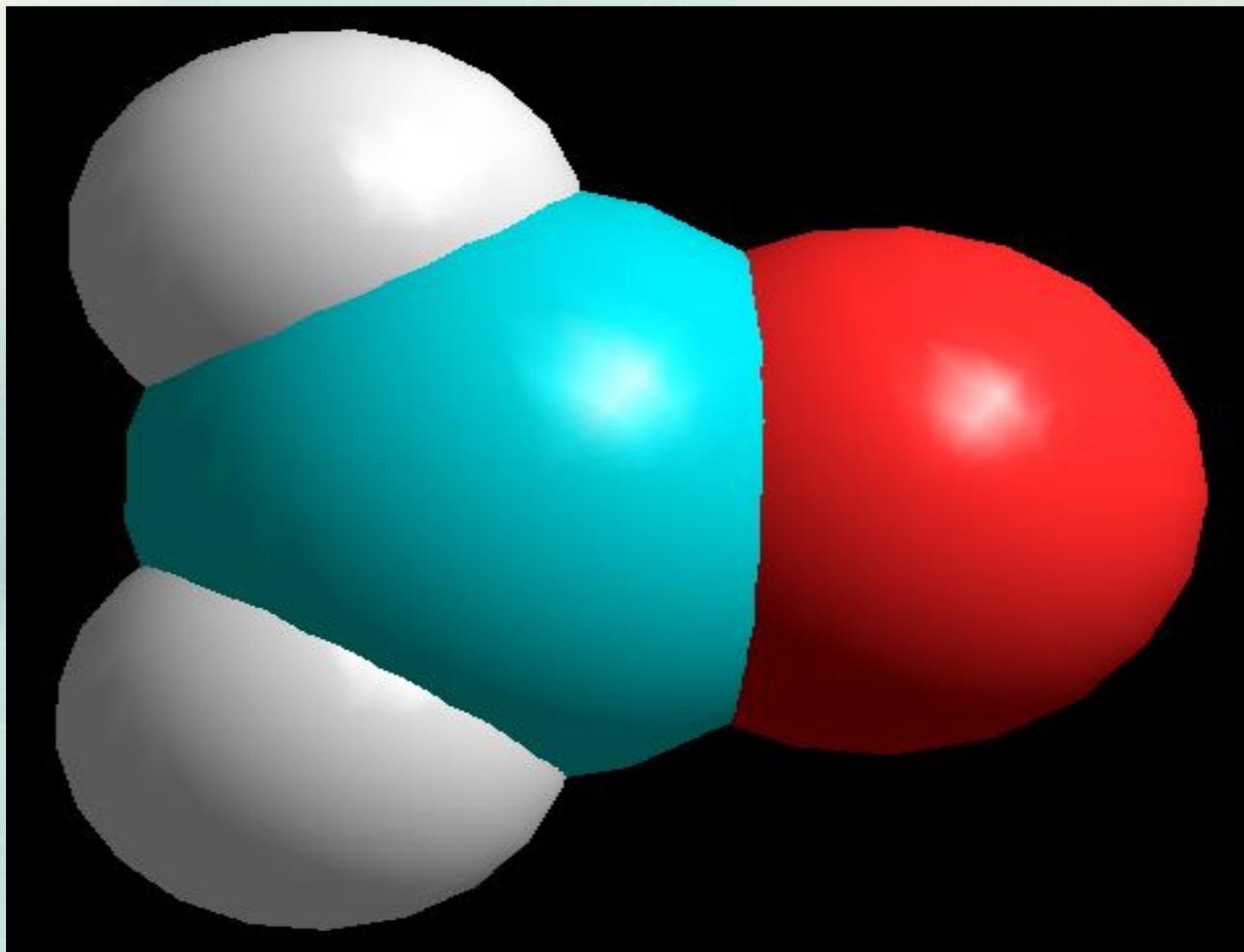


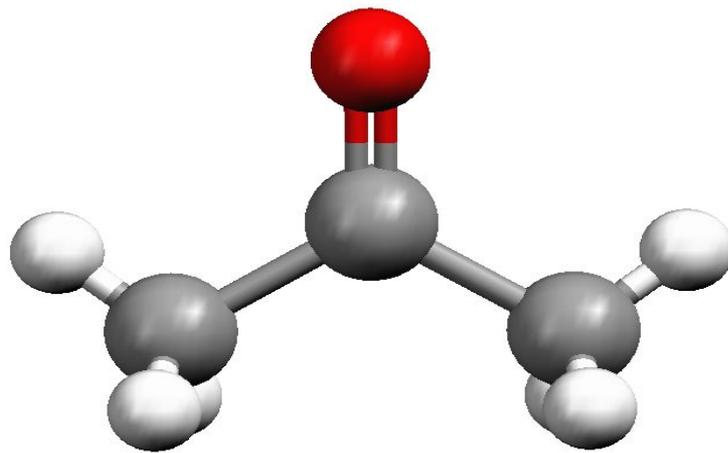
# № 10. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



# Карбонилсодержащие соединения

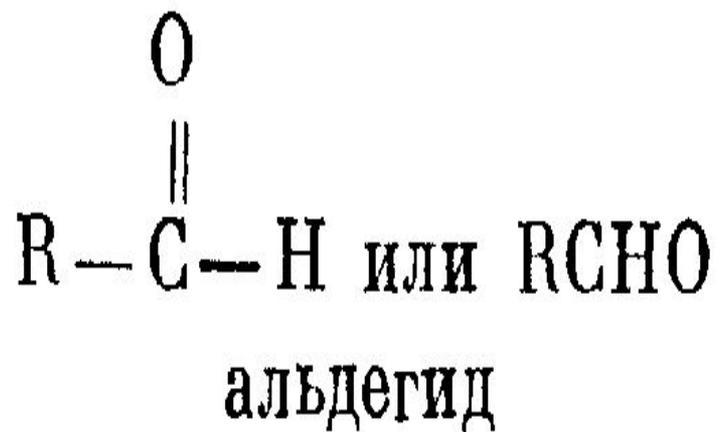
---

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



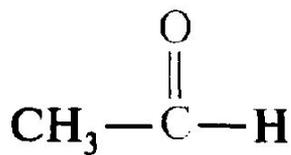
**Альдегиды** содержат в молекуле карбонильную группу, обязательно связанную с атомом водорода, т. е. альдегидную группу  $\text{—CH=O}$ .

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

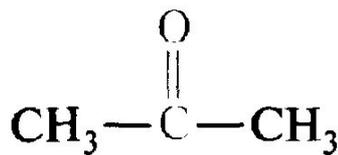


# Карбонилсодержащие соединения. Классификация

Алифатические

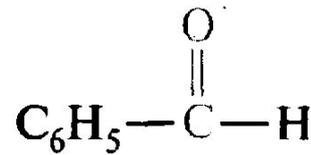


ацетальдегид



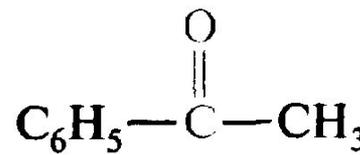
ацетон

Ароматические



бензальдегид

Жирно-ароматические



метилфенилкетон

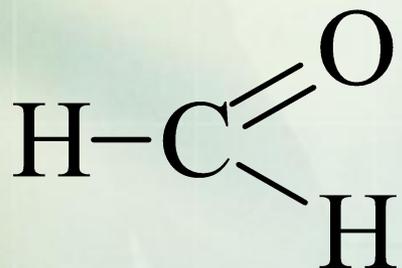
В фармации  $>\text{C}(=\text{O})\text{H}$

- наркотическое и дезинфицирующее действие

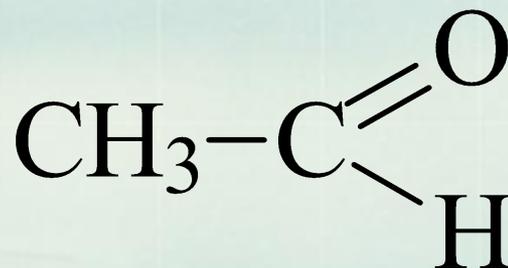
# Карбонилсодержащие соединения.

## Номенклатура

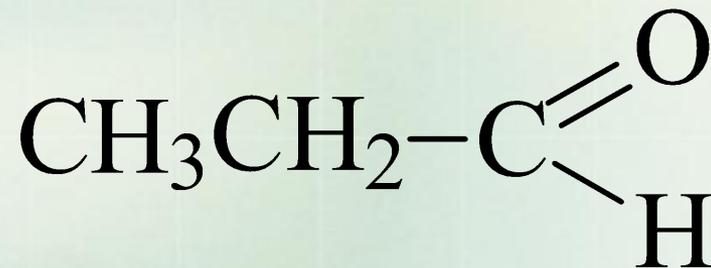
---



**метаналь**  
(формальдегид)



**этаналь**  
(ацетальдегид)

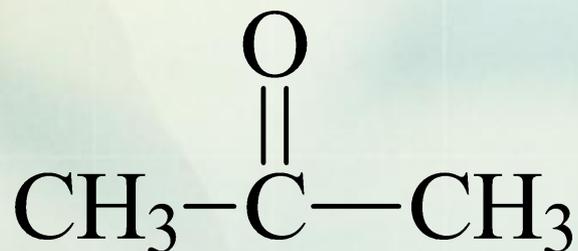


**пропаналь**  
(пропионовый альдегид)

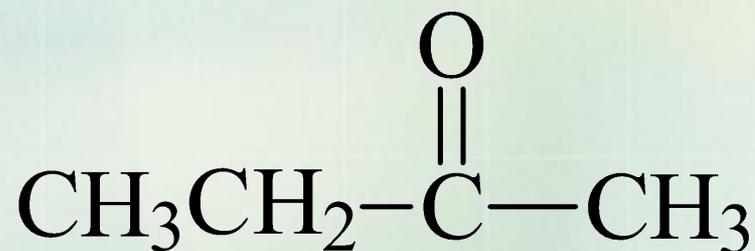
# Карбонилсодержащие соединения.

## Номенклатура и изомерия

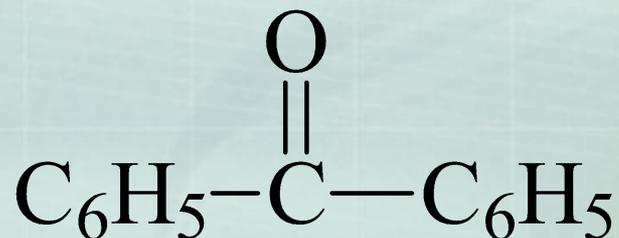
---



**пропанон,  
диметилкетон  
(ацетон)**



**бутанон  
метилэтилкетон**

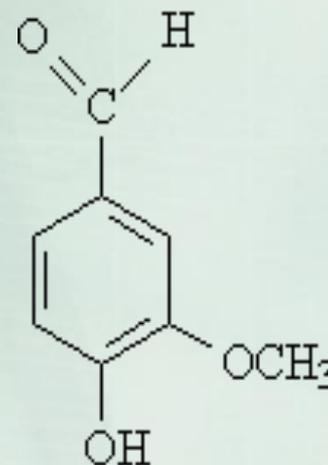


**дифенилкетон  
(бензофенон)**

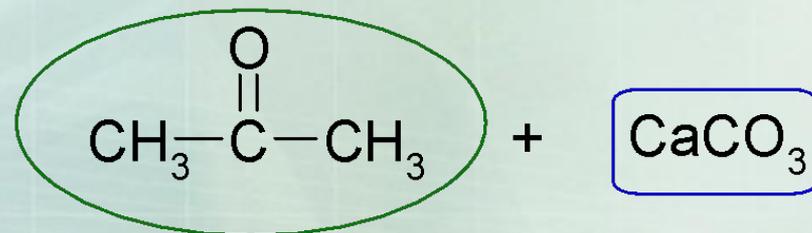
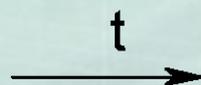
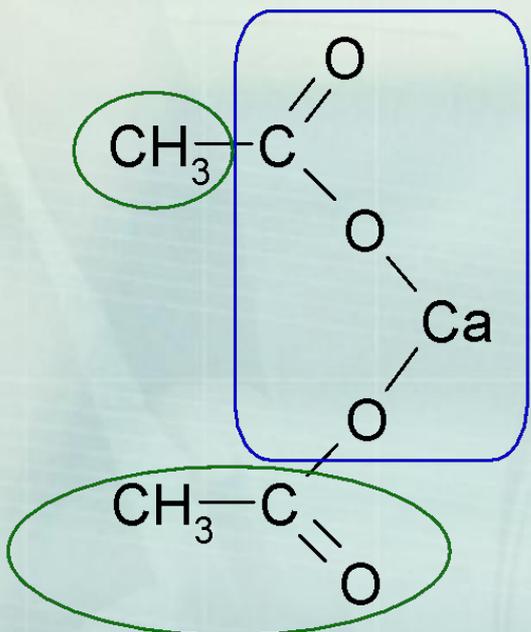
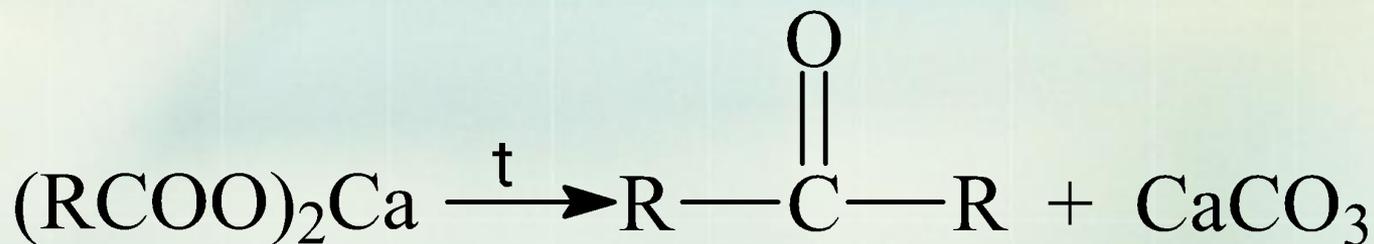
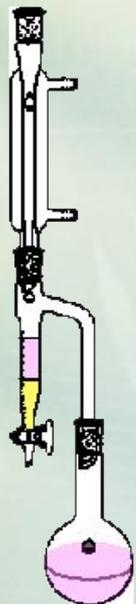
- Формальдегид (метаналь) является газом с резким неприятным запахом.
- Резкий запах ацетальдегида (этаналь) напоминает запах яблок.
- По мере удлинения цепи запах альдегидов всё более напоминает запах цветов и фруктов, октаналь, нонаналь и деканаль используются в парфюмерии, и их запах напоминает запах 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)



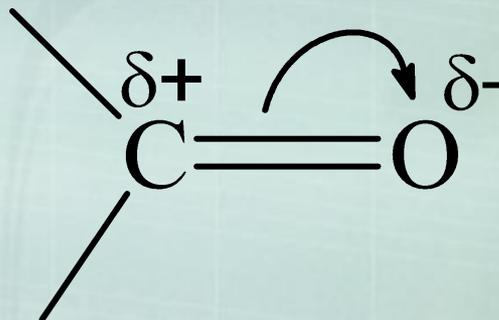
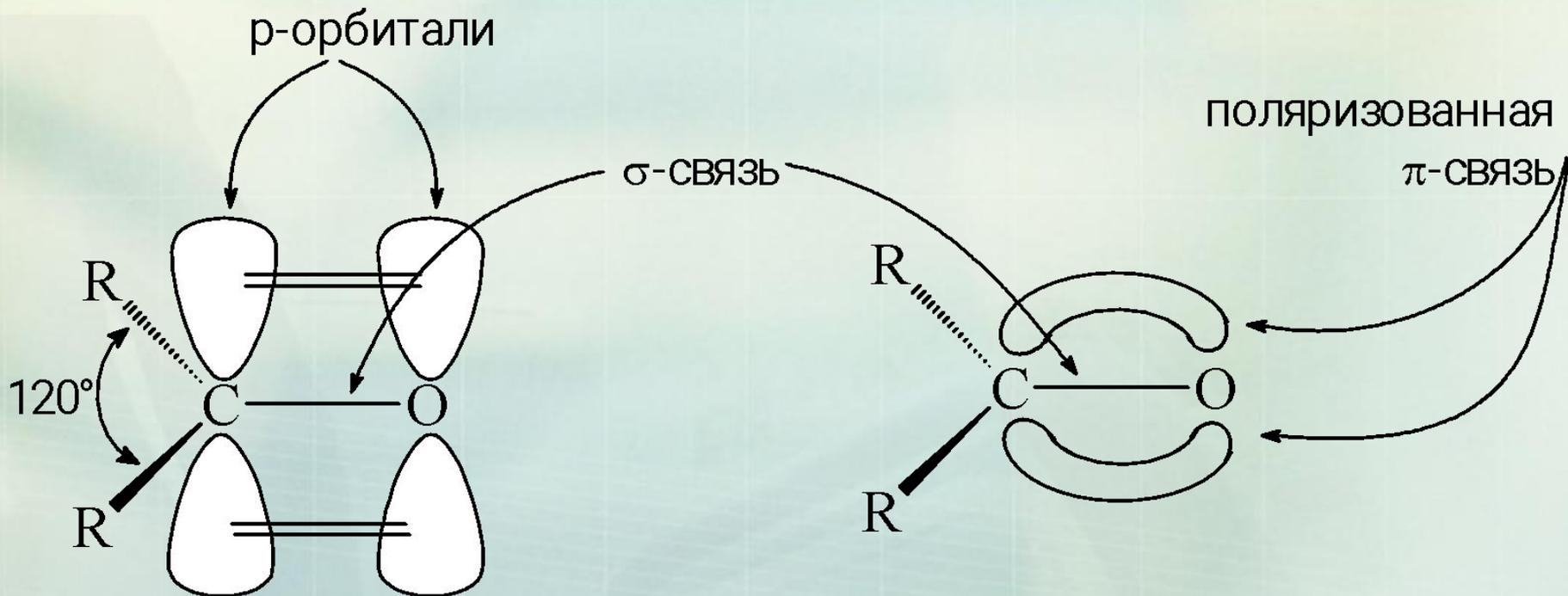
ацетат кальция

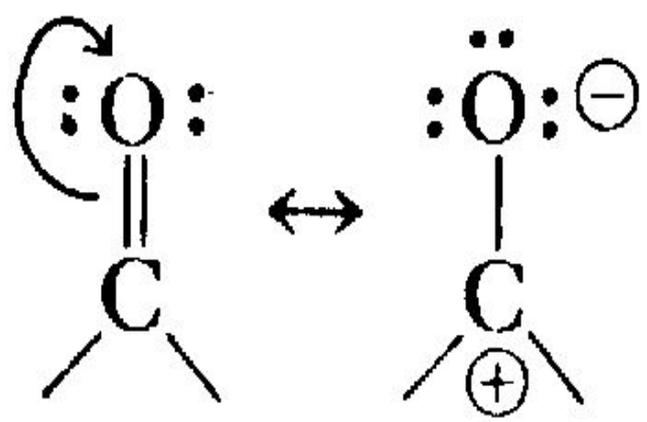
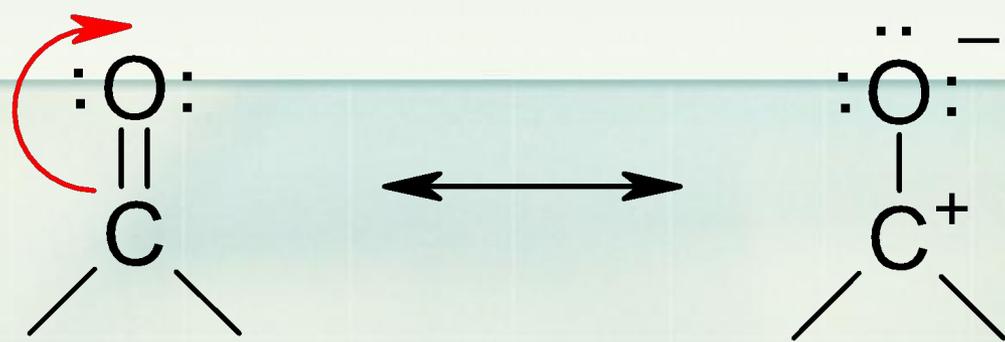
ацетон

карбонат кальция

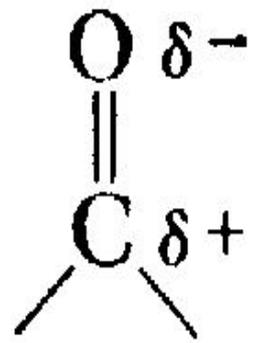
# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства





