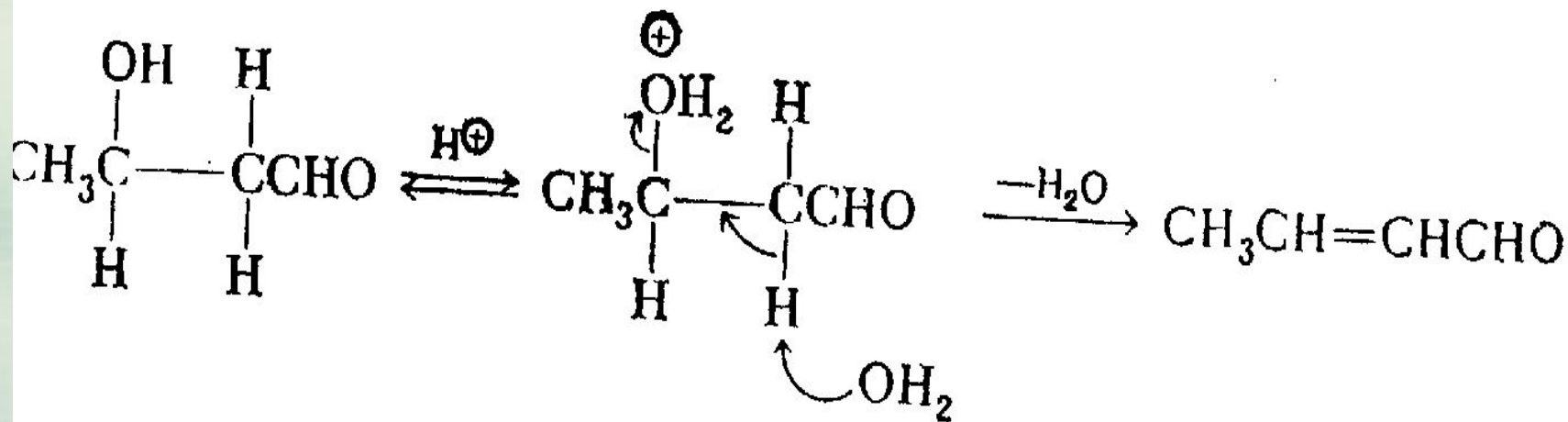


Дегидратация альдоля, катализируемая основанием

Механизм:



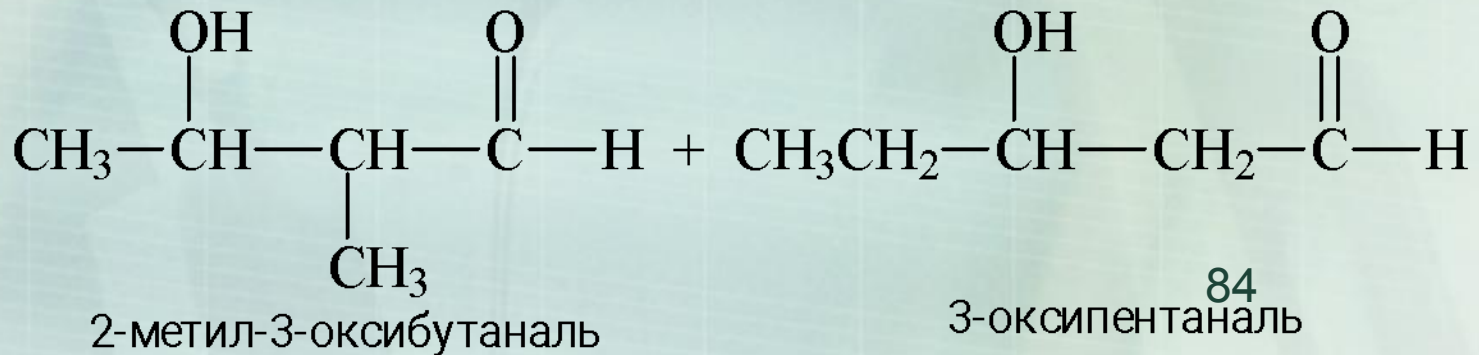
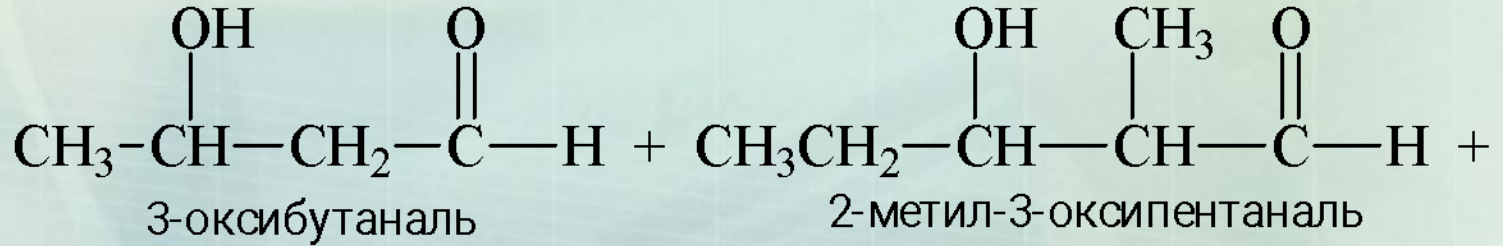
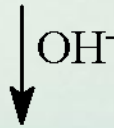
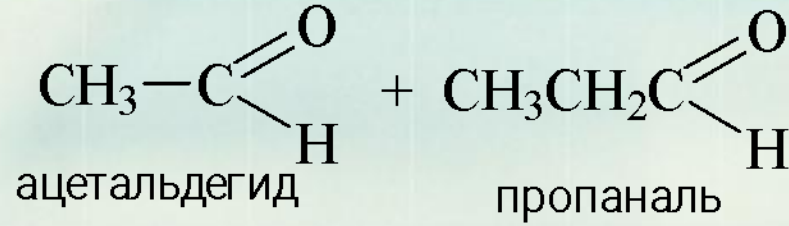
Дегидратация альдоля, катализируемая кислотой