резонансный эффект



постоянная поляризация

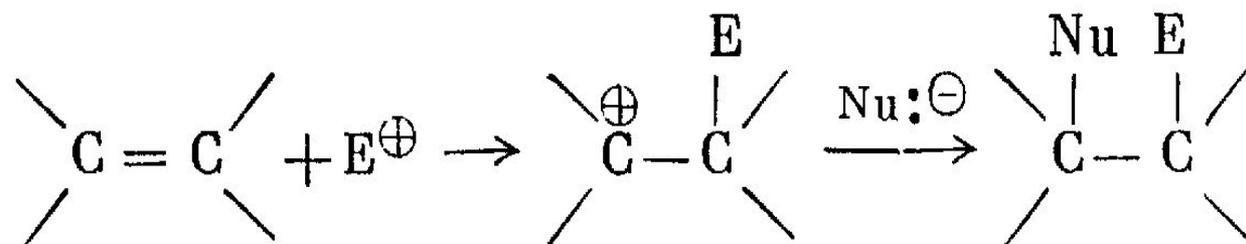
# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства

### Характеристики двойных связей C=C и C=O

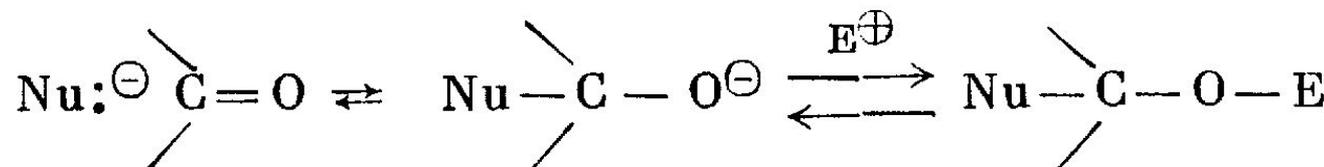
Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
C=C	620	0.134
C=O	710	0.121

Общая схема реакции:



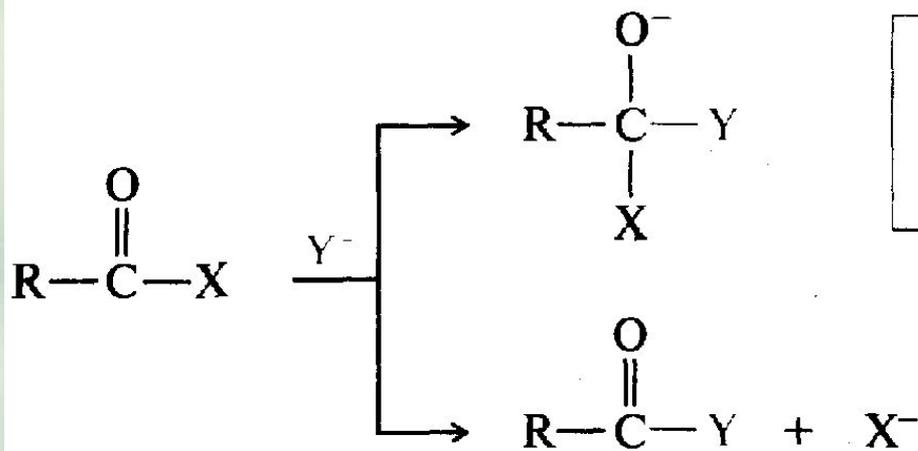
электрофильное  
присоединение

Общая схема реакции:



нуклеофильное  
присоединение

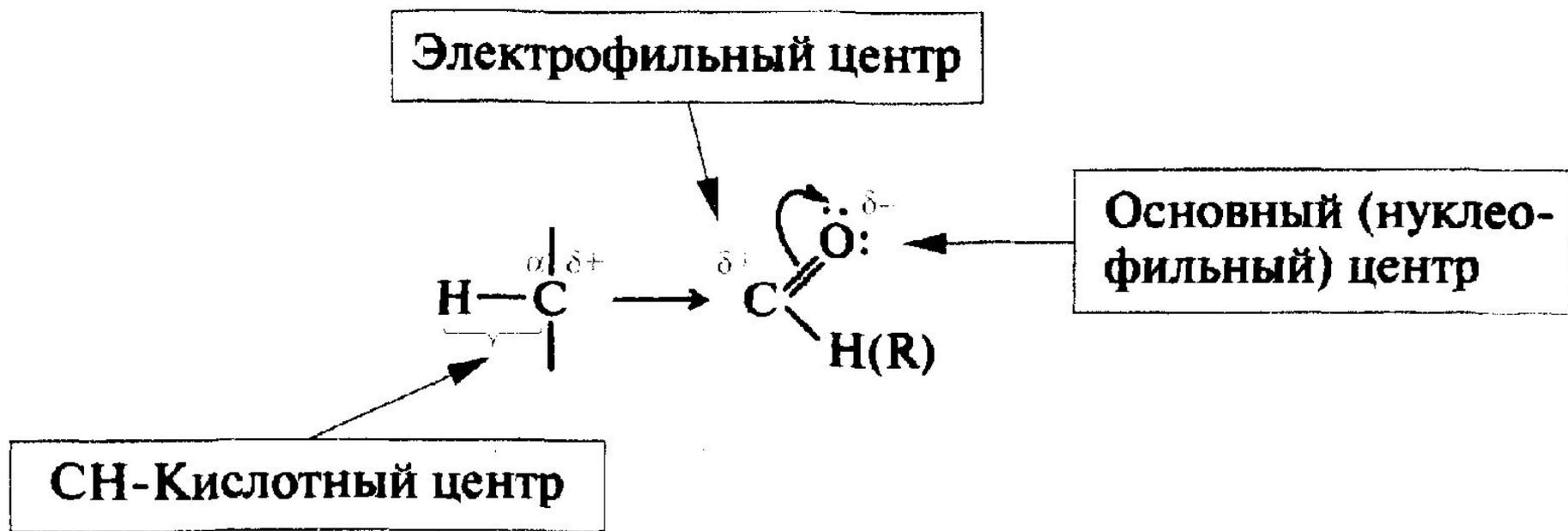
**большая обратимость**



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

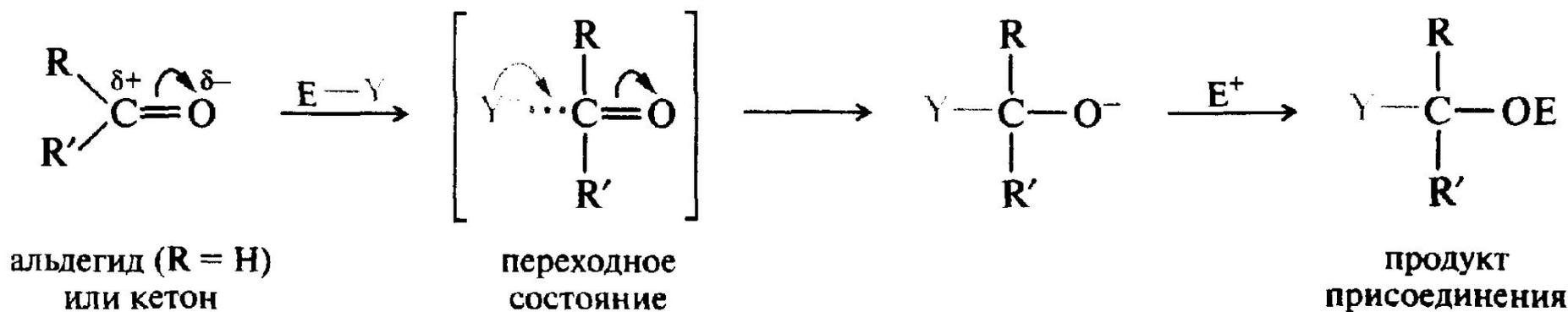
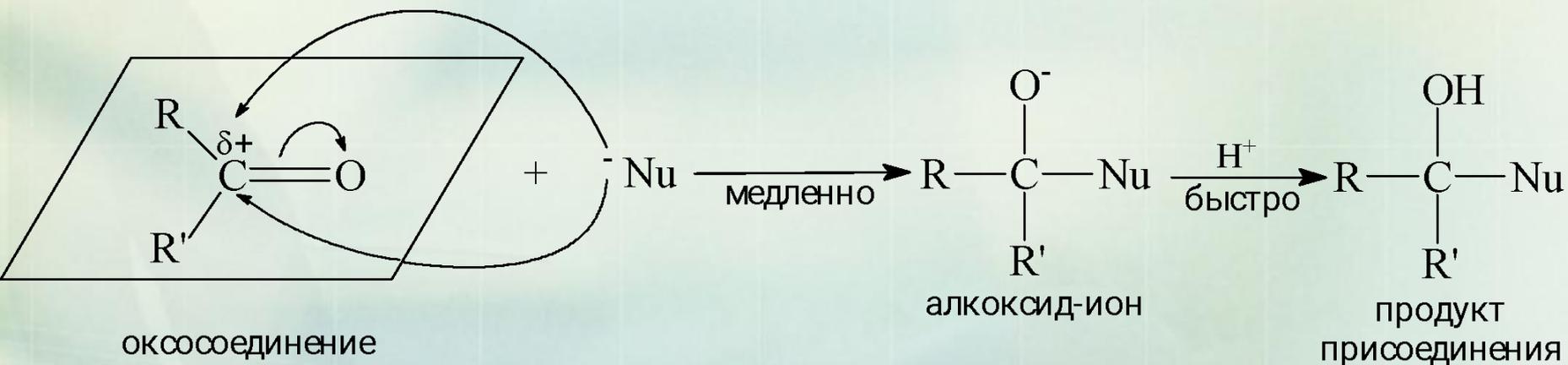
Реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ ) — характерны для карбоновых кислот и их функциональных производных

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

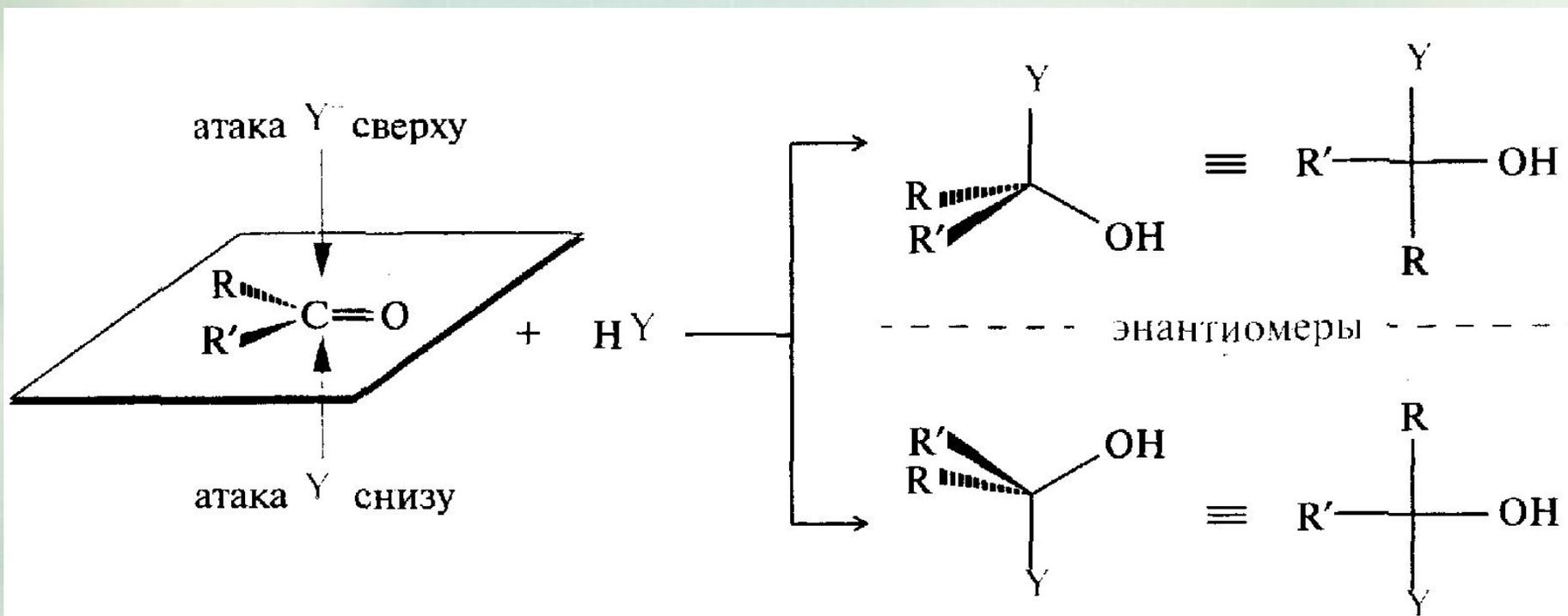


# I. Реакции нуклеофильного присоединения

## $A_N$ (от англ. addition nucleophilic)



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

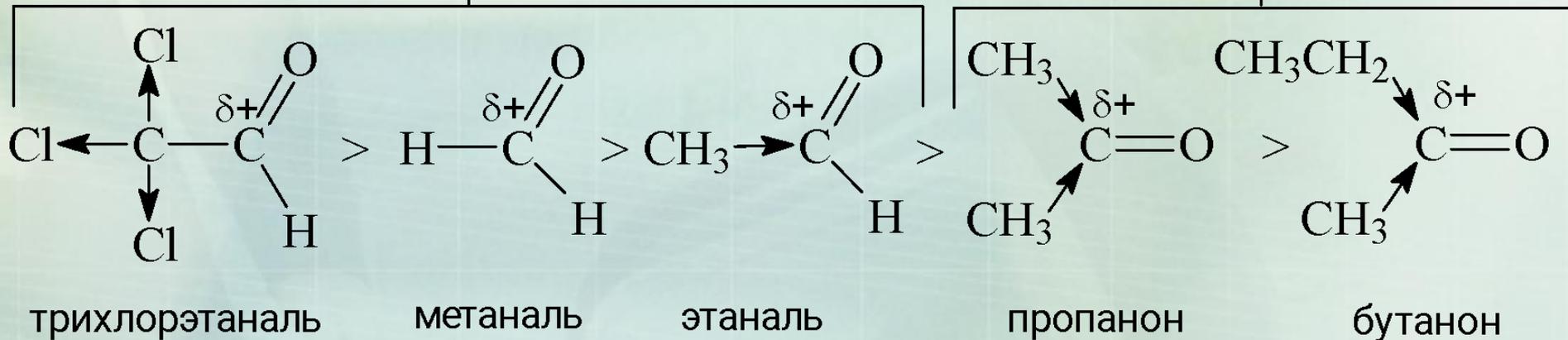


# Реакции **Ал.** Сравнение

реакционной способности *альдегидов и кетонов* ( $\delta^+$ , электронные факторы)

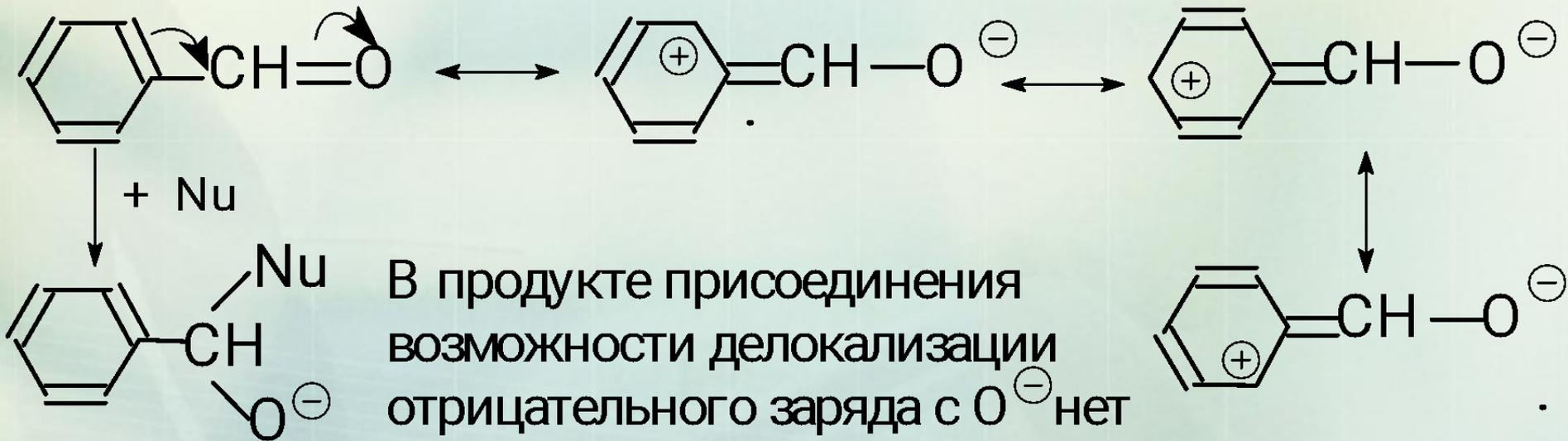
АЛЬДЕГИДЫ

КЕТОНЫ



Уменьшение реакционной способности оксосоединений

# Ароматические альдегиды

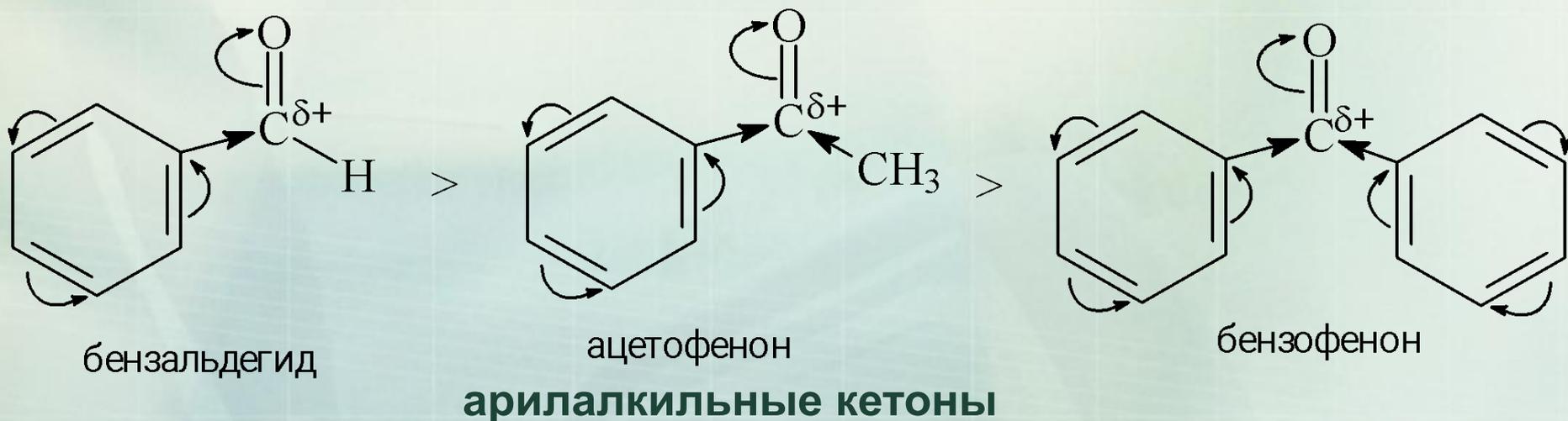


ароматические альдегиды заметно менее реакционноспособны по сравнению с алифатическими

# Реакции нуклеофильного присоединения

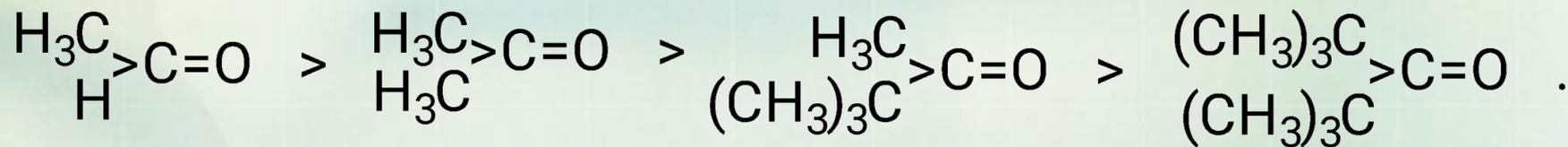
## Сравнение реакционной способности *альдегидов и кетонов*

### *электронные факторы*



Уменьшение реакционной способности оксосоединений

# Стерическое влияние заместителей ( пространственные факторы )

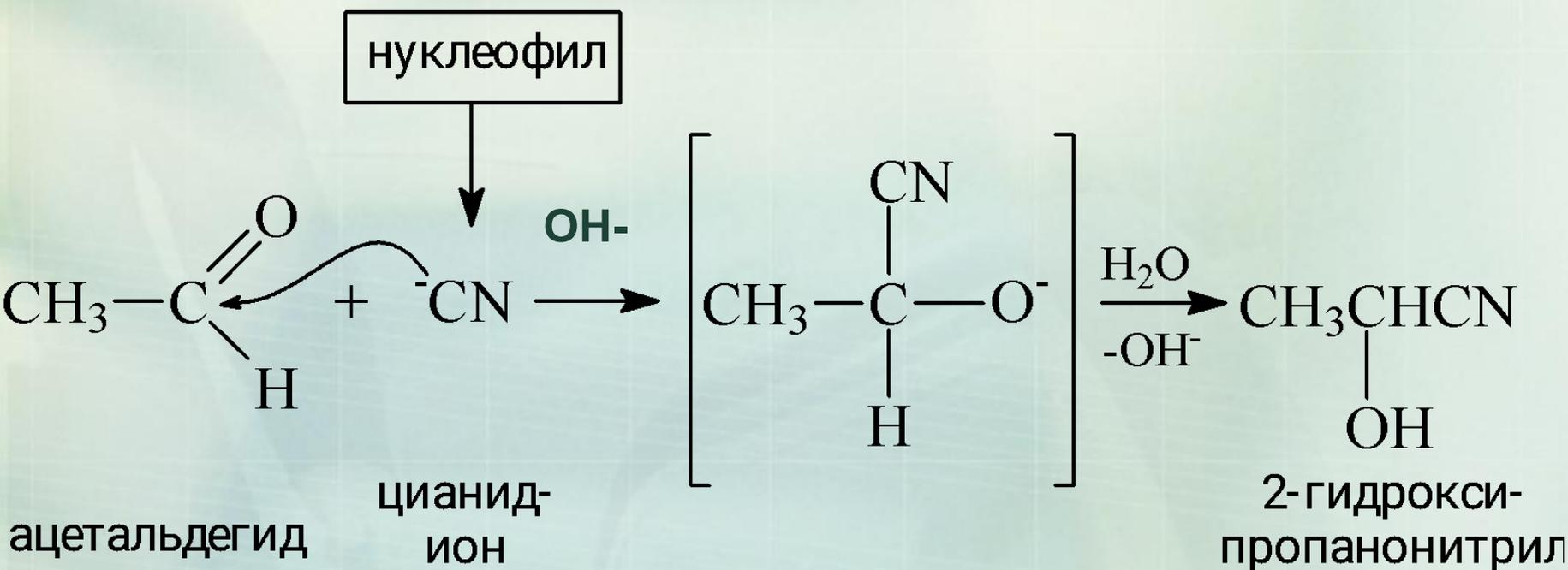


Уменьшение реакционной способности оксосоединений

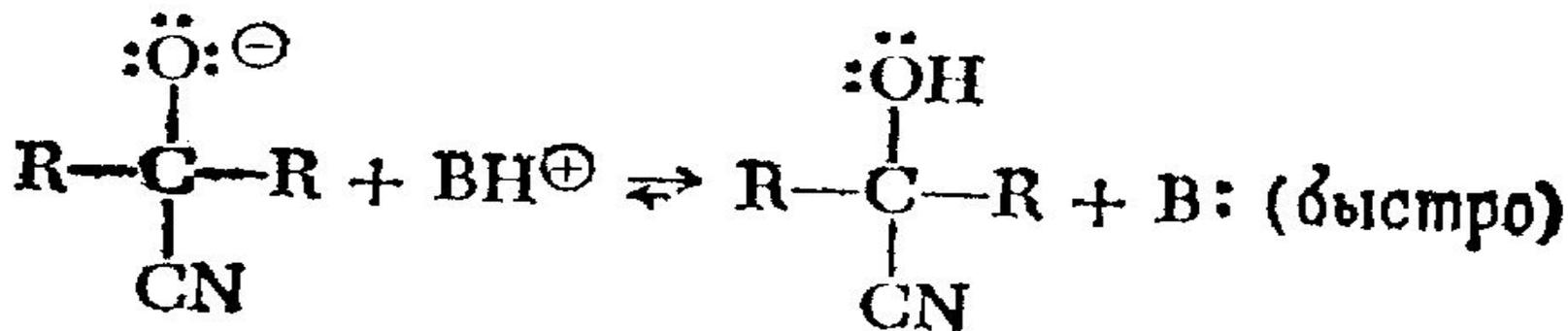
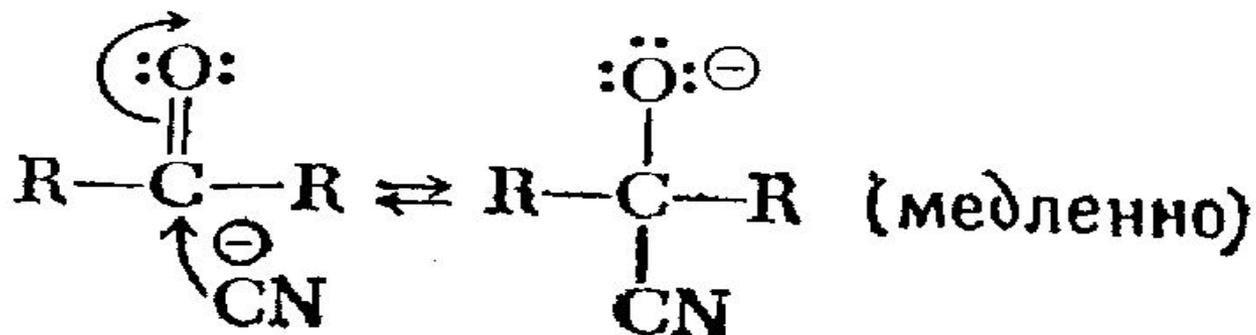
уменьшение реакционной способности кетонов по мере увеличения объёма заместителей при карбонильной группе, а также по сравнению с альдегидами

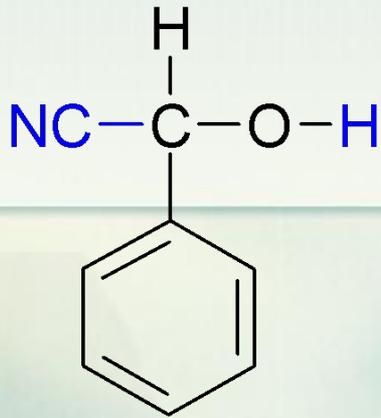
# 1. Взаимодействие с цианидами металлов

**Гидроксинитрилами** называются соединения, содержащие в молекуле гидроксильную группу и цианогруппу

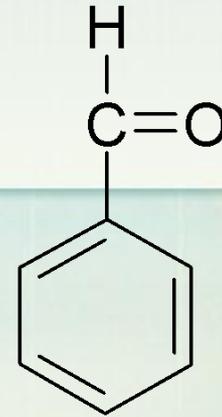


# ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНГИДРИНОВ.





фермент



+

HCN



**Многоножка**

**Apheloria corrugata**

при нападении муравьёв

выделяет пары очень ядовитой

синильной кислоты

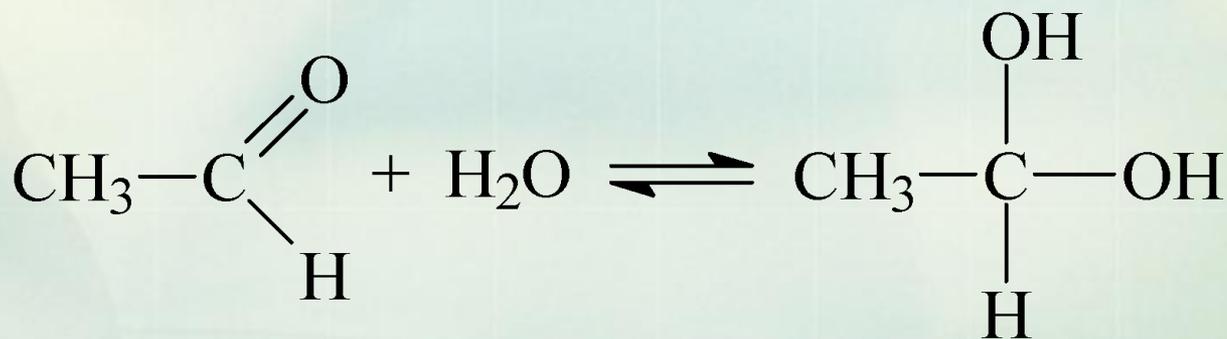
Опасность представляют растения рода

*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

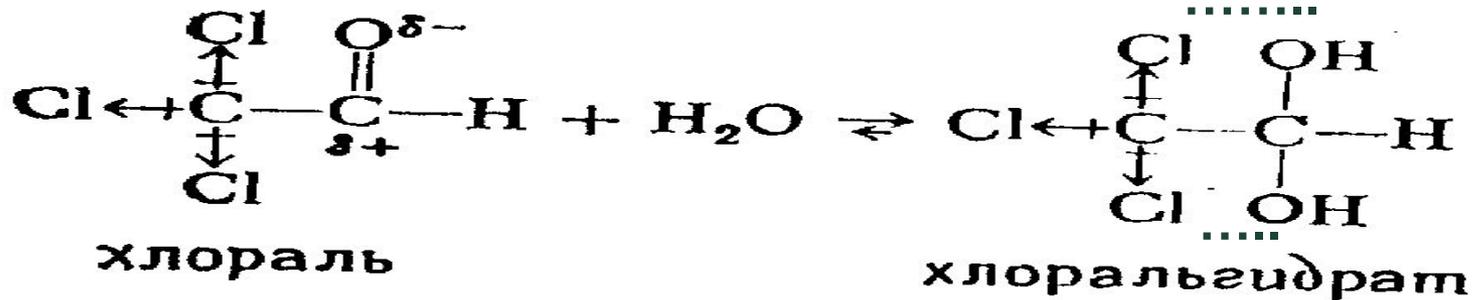


ацетальдегид

гидрат  
ацетальдегида

**Гем-диол**

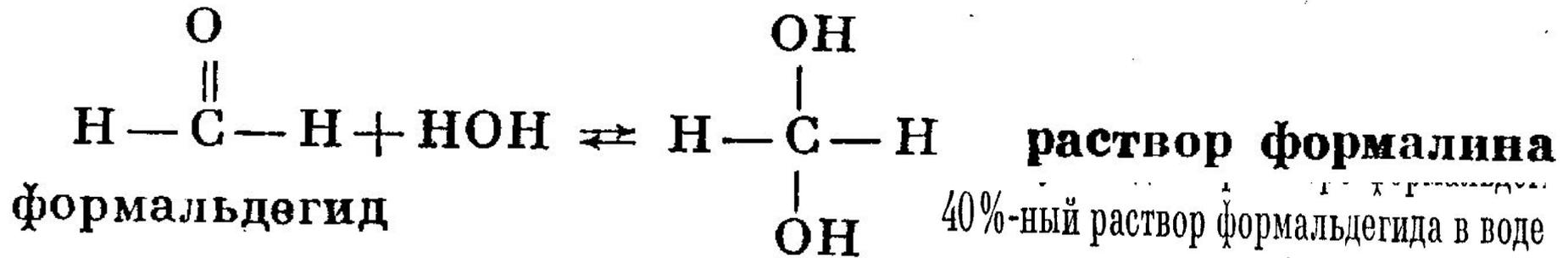
**Гем-диолы, как правило, неустойчивы и, отщепляя воду, превращаются в соответствующие карбонильные соединения – альдегиды и кетоны.**



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



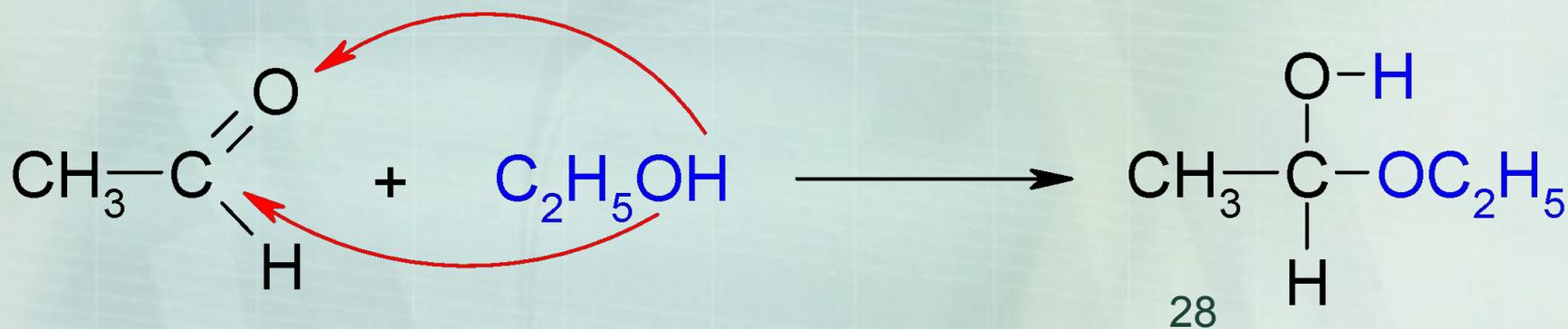
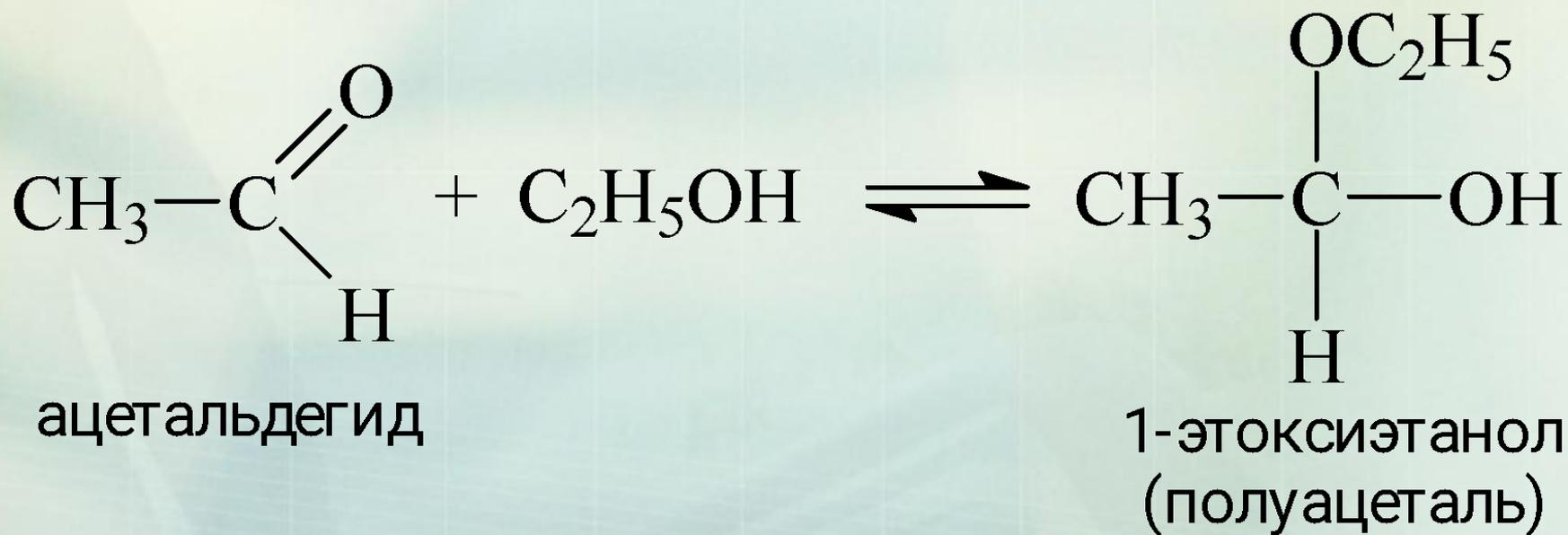
# Формалин



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

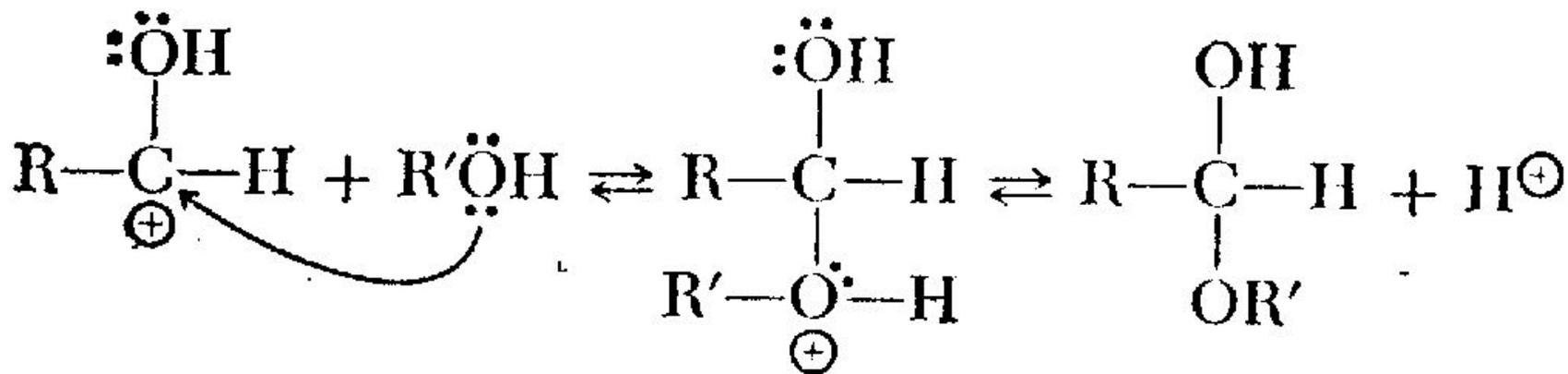
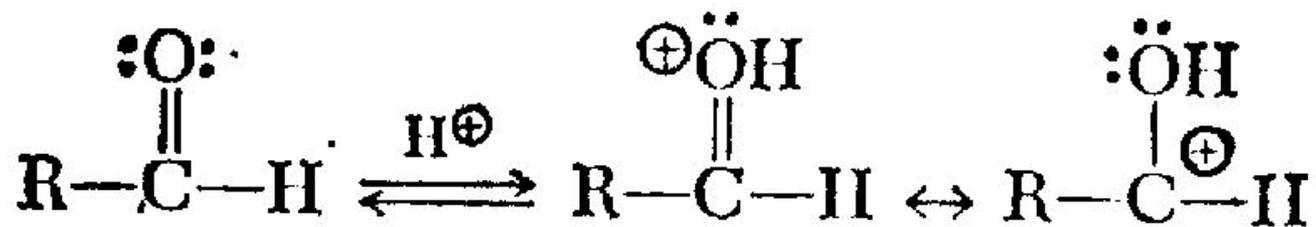


### 3. Взаимодействие со спиртами

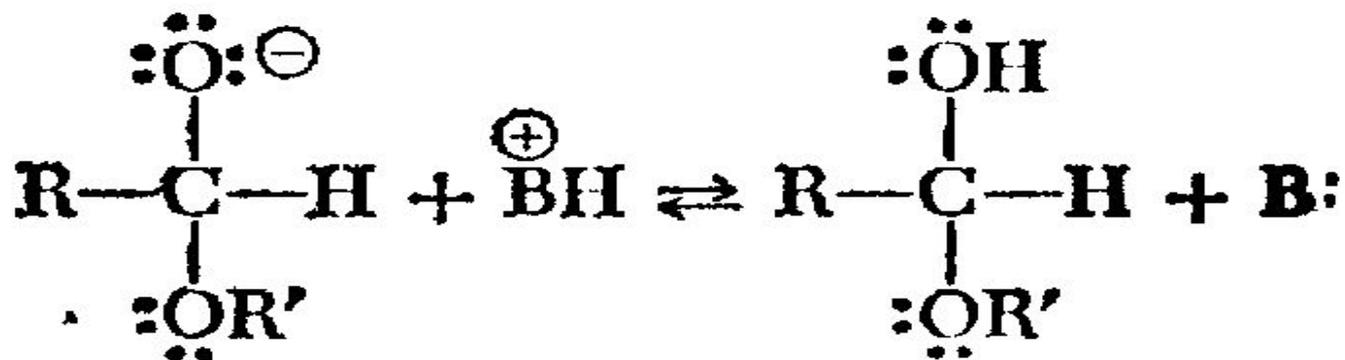
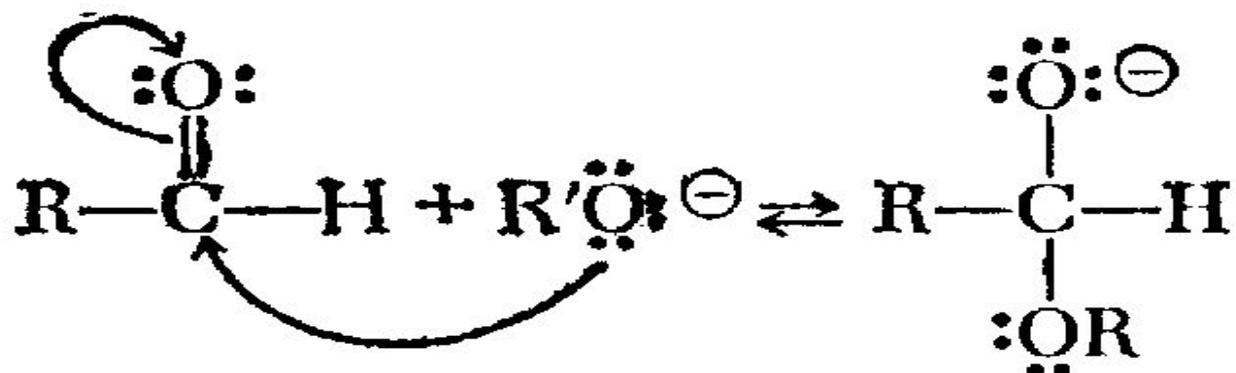