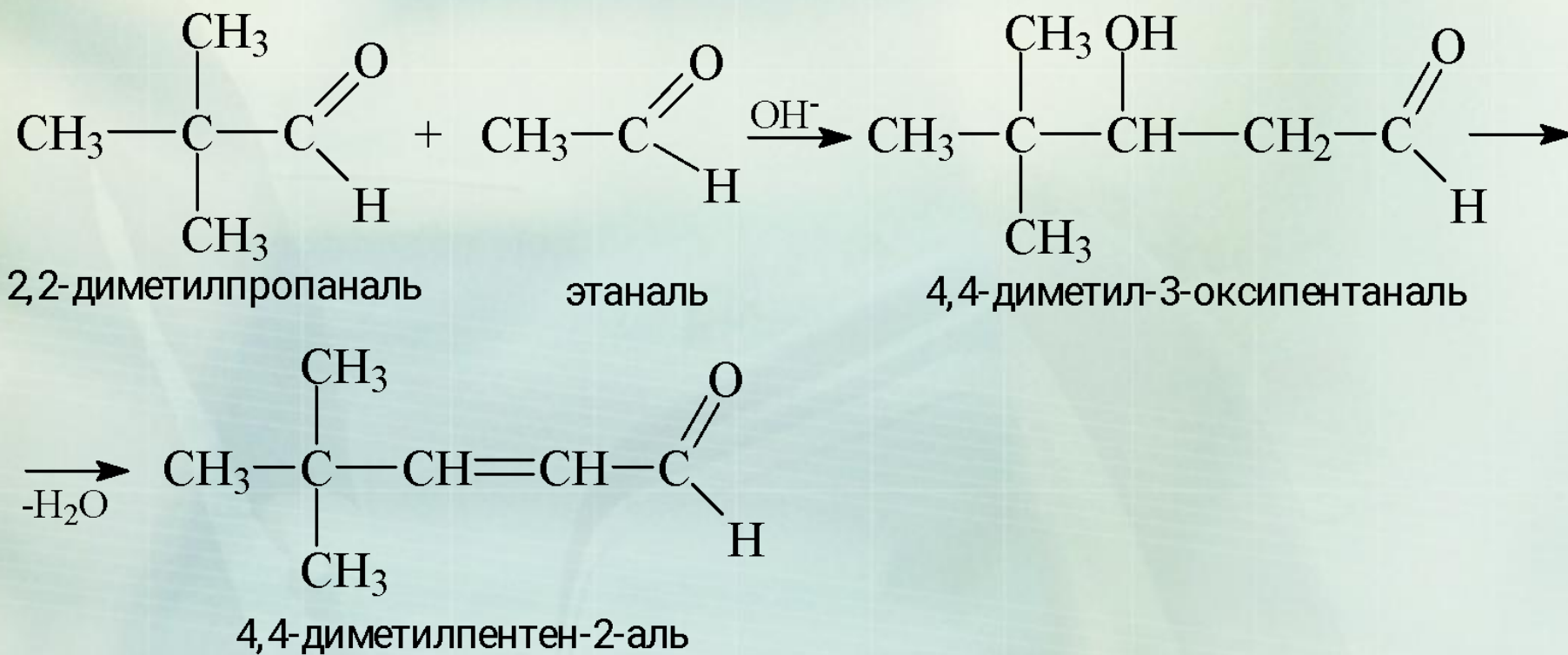
Перекрёстная альдольная конденсация

Альдольная конденсация двух различных альдегидов называется перекрестной альдольной конденсацией