# Образование полуацеталей

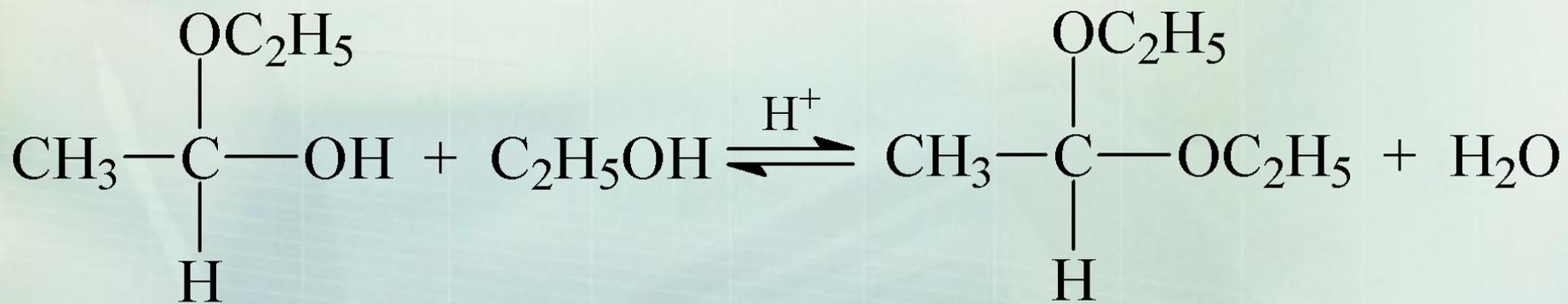
*Кислотный катализ:*



# Основной катализ:

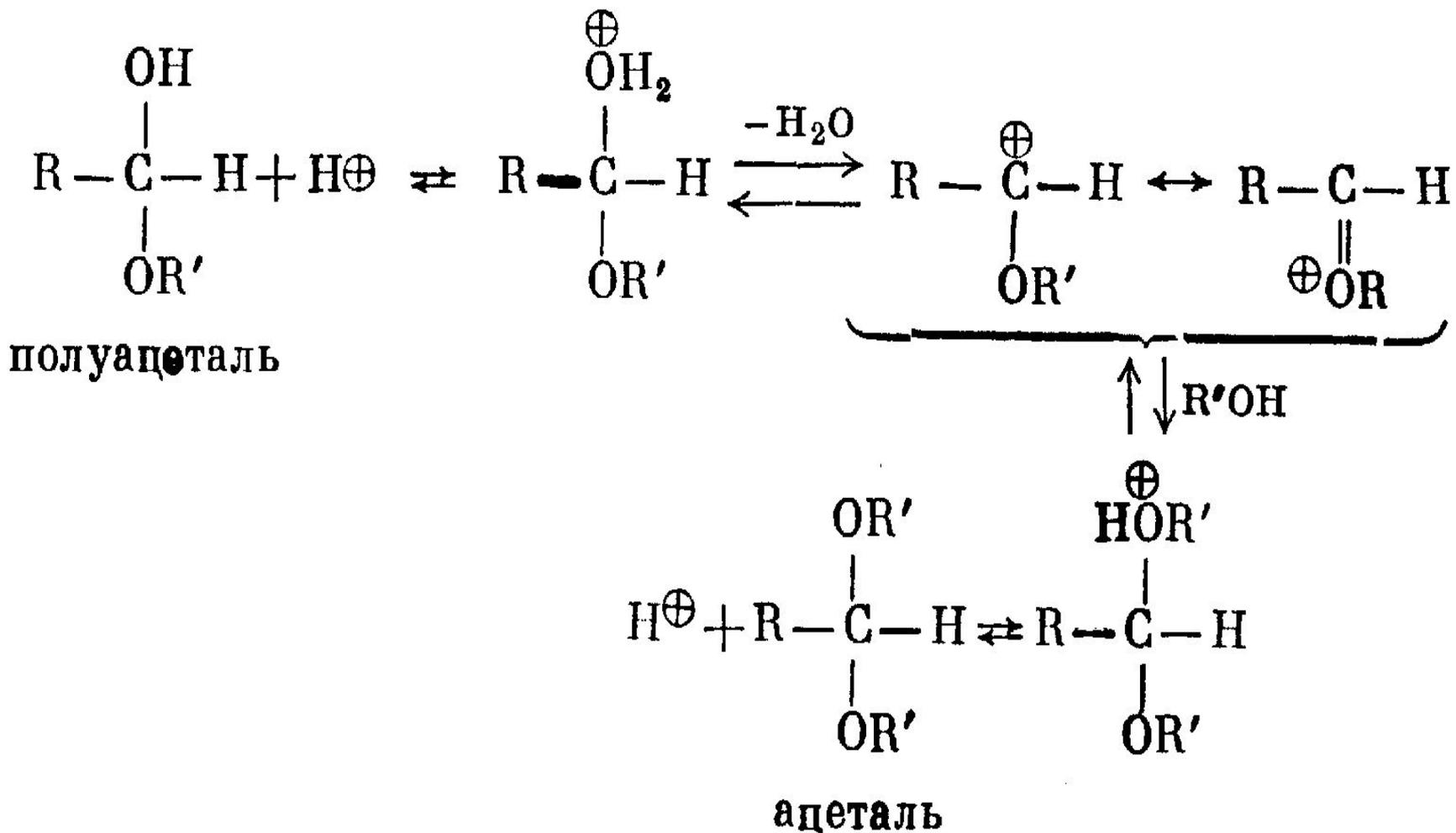


# Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора

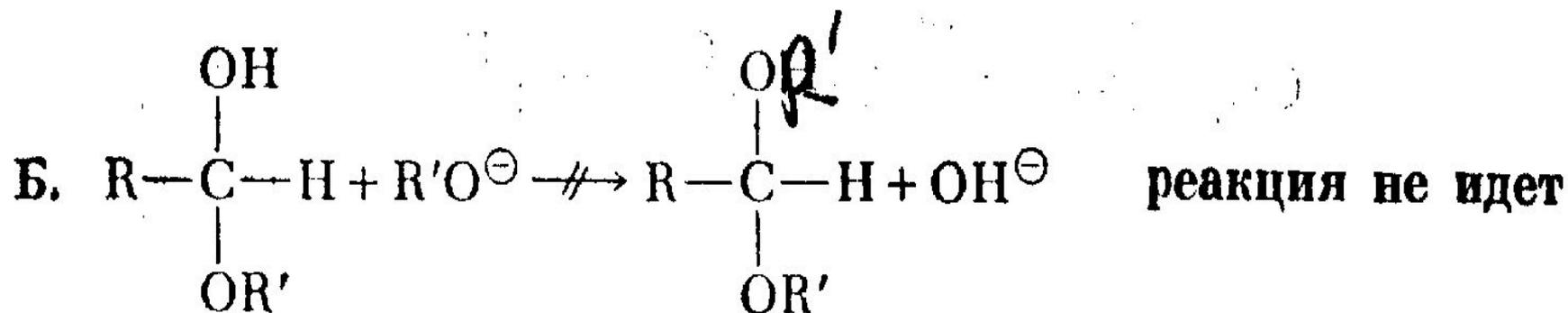
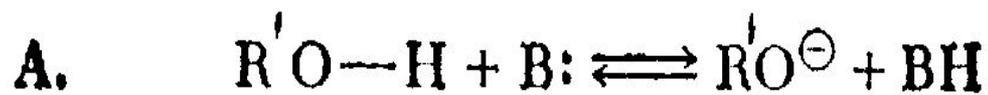


1,1-диэтоксиэтан  
(ацеталь)

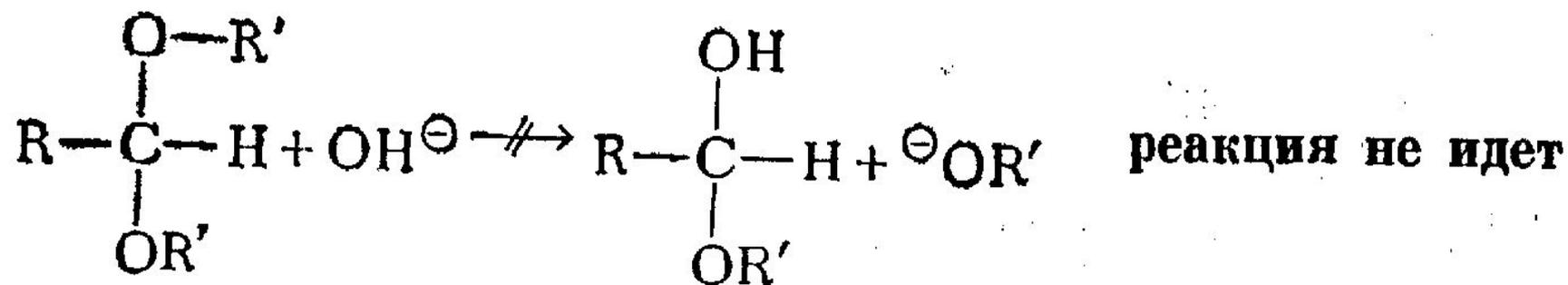
# Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора



Образование ацетала не катализируется основанием.

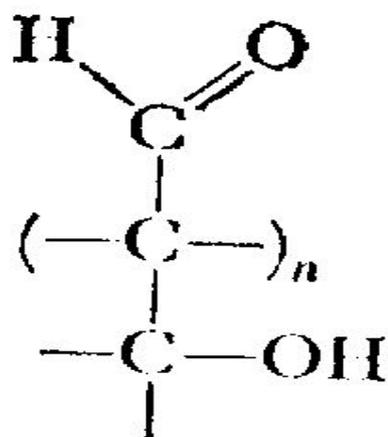


# Ацетали устойчивы к щелочному гидролизу.



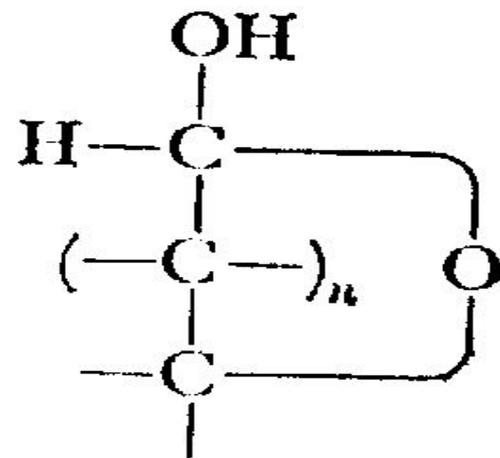
**В присутствии воды в кислой среде и полуацетали, и ацетали претерпевают обратное расщепление; в основной среде они устойчивы**

# Внутримолекулярное образование полуацетала



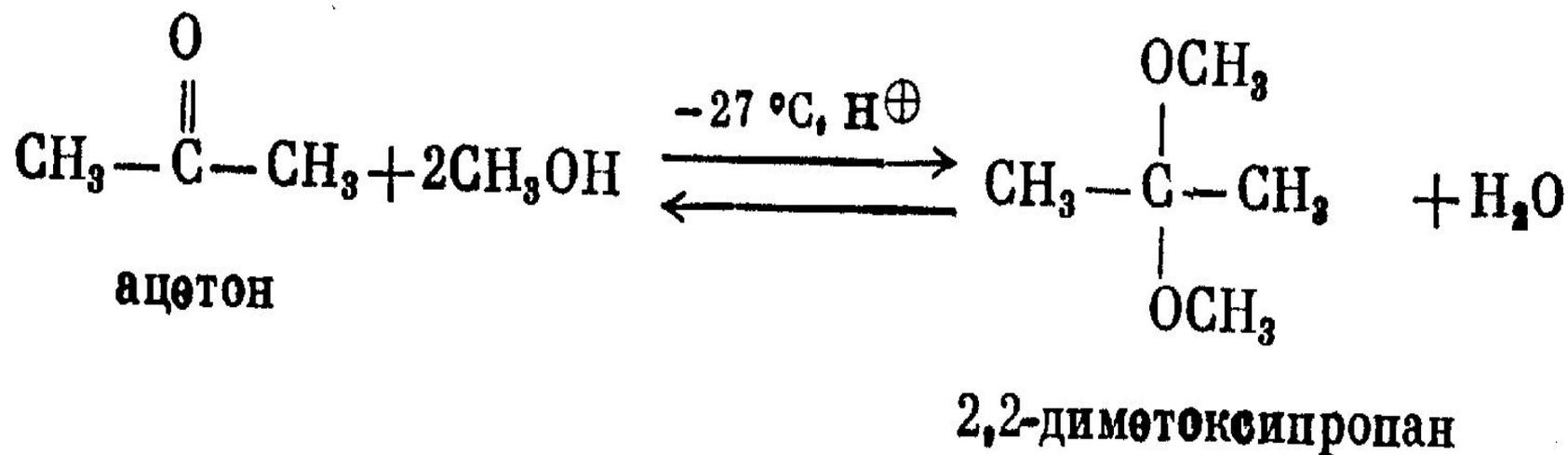
$$n = 2, 3$$

ациклический  
оксальдегид



циклический  
полуацеталь

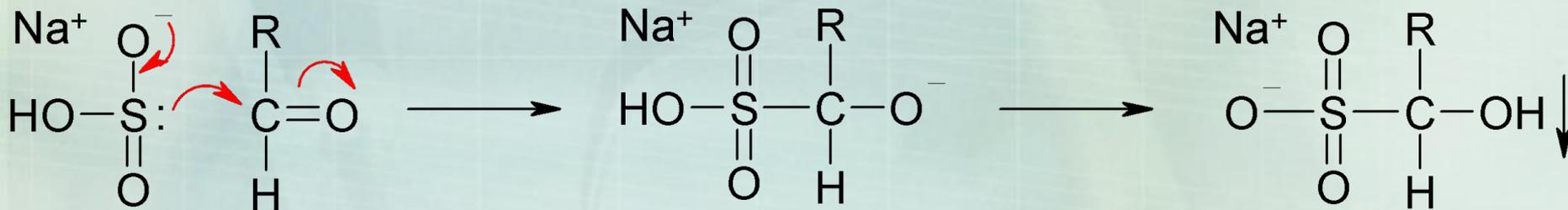
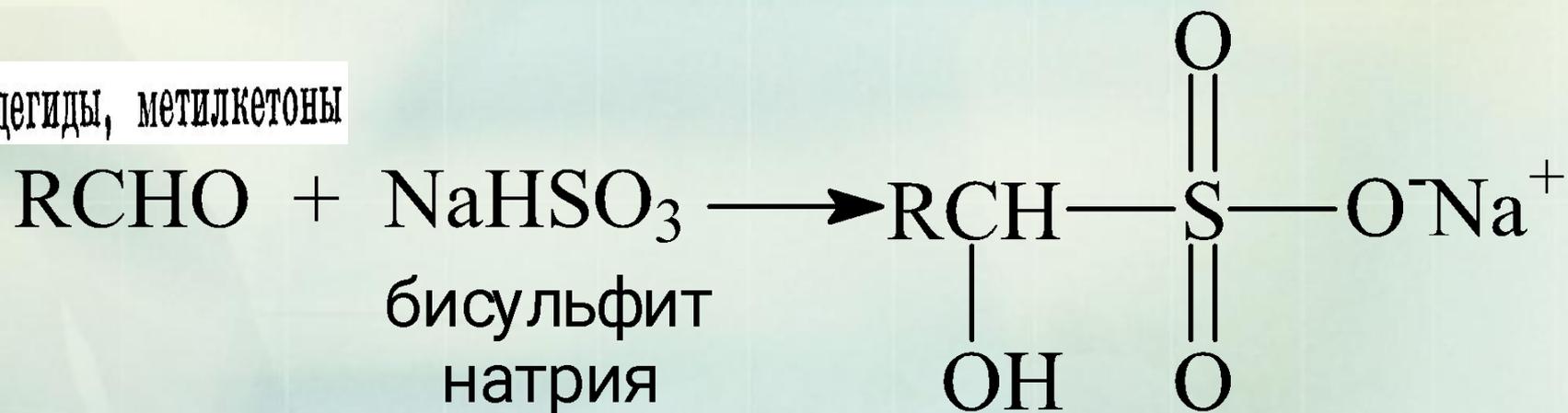
# Кетали



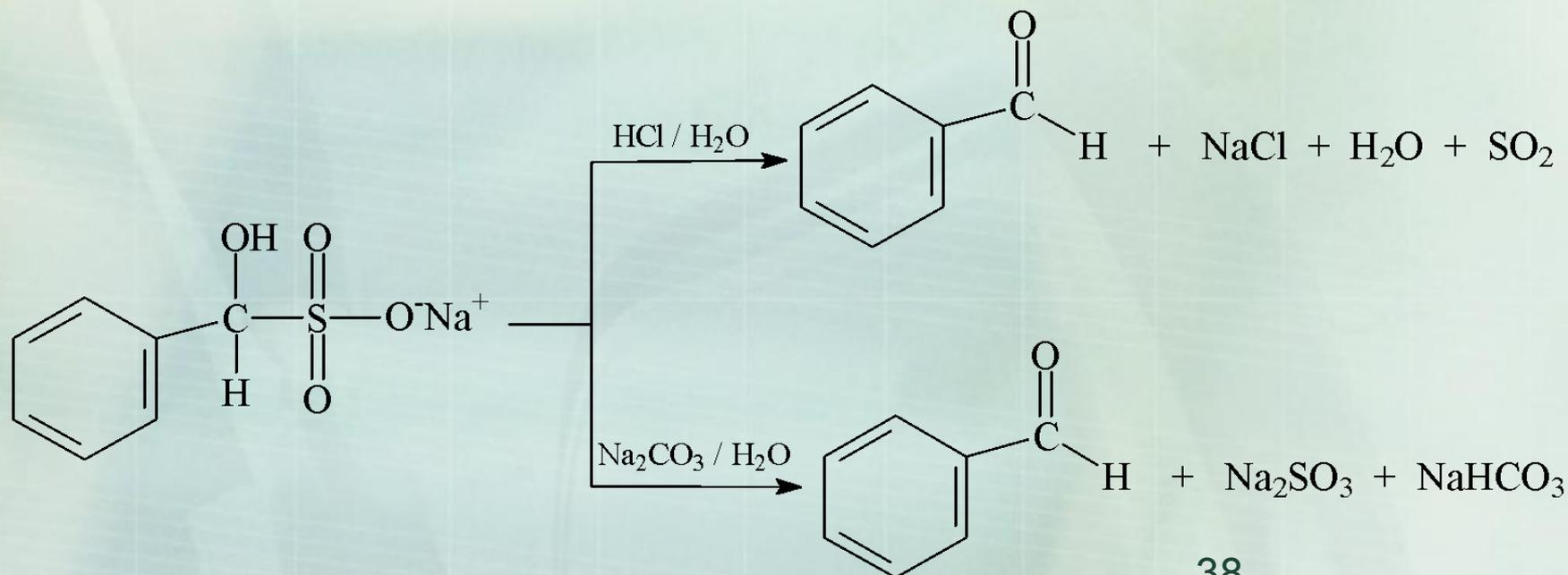
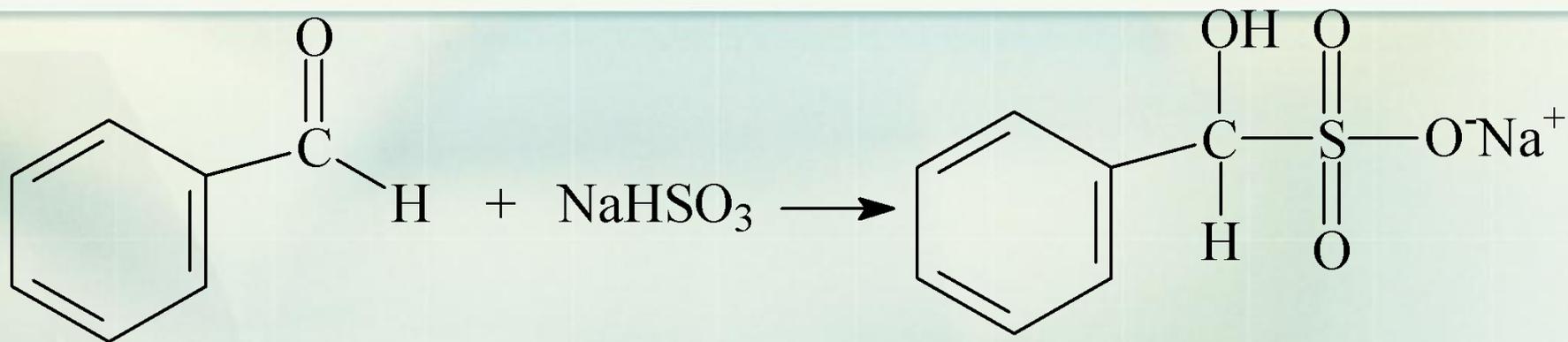
Этот кеталь применяют для удаления воды, образующейся в других реакциях, и для химического высушивания соединений.

## 4. Присоединение бисульфита

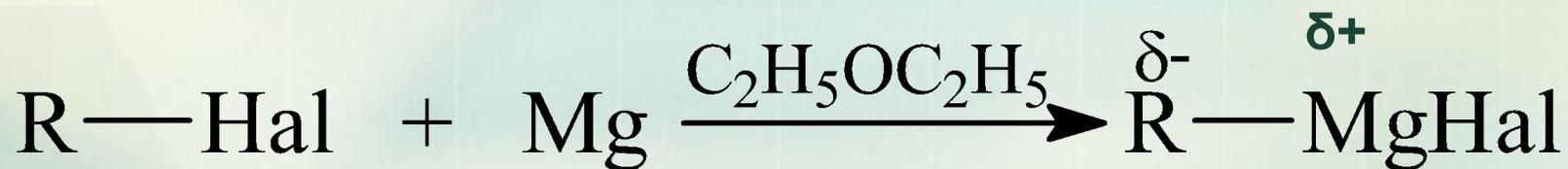
Альдегиды, метилкетоны



# Присоединение бисульфита



## 5. Реакции с магниорганическими соединениями



реактив Гриньяра



### *Реакция Гриньяра*

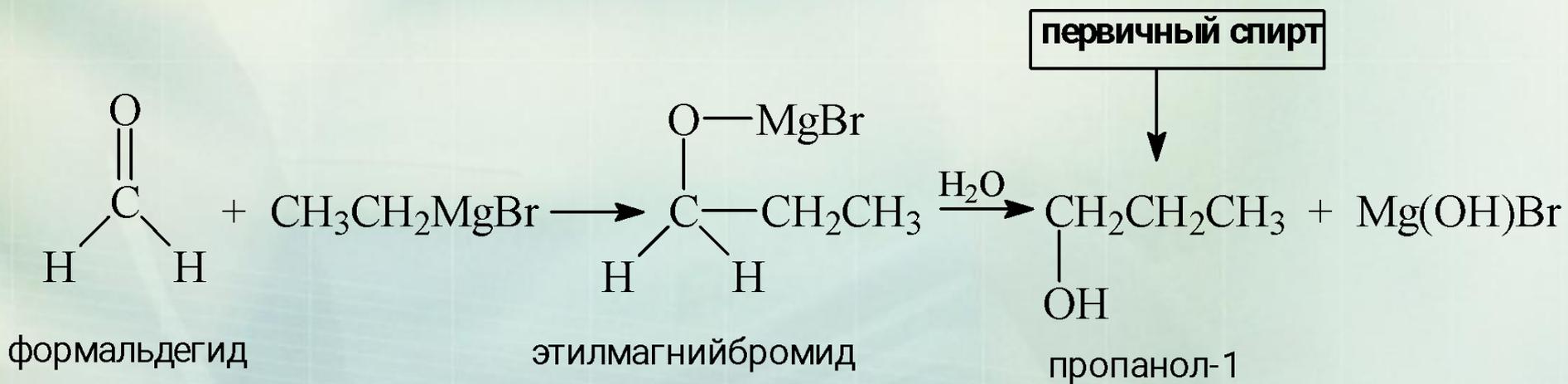
**Гриньяр Франсуа Огюст Виктор**  
(6.V.1871–13.XII.1935)  
(Франция)

**Нобелевская премия по химии, 1912 г.**

# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства

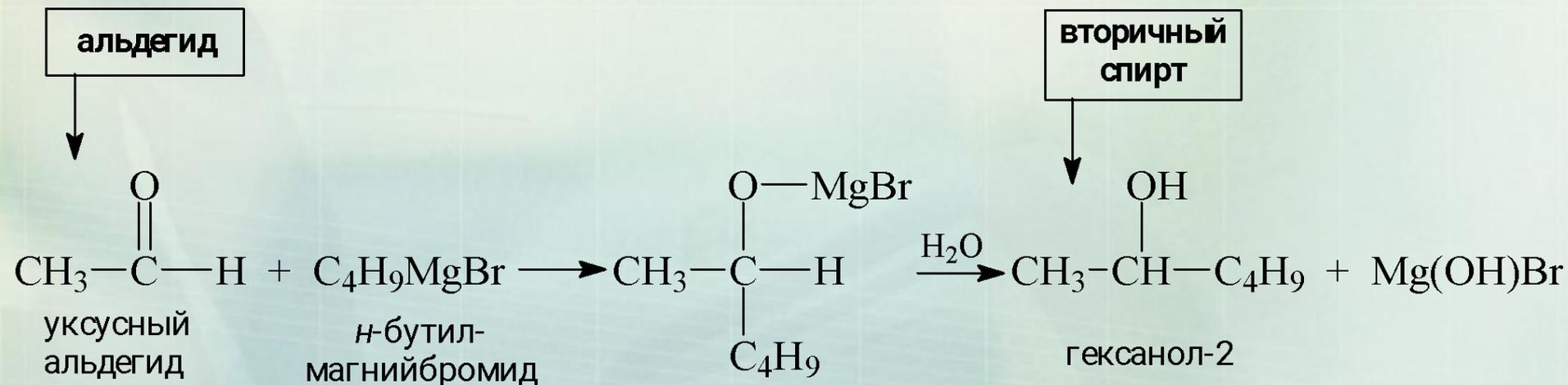
### Реакции с магниорганическими соединениями



# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства

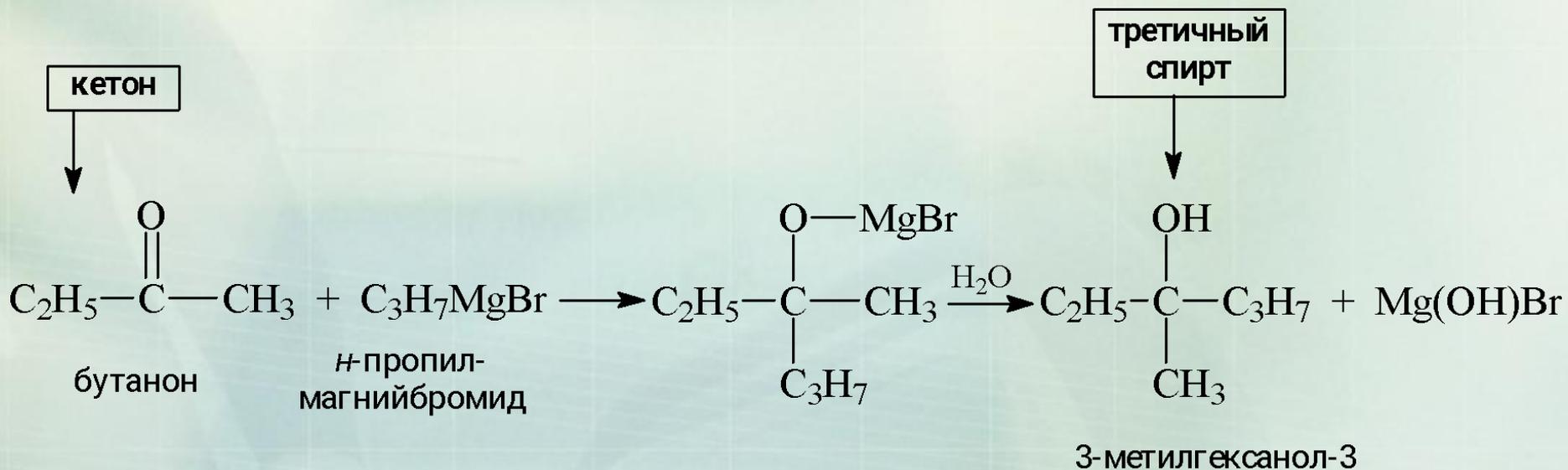
### Реакции с магниорганическими соединениями



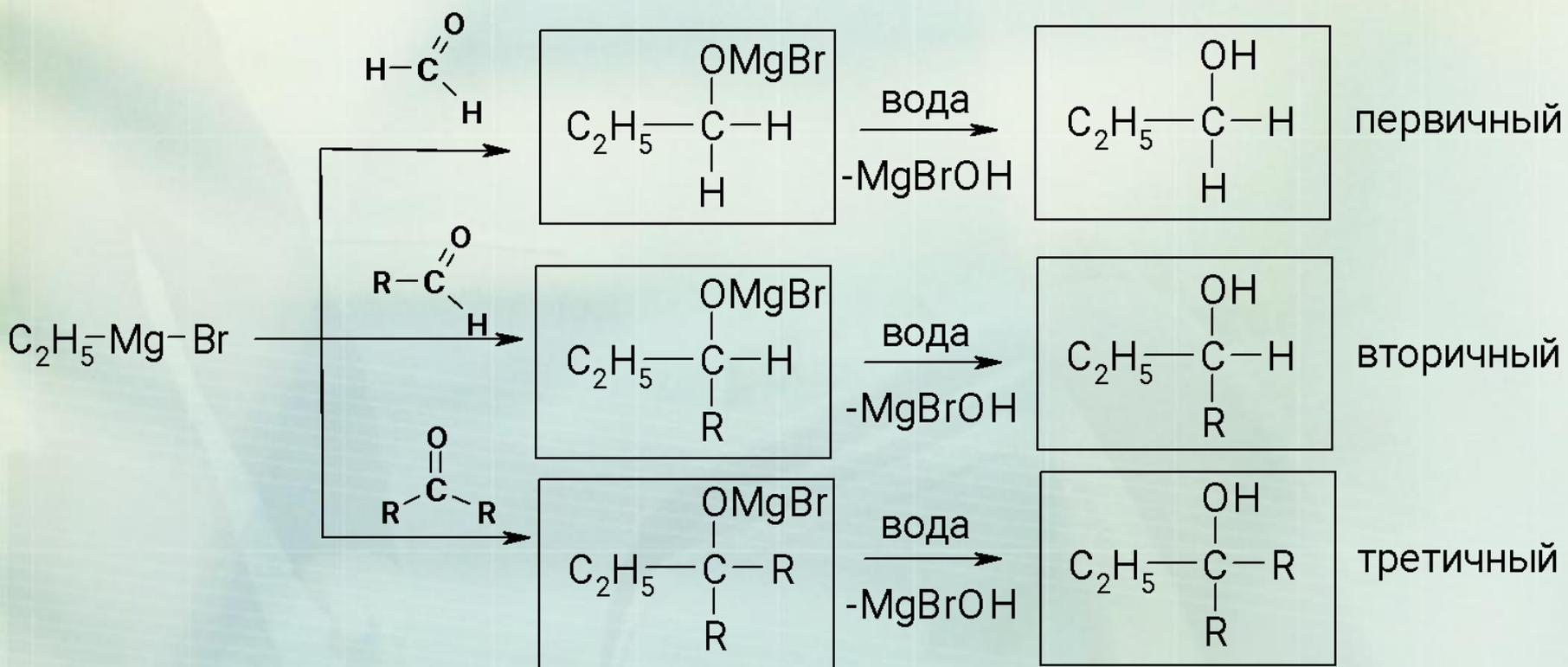
# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства

### Реакции с магниорганическими соединениями

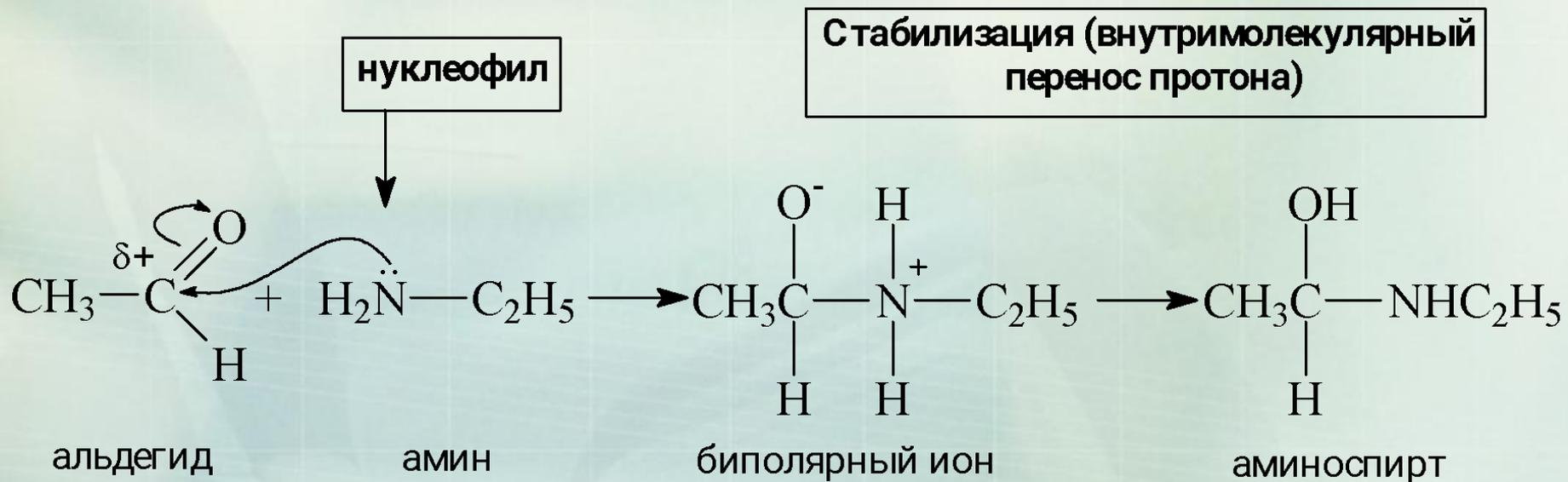


# ■ Присоединение металлоорганических соединений



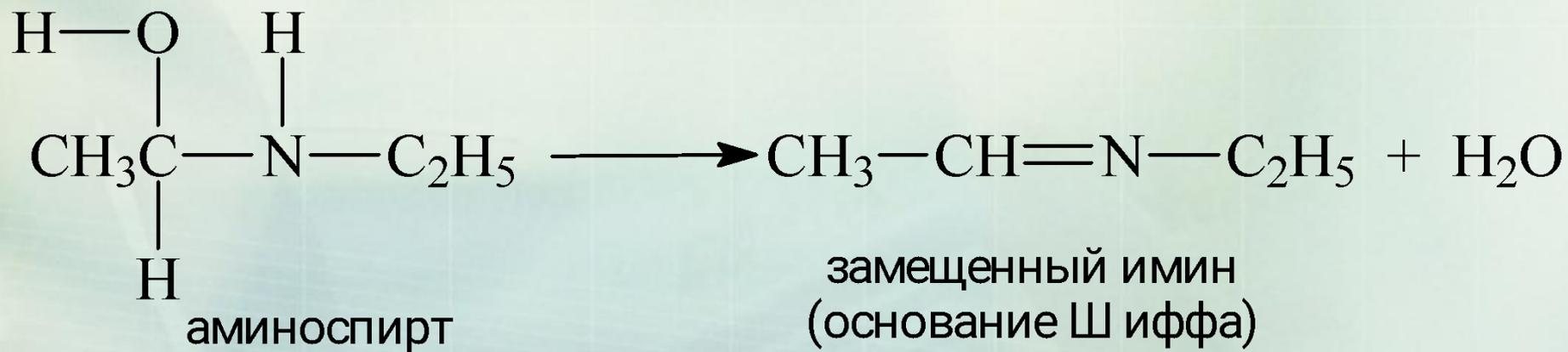
# РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ—ОТЩЕПЛЕНИЯ

## 6. Взаимодействие с аминами

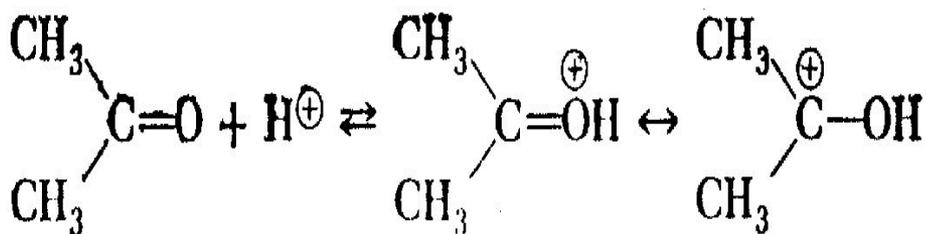


### 1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ $\text{AN}$

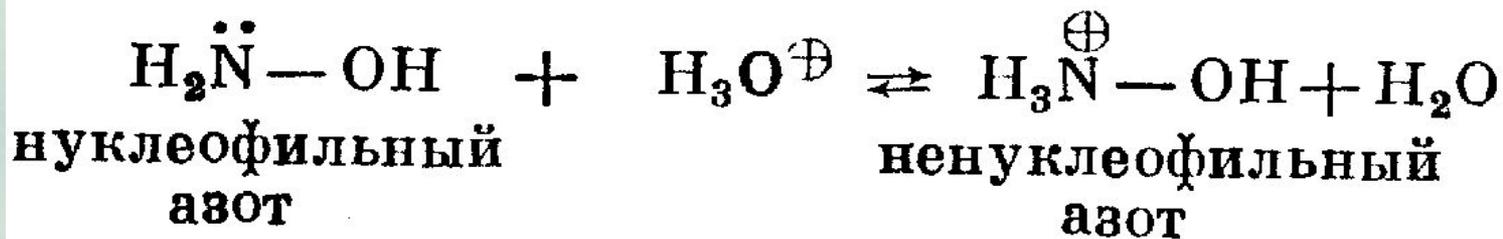
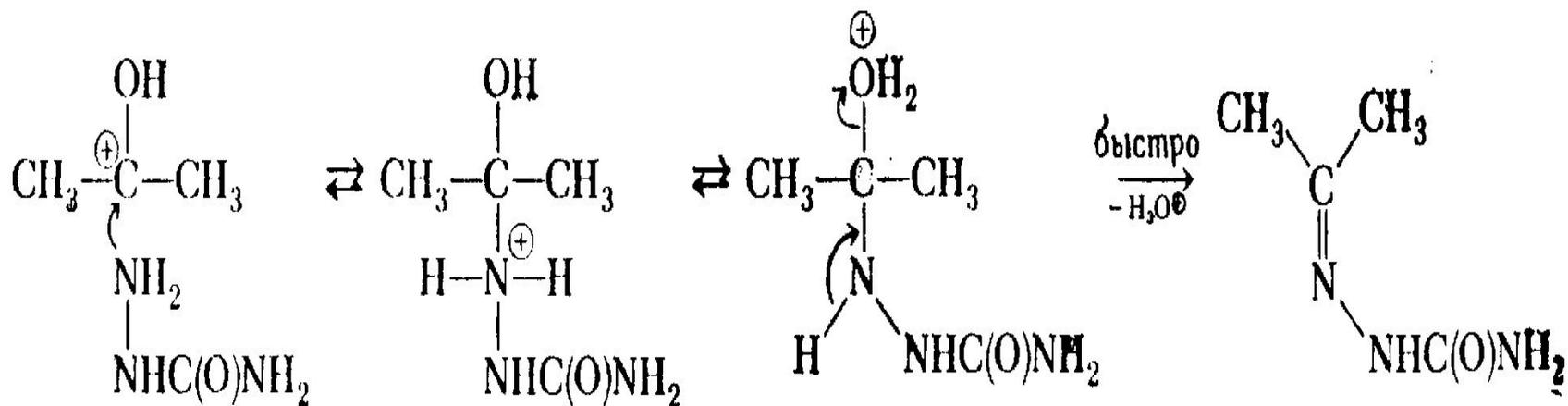
## Взаимодействие с аминами