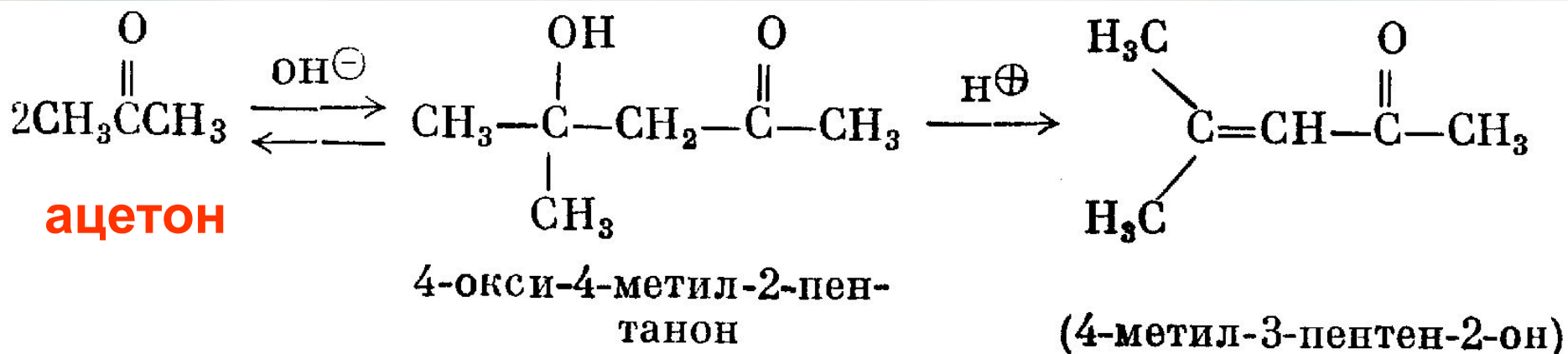
Перекрёстная альдольная конденсация



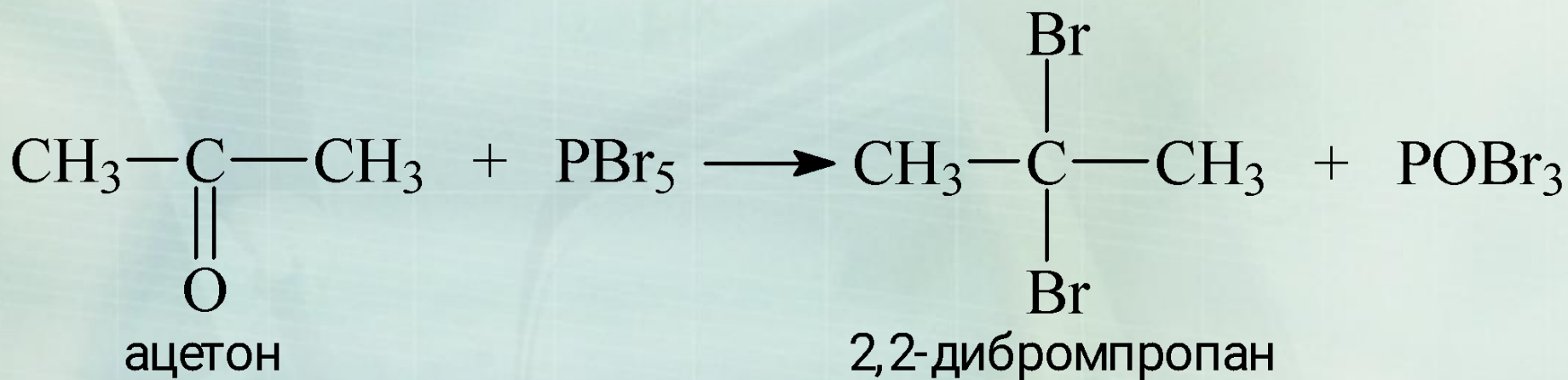
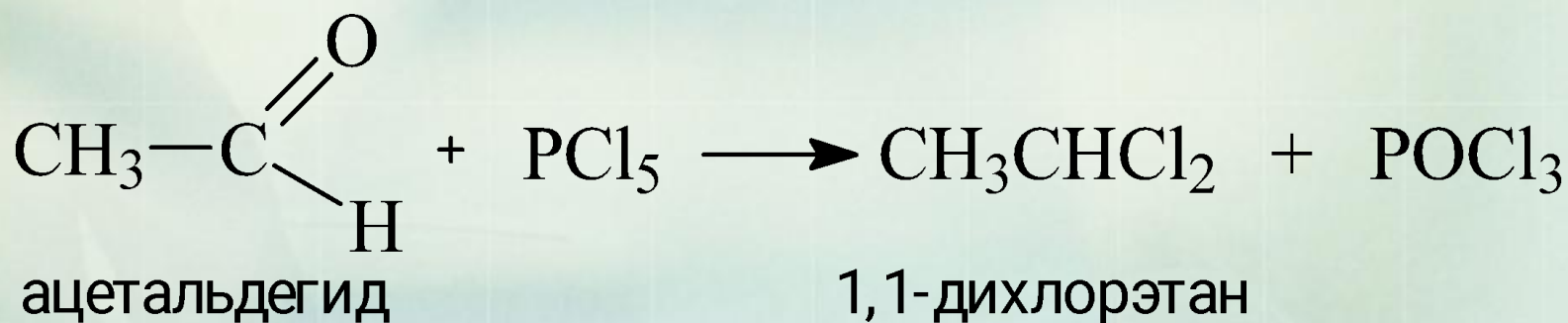
Альдольно-кратоновая конденсация



АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КЕТОНОВ.