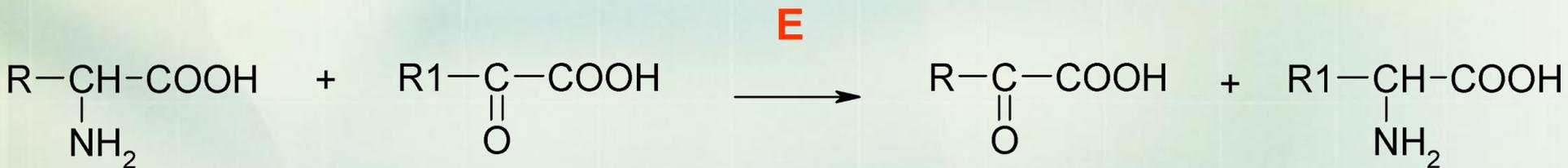
### 2. 1,2 – ОТЩЕПЛЕНИЕ, E



кислый катализ

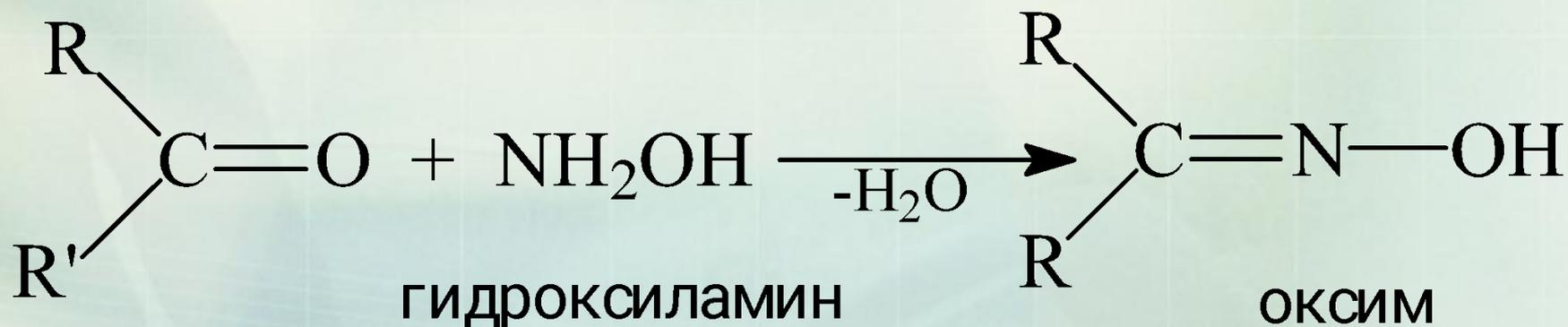


# Присоединение аммиака и аминов. Биологическое значение.



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

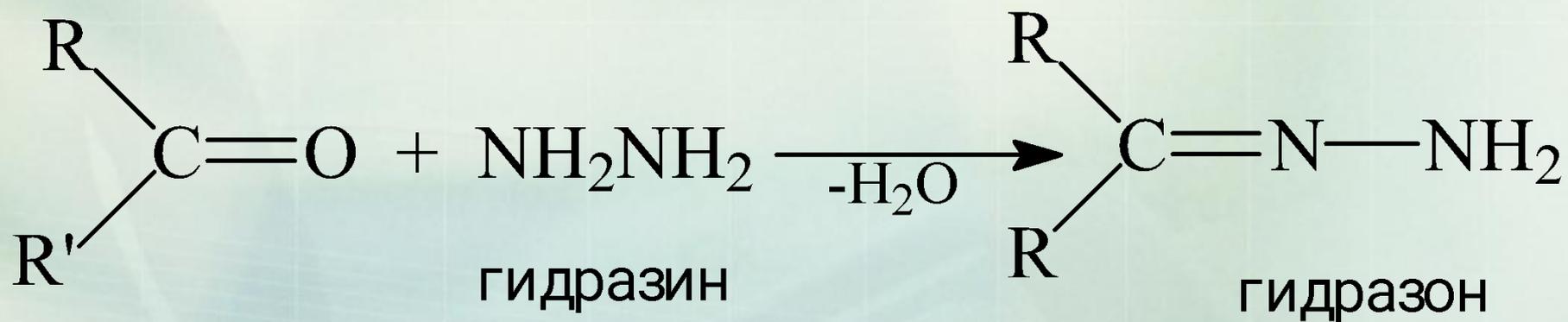
## Взаимодействие с аминами



Альдегид     $\text{R}' = \text{H}$

Кетон         $\text{R}' \neq \text{H}$

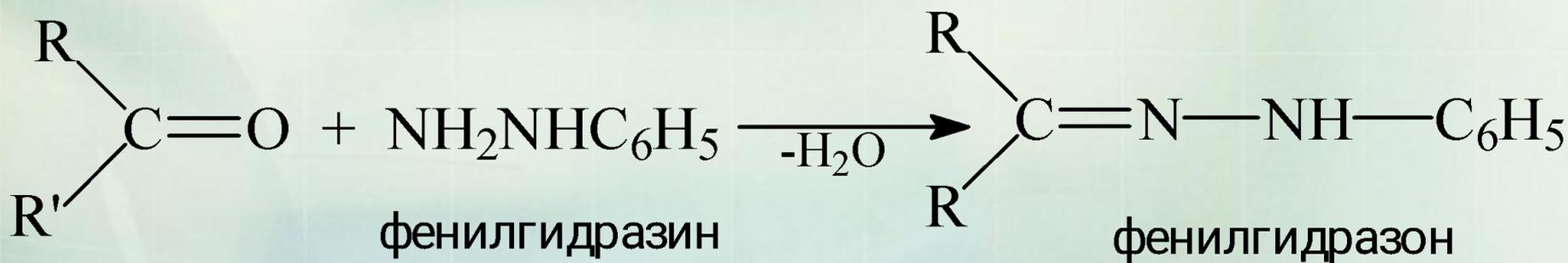
# Взаимодействие с аминами



Альдегид     $\text{R}' = \text{H}$

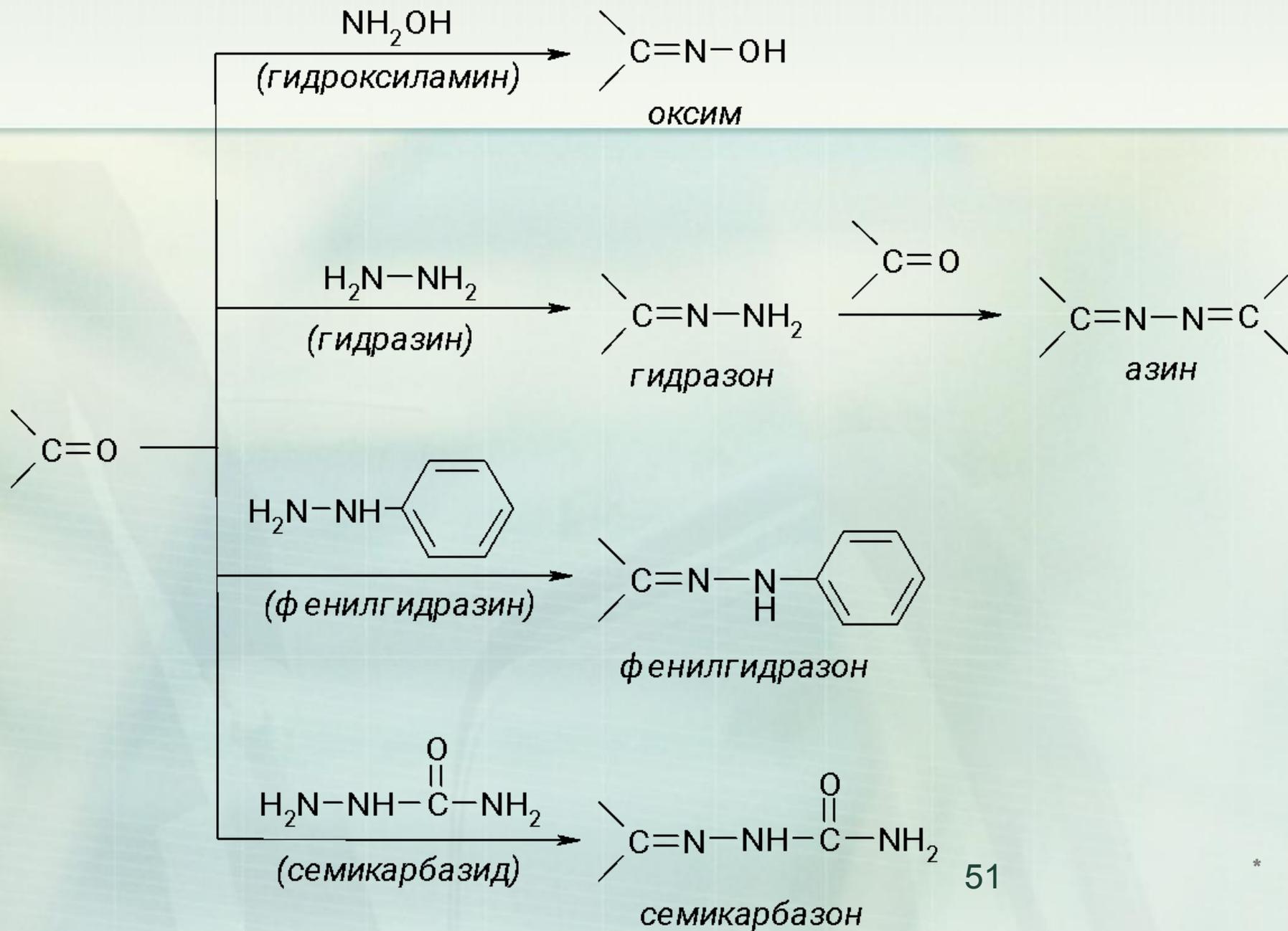
Кетон         $\text{R}' \neq \text{H}$

# Взаимодействие с аминами

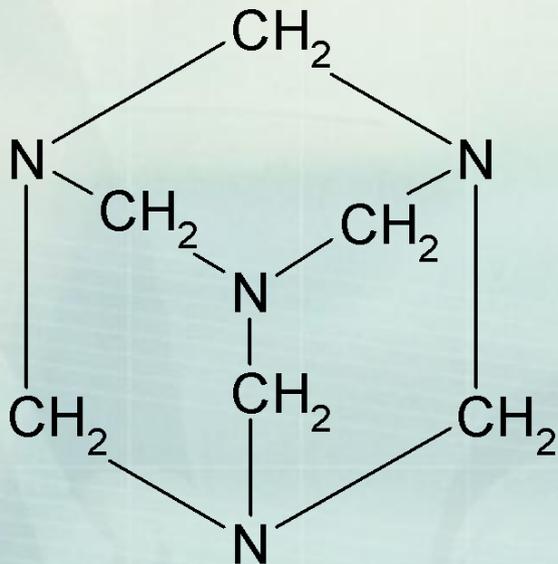


Альдегид       $\text{R}' = \text{H}$

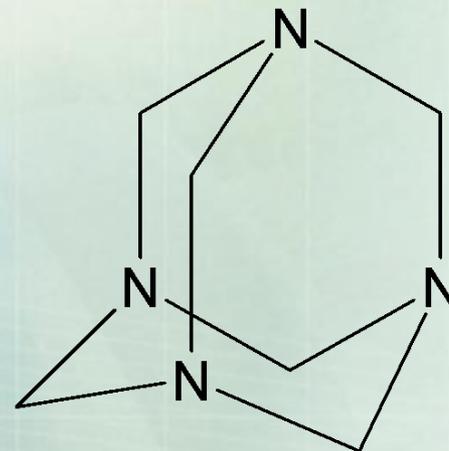
Кетон           $\text{R}' \neq \text{H}$



- 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)

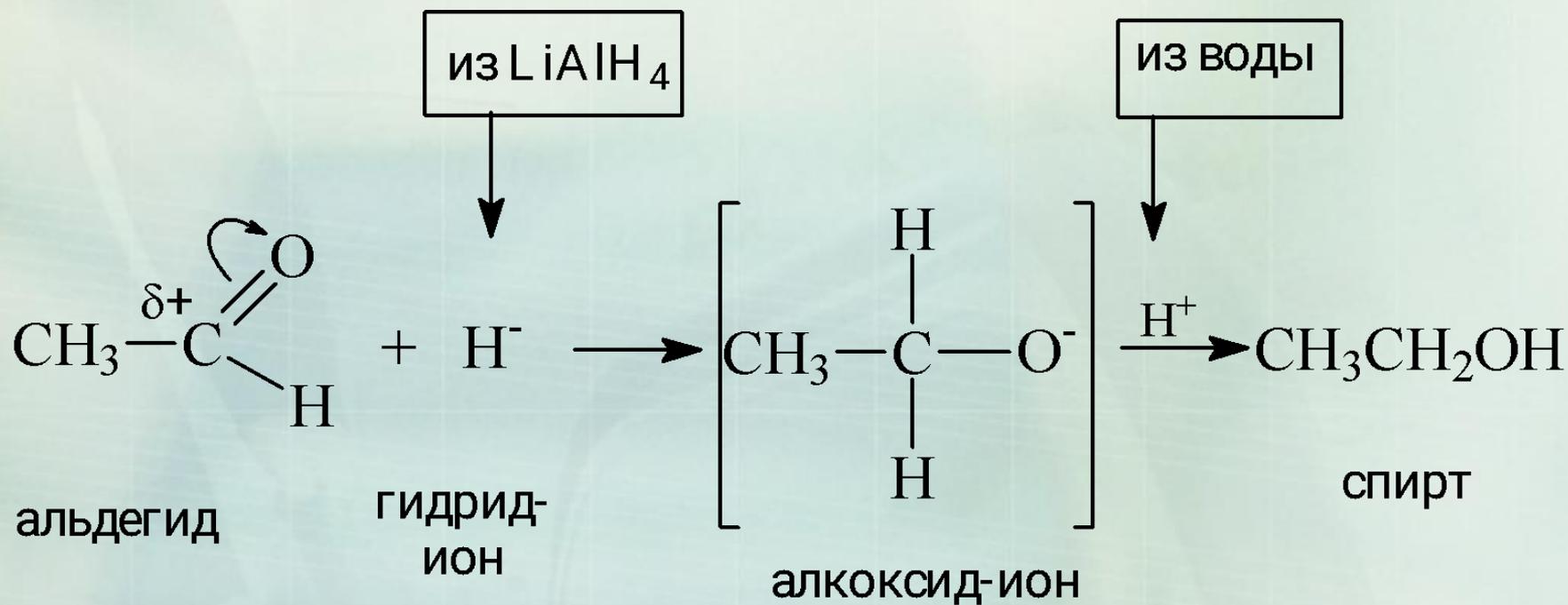


- **б) восстановление натрием в спирте**

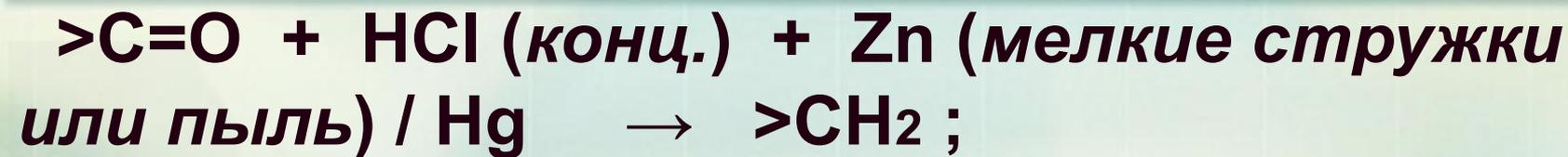


# Восстановление оксосоединений

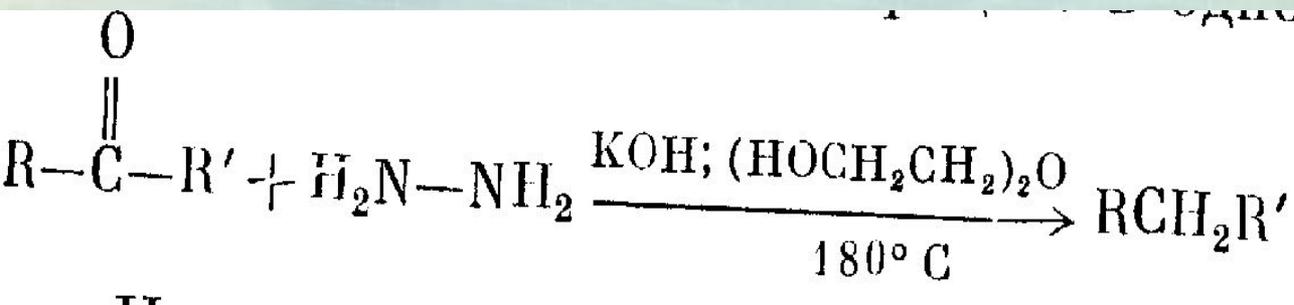
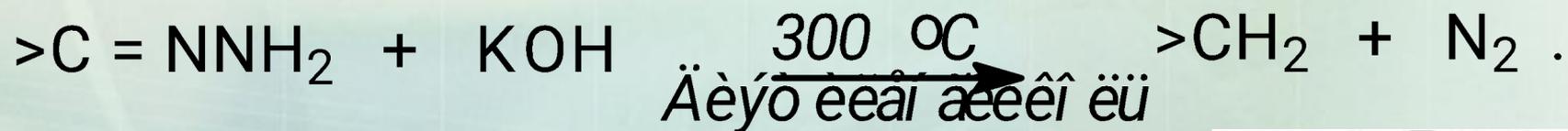
в) восстановление комплексными гидридами металлов;



## г) восстановление по Клемменсену



## д) восстановление по Кижнеру– Вольфу:

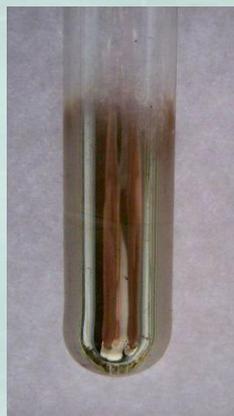


## 8. Реакции окисления

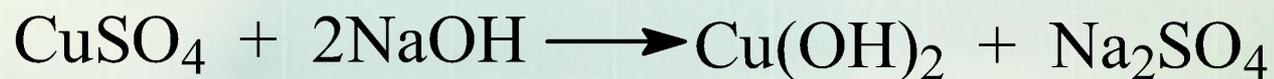
Реакция "серебряного зеркала" - это реакция восстановления серебра в аммиачном растворе оксида серебра (реактив Толленса).



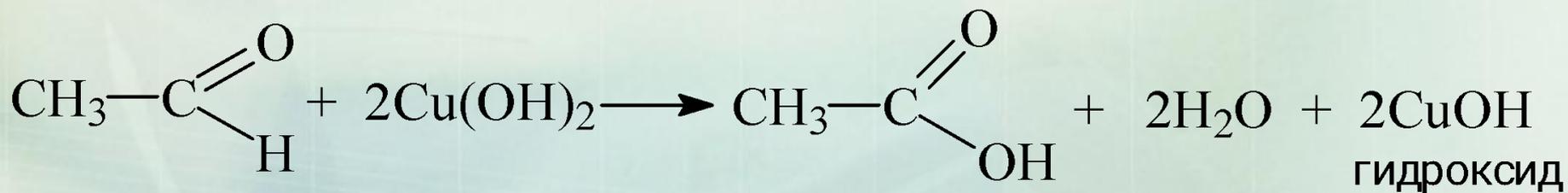
Другие окислители также могут окислять альдегиды до кислот, например,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.



# ФЕЛИНГА РЕАКТИВ (Фелингова жидкость, 1849г.), раствор $\text{CuSO}_4$ и тартрата калия-натрия в 10%-ном растворе $\text{NaOH}$ ;



гидроксид меди (II)  
(голубой осадок)



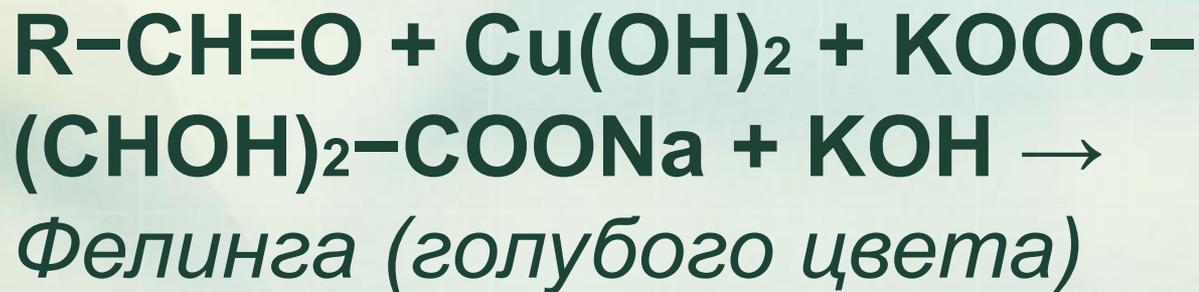
гидроксид  
меди (I)  
(желтый осадок)



оксид  
меди (I)  
(красный  
осадок)



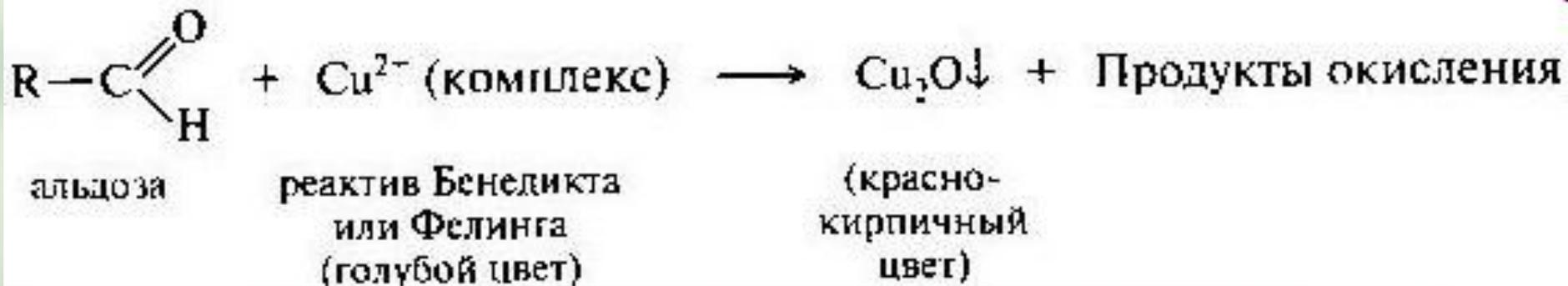
# РЕАКТИВ ФЕЛИНГА



*Реактив*

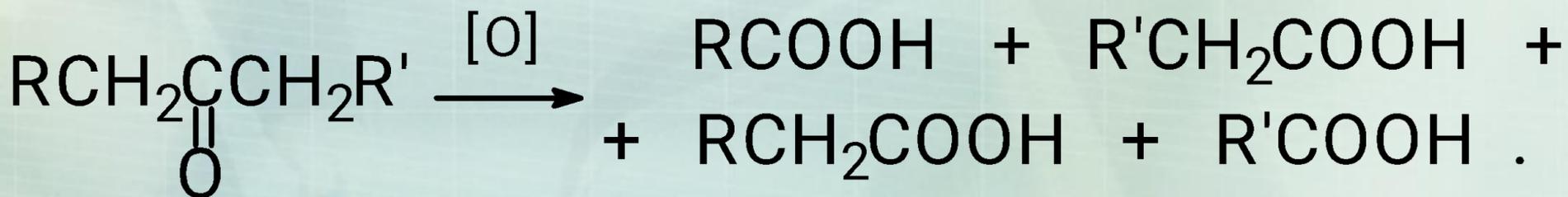


# Реактив Бенедикта (щелочной раствор цитрата двухвалентной меди)

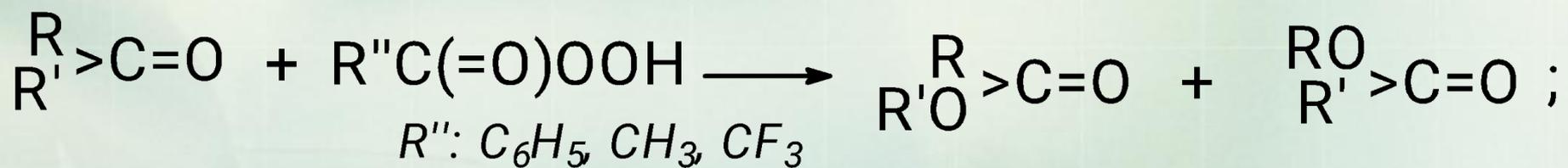


## Окисление кетонов

Концентрированная  $\text{HNO}_3$ , хромовая смесь ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) или  $\text{KMnO}_4$  в сильно кислой среде и при нагревании, окисляют кетоны до смеси 4-х карбоновых кислот.



## Реакция Байера-Виллигера, 1899 :



*кетон*

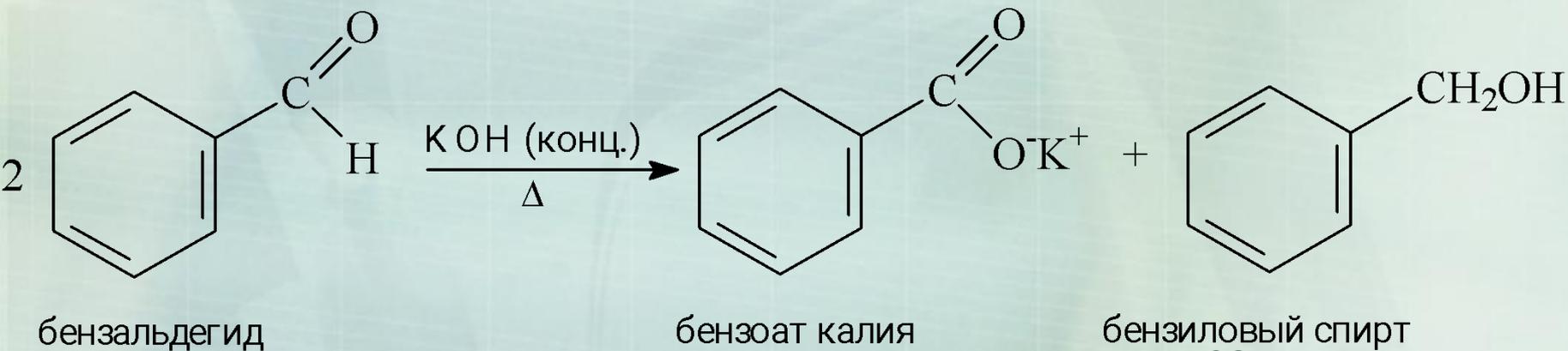
*сложный*

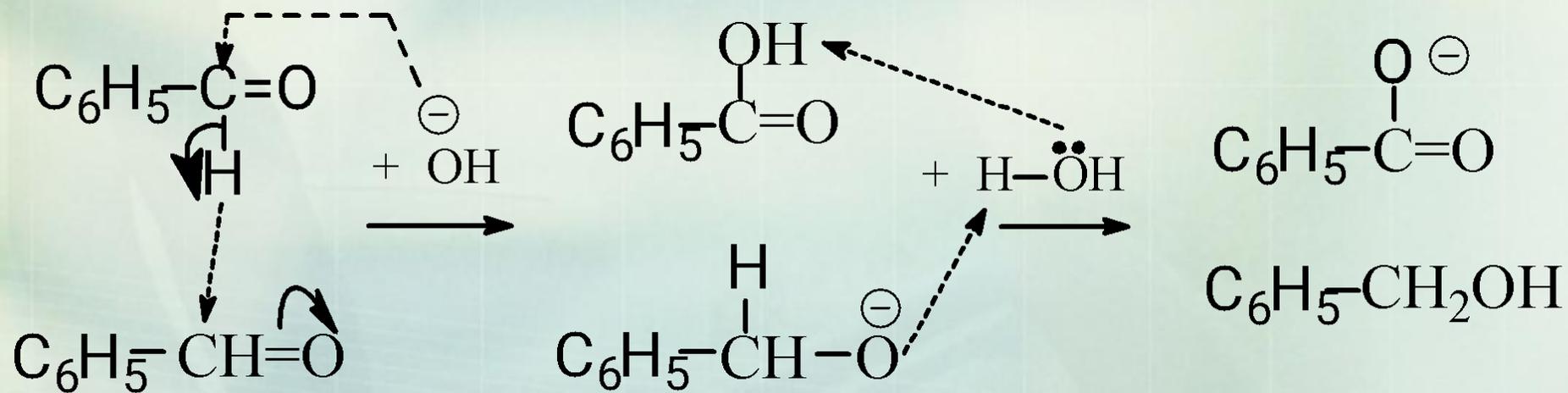
*эфир*

## 9. Реакция Канниццаро

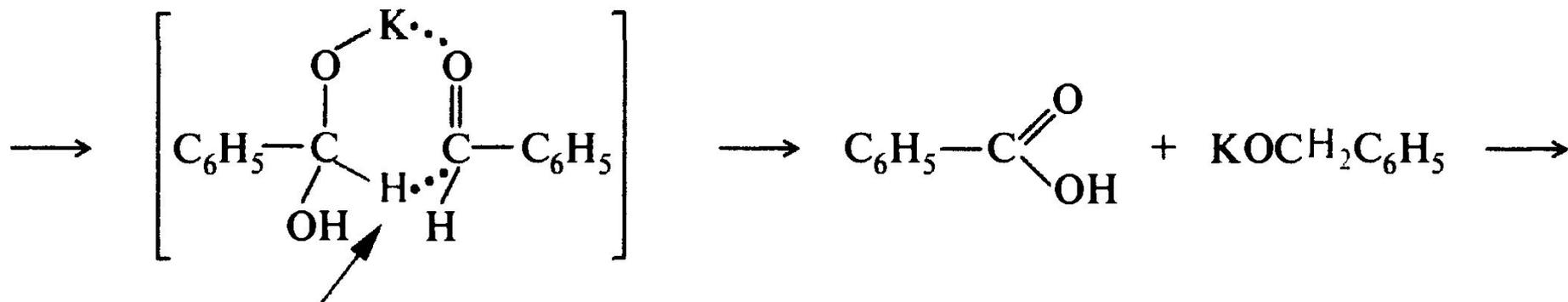
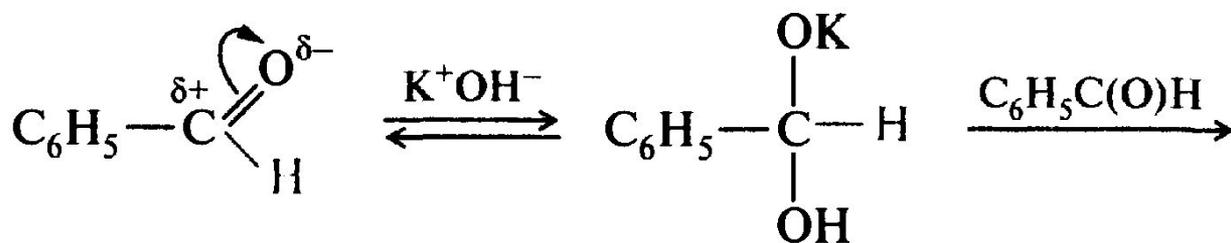
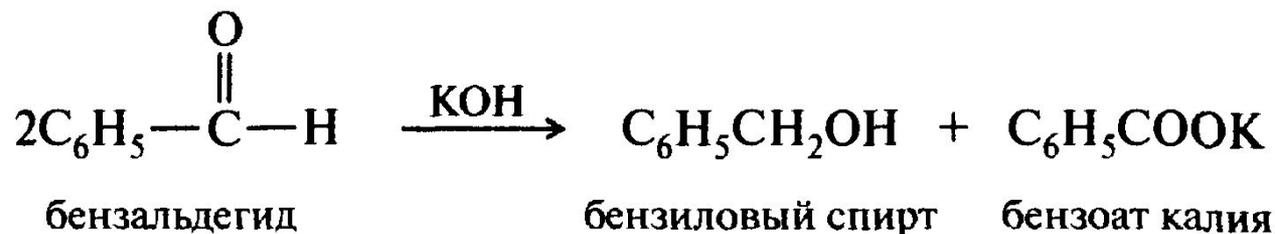
( реакция диспропорционирования,  
реакция самоокисления -  
самовосстановления)

**Реакция Канниццаро** (осуществима только для альдегидов, не содержащих атомов водорода при  $\alpha$  - углеродном атоме):





# реакция Канниццаро—Тищенко.

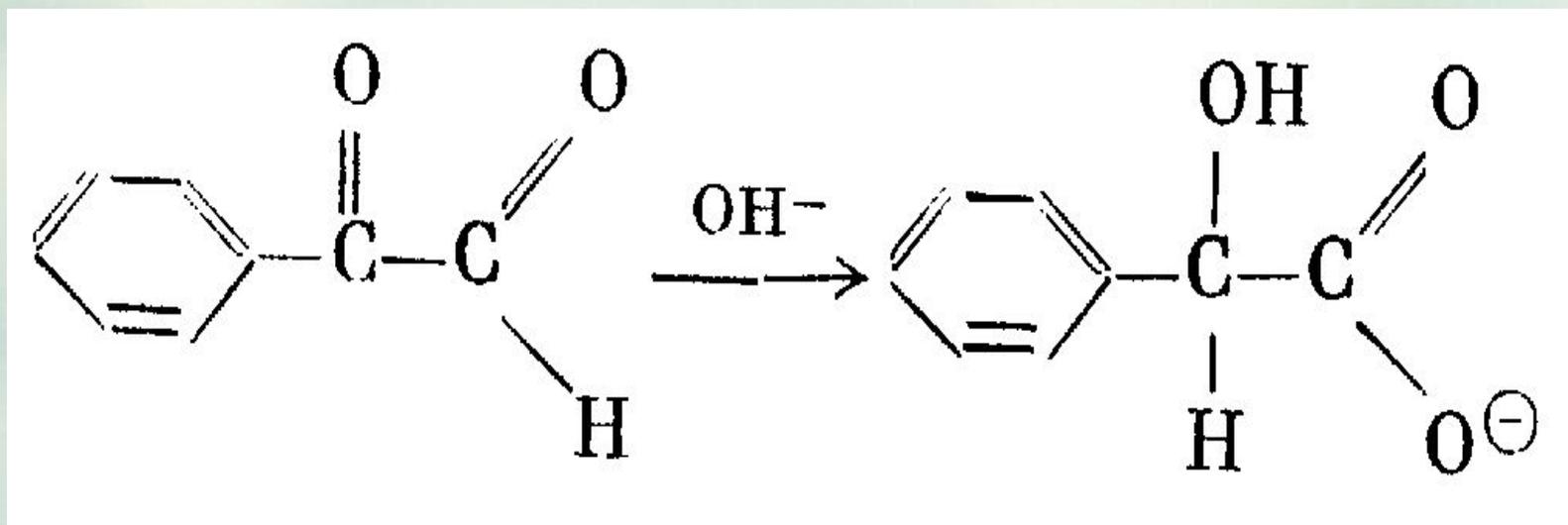


атом водорода, переносимый  
в виде гидрид-иона

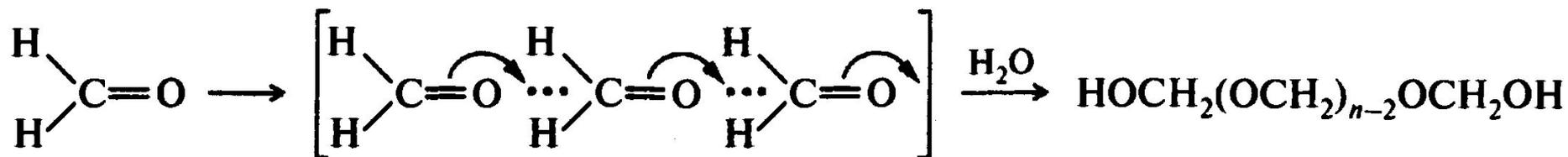




# внутримолекулярная реакция Канниццаро

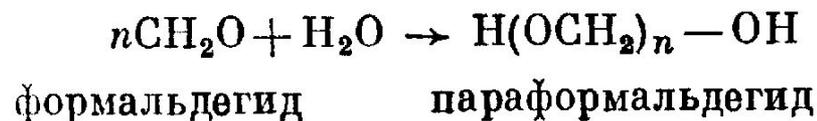
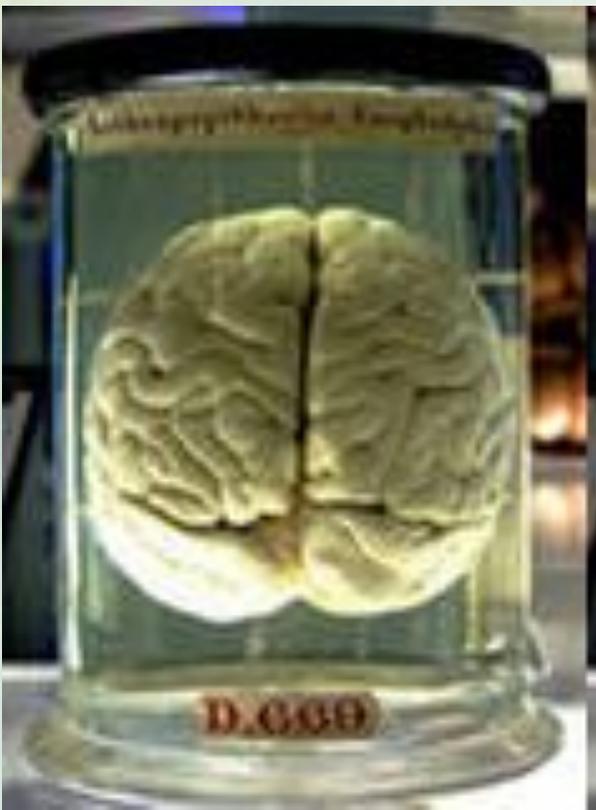


# 10. Полимеризация альдегидов



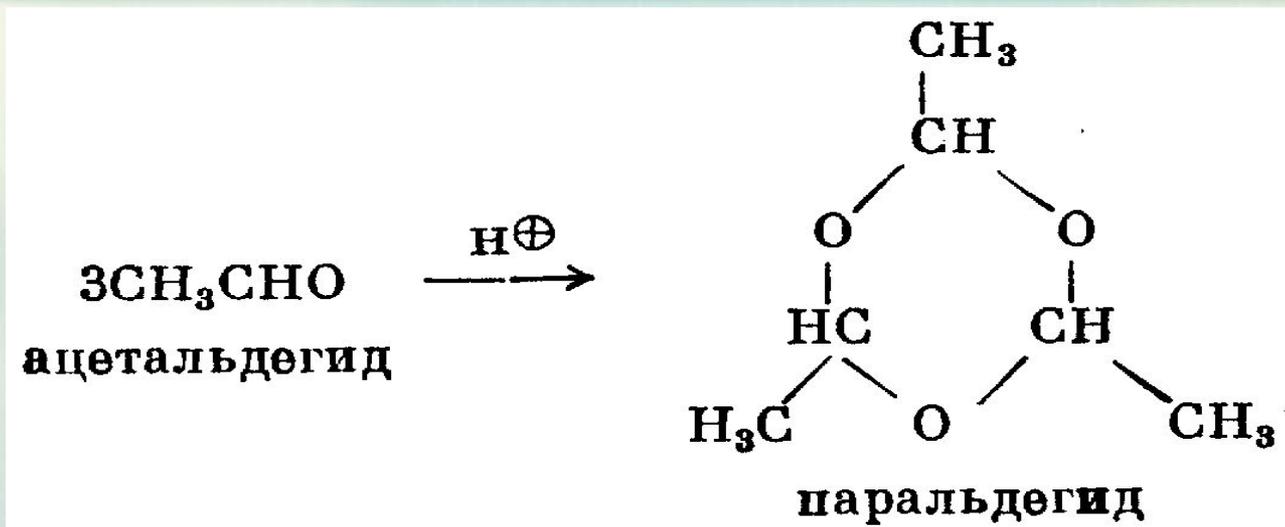
формальдегид

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.

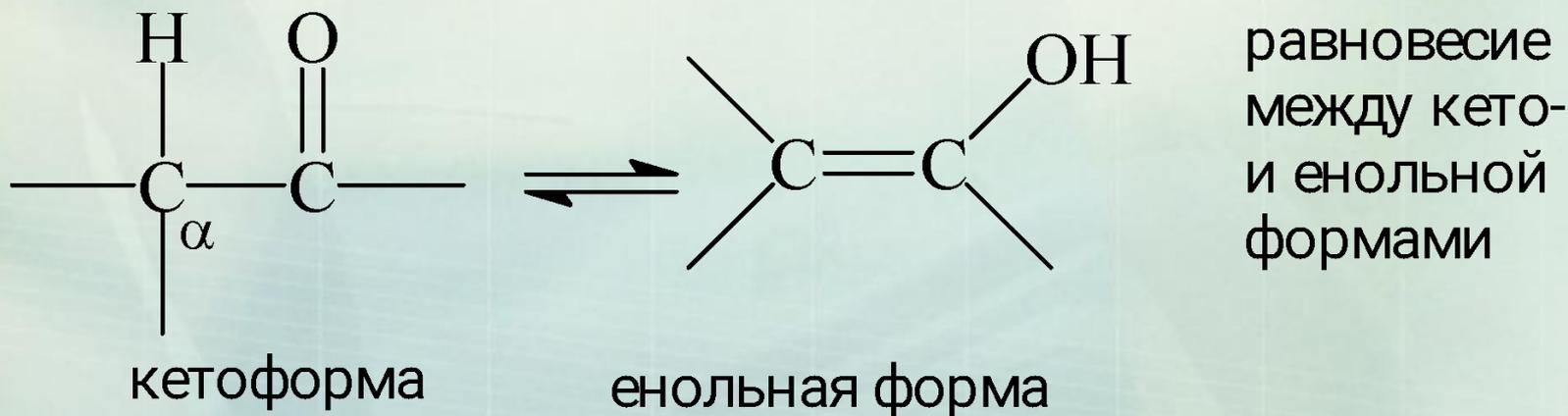
# Полимеризация альдегидов



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

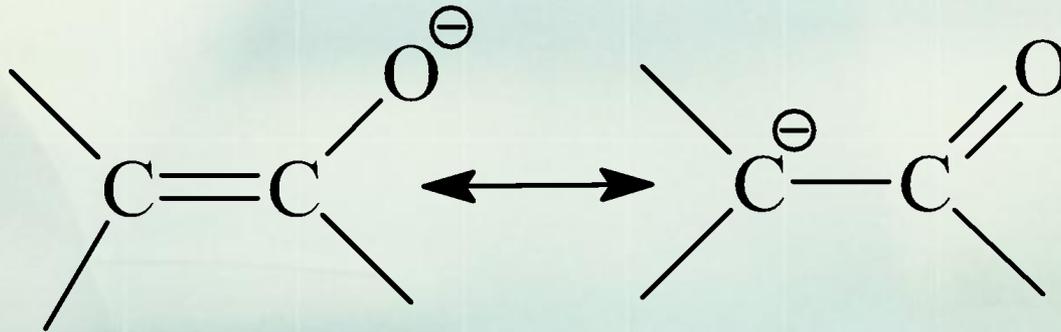
## II. Реакции с участием водородного атома в $\alpha$ -положении к карбонильной группе.