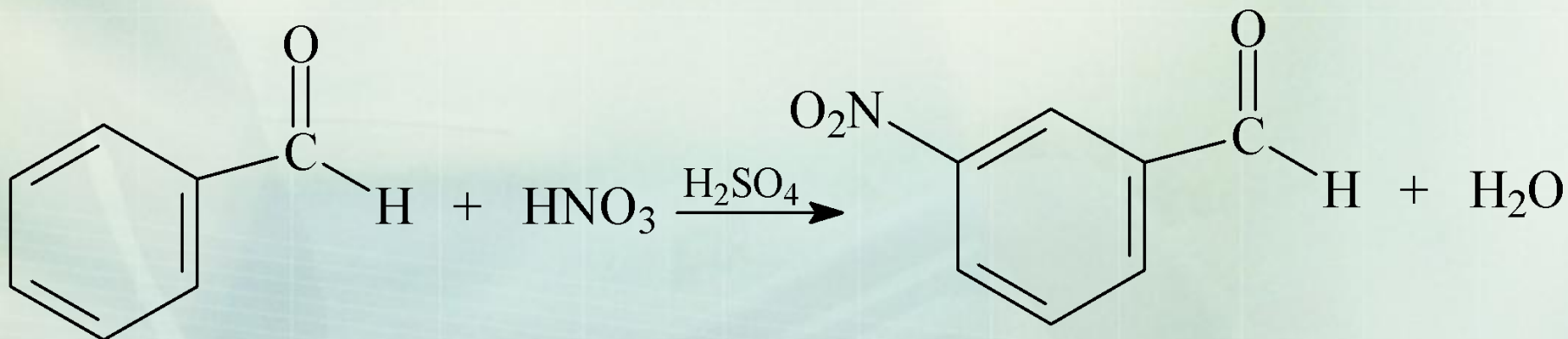
Получение из альдегидов и кетонов гем. Дигалогенпроизводных



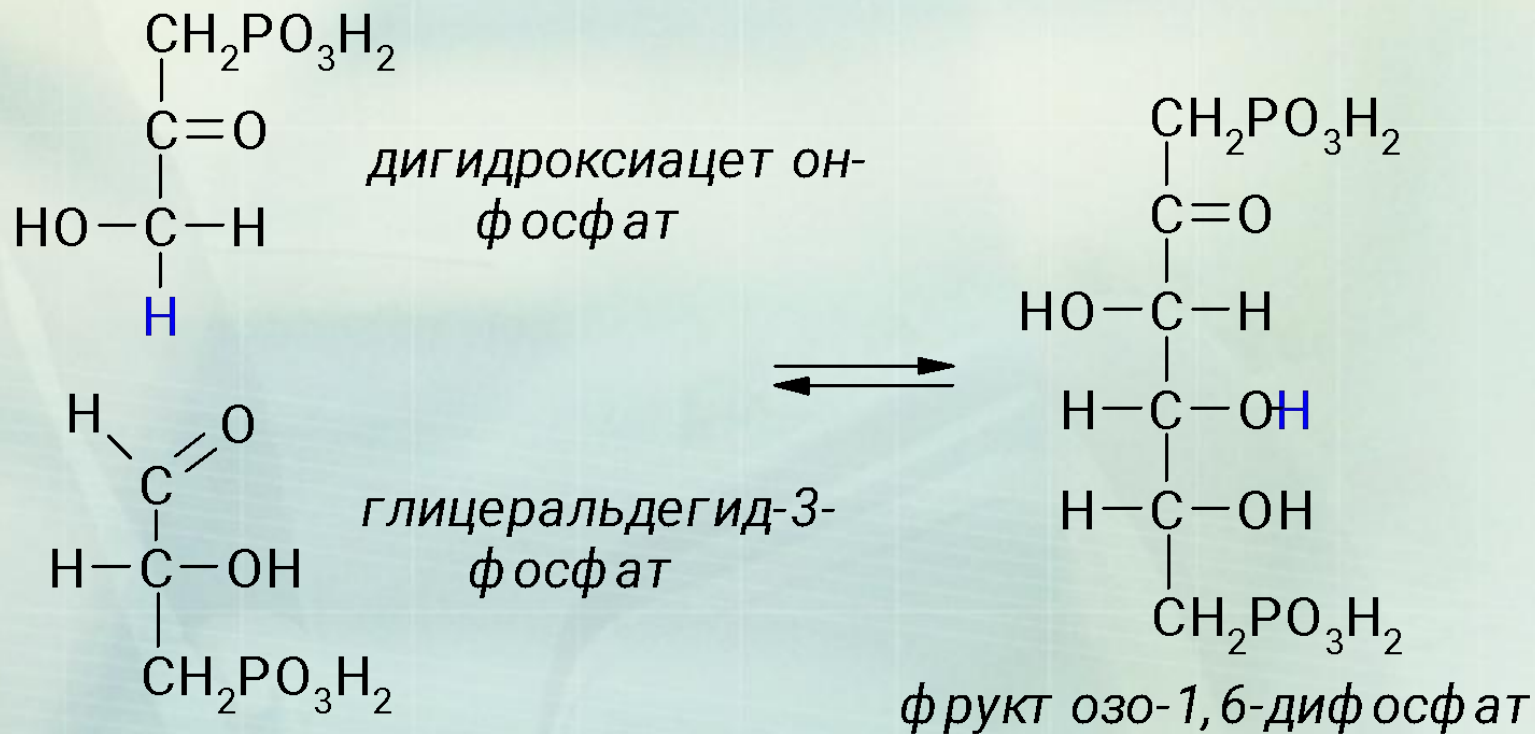
Карбонилсодержащие соединения.

Химические свойства

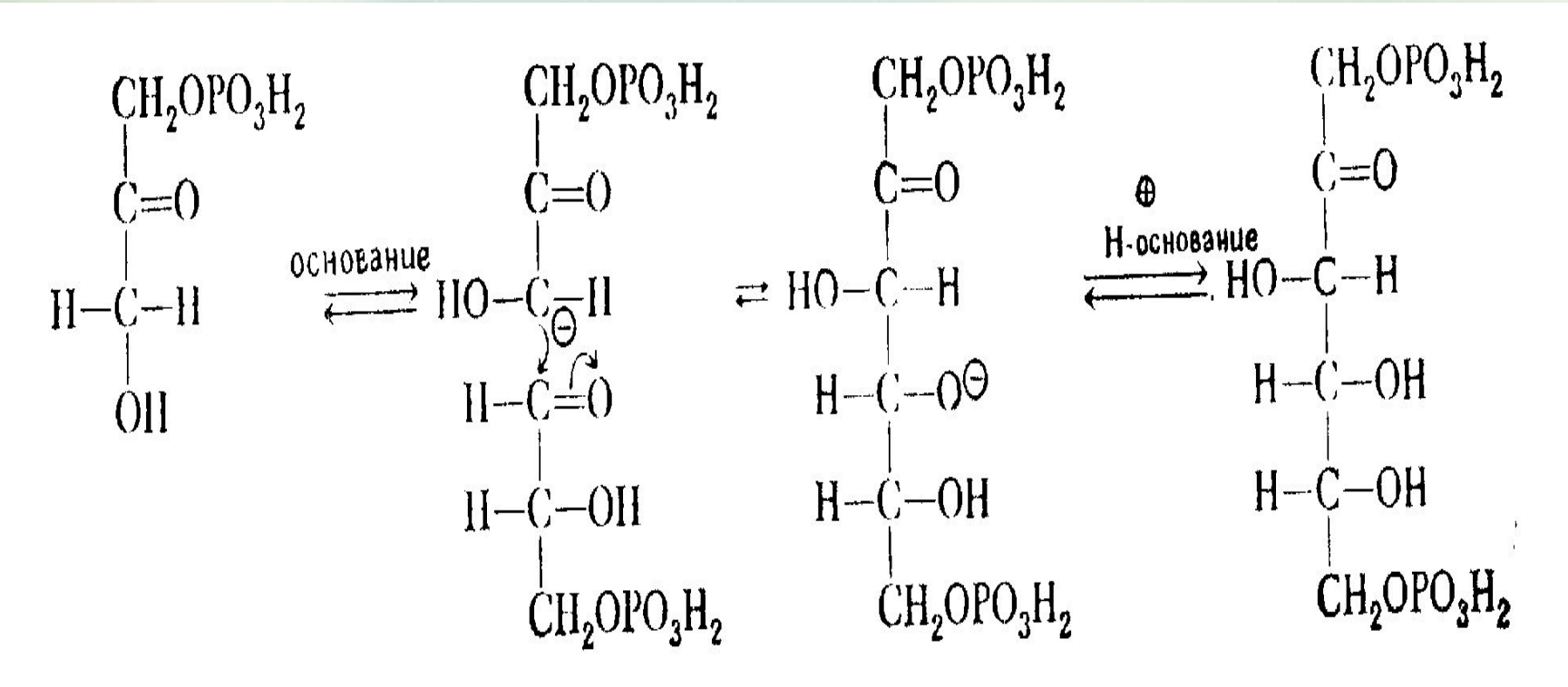
Реакции с участием углеводородного радикала



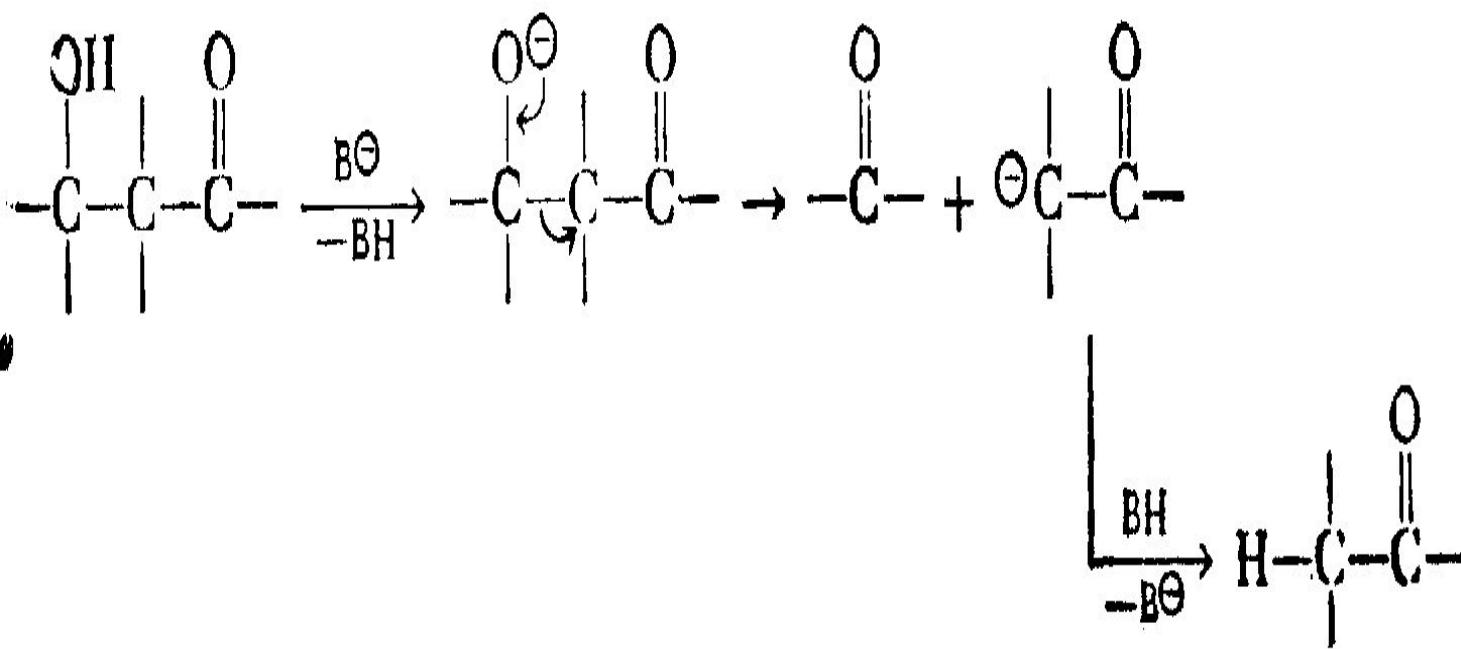
Альдольная конденсация в биологических системах *in vivo*



Ретроальдольная конденсация in vivo



Ретроальдольная конденсация in vivo, механизм



ретроальдольная
конденсация