### Кето-енольная таутомерия



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

# Кето-енольная таутомерия



енолят-ион



енол

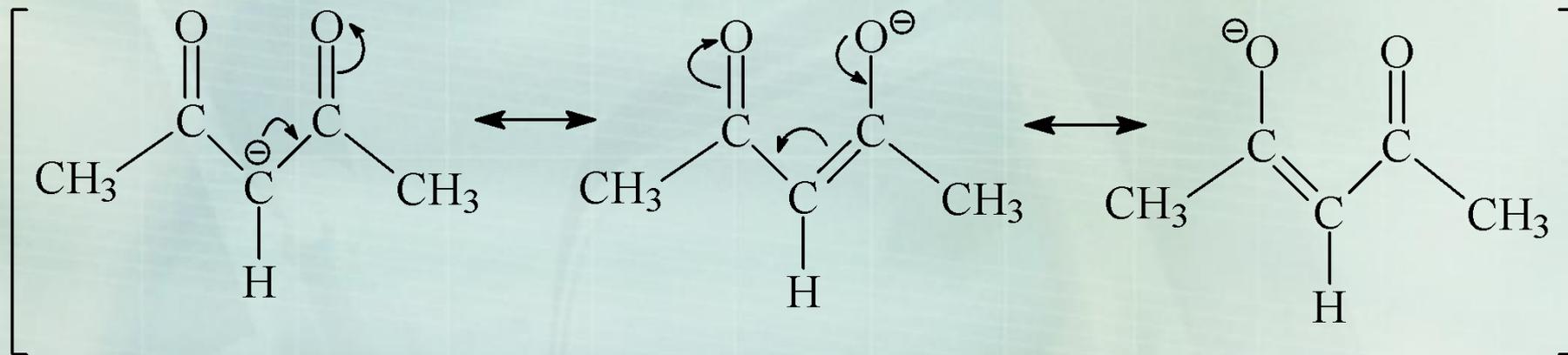
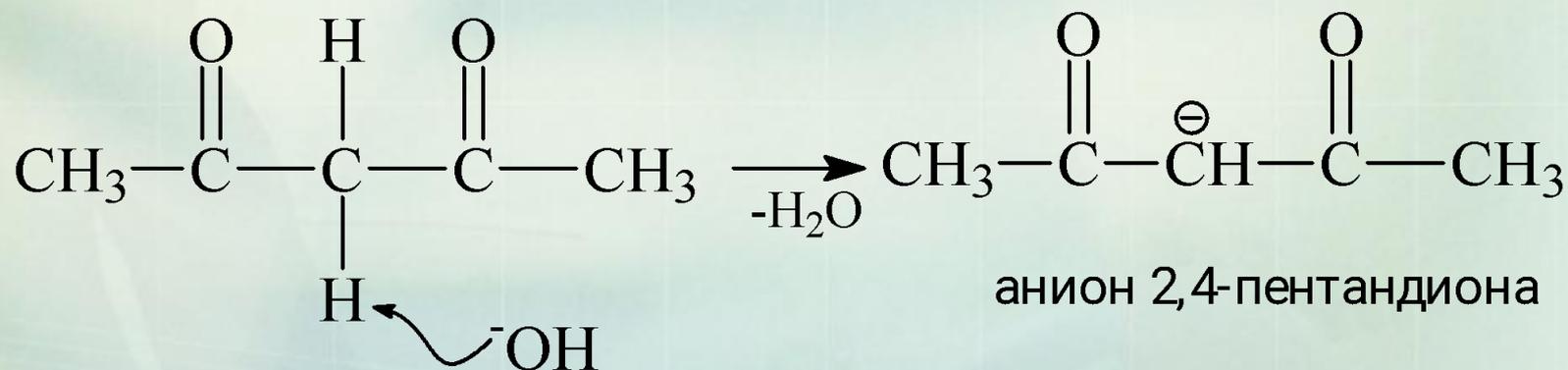
# Кето-енольная таутомерия

## Относительные скорости образования карбанионов

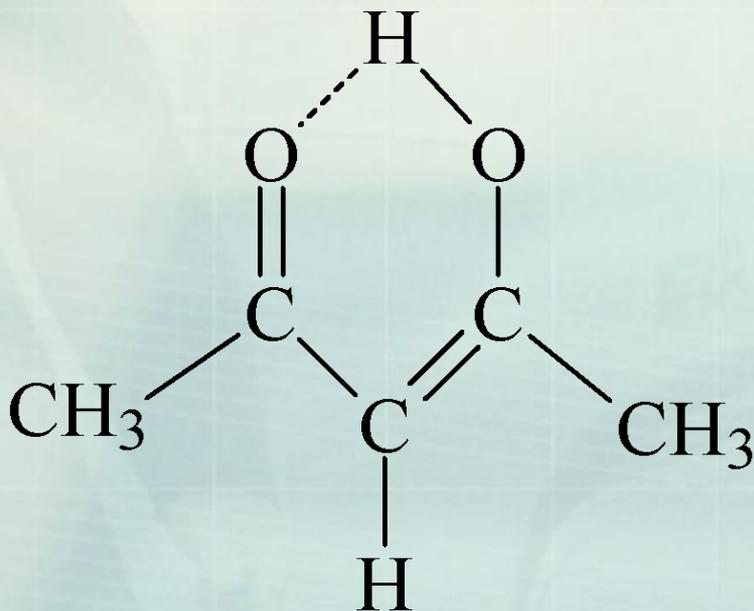
Соединение	Относительная скорость
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{Cl} \end{array}$	$1.2 \times 10^2$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCl}_2 \end{array}$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

# Кето-енольная таутомерия

## 1,3- дикарбонильные соединения

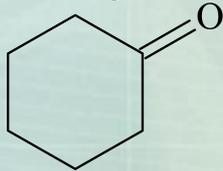


# Соотношение между енольными и кето-формами



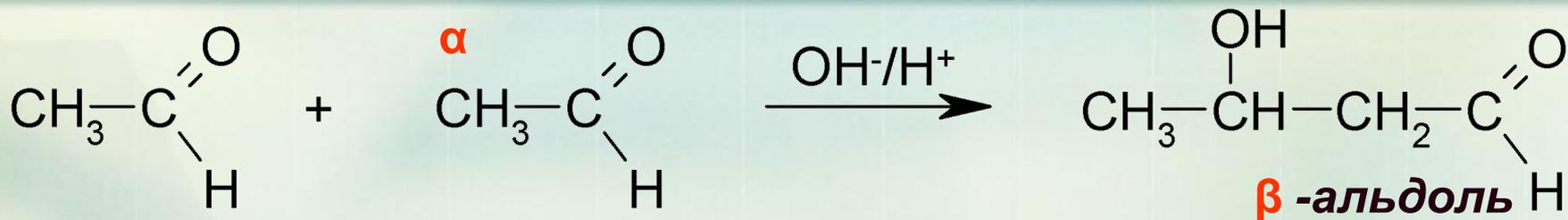
внутримолекулярная  
водородная связь в  
еноле ацетилацетона  
(2,4-пентандионе)

# 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.

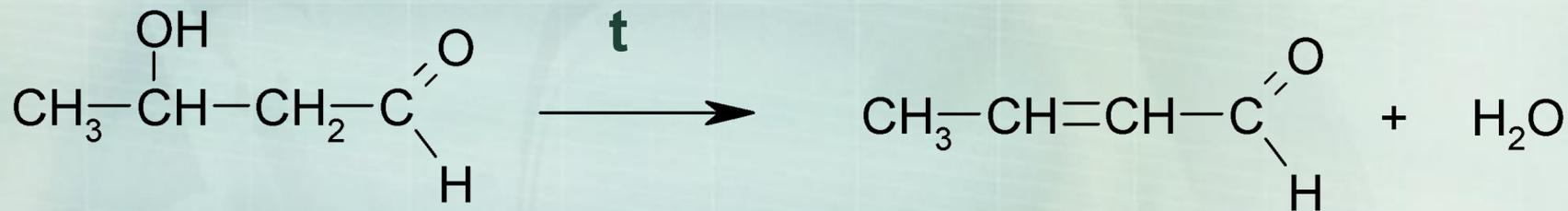
## Альдольная конденсация



ацетальдегид  
(альдоль)

3-гидроксибутаналь

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



$\beta$ -альдоль

критоновый альдегид

\*

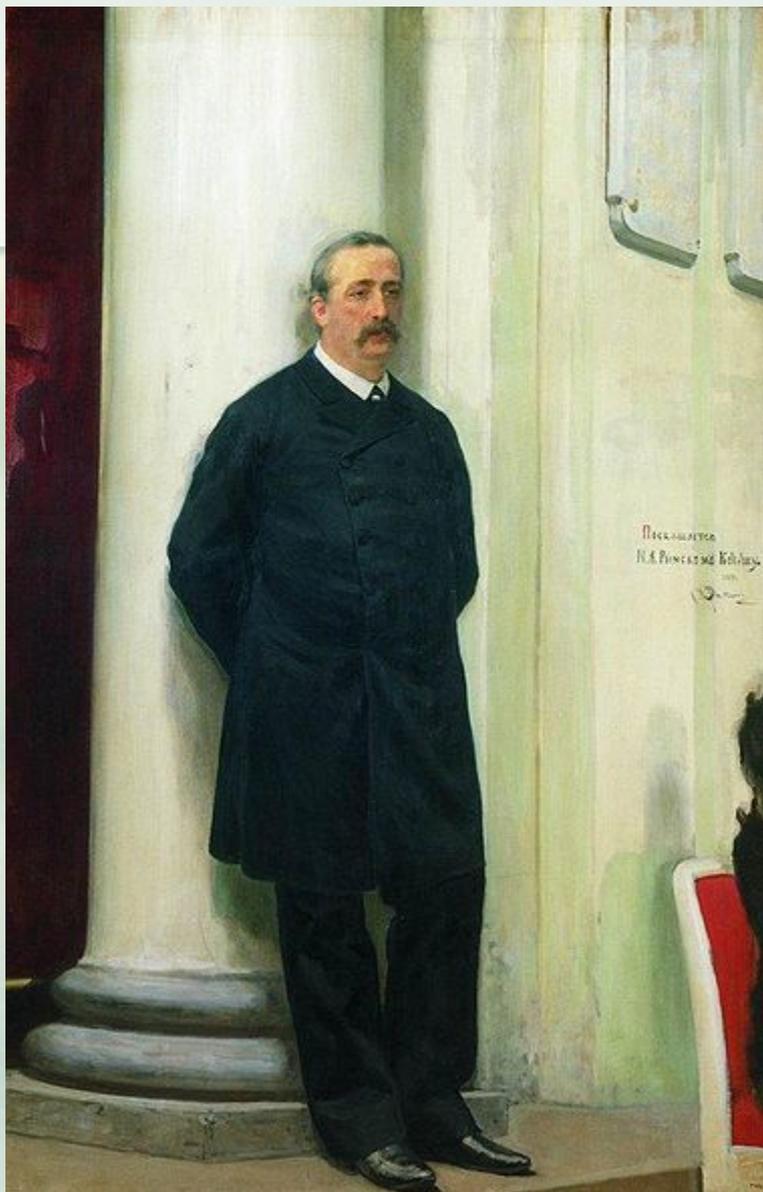
- **Альдольная конденсация была открыта практически одновременно в 1872 году французским химиком Ш. А. Вюрцем и русским химиком и композитором А.П. Бородиным.**



Шарль-Адольф Вюрц  
(1817 - 1884)



Александр Порфирьевич Бородин  
(1833 – 1887)

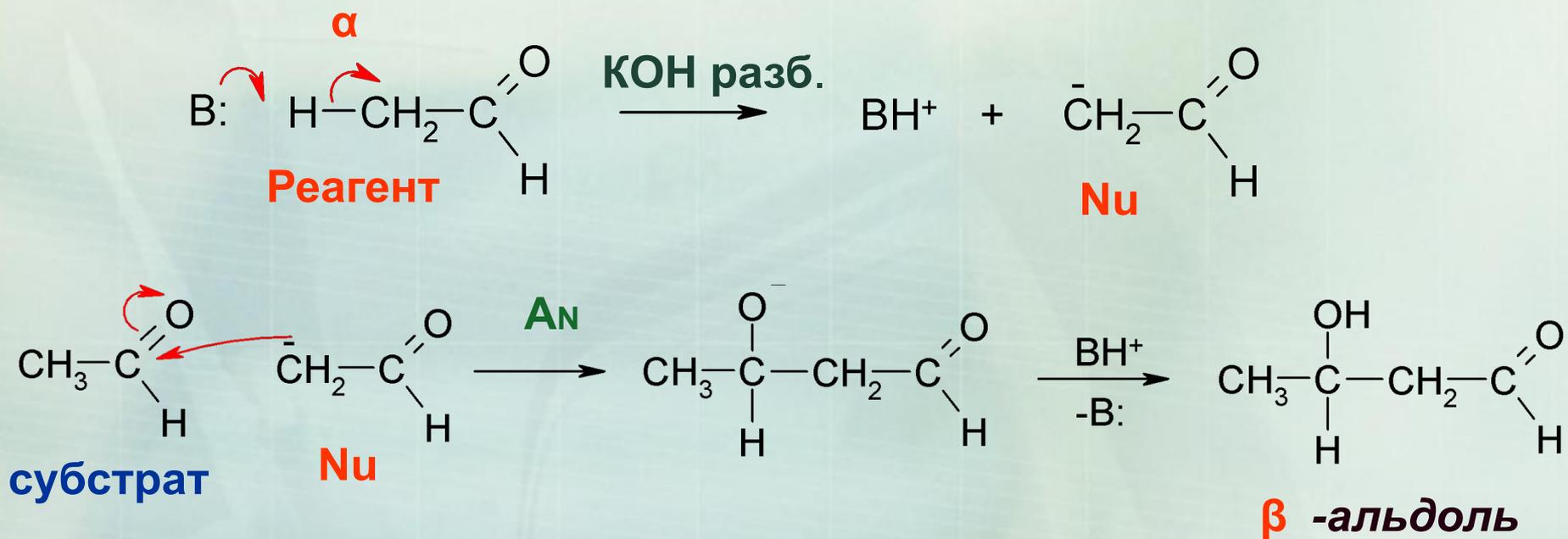


А. П. Бородин. Портрет работы Ильи Репина (1888)

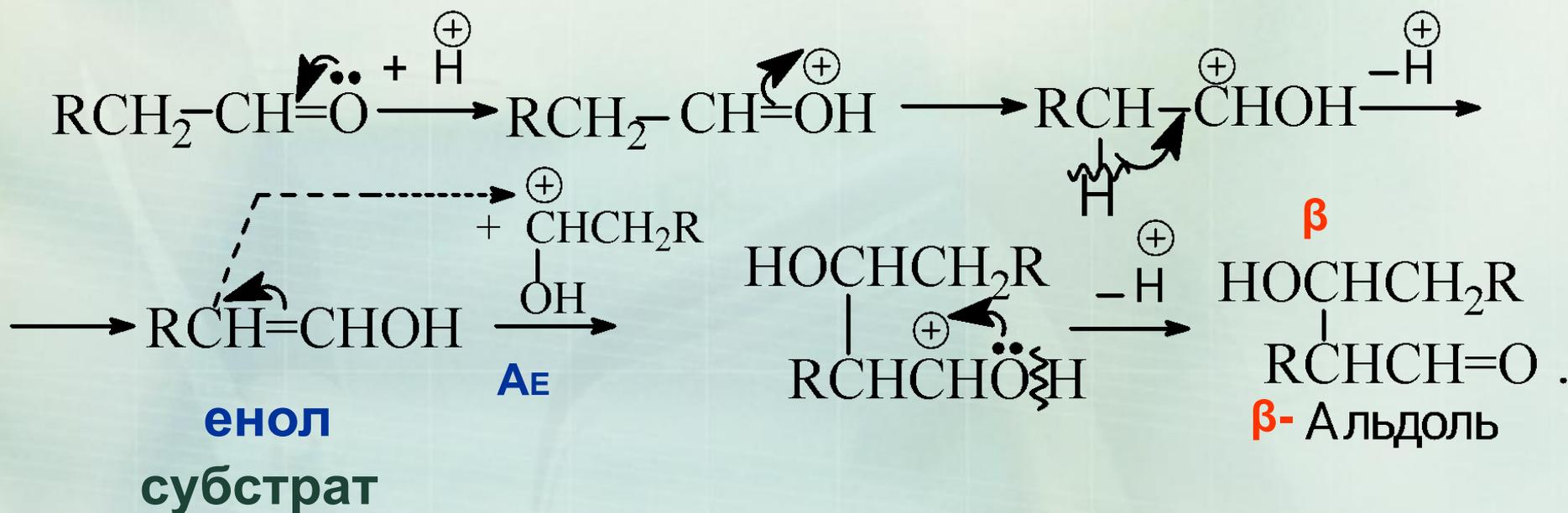
1. А. П. Бородин открыл реакцию Бородина – Хунсдикера
  2. Впервые получил в 1862 г. фторорганическое соединение – фтористый бензоил.
  3. Открыл альдольную конденсацию.
- 
1. А. П. Бородин считается также одним из основателей классических жанров симфонии и квартета в России.
  2. 4 оперы. Самая известная - “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)

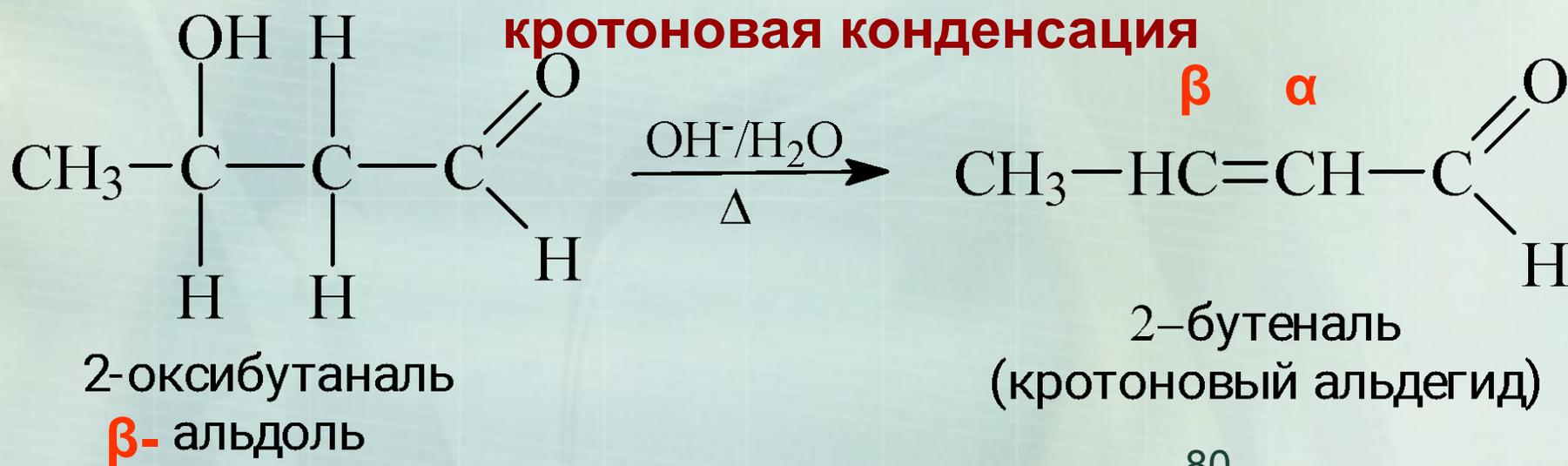
## Присоединение альдегидов и кетонов (альдольное уплотнение)



# Кислотный катализ альдольного уплотнения:

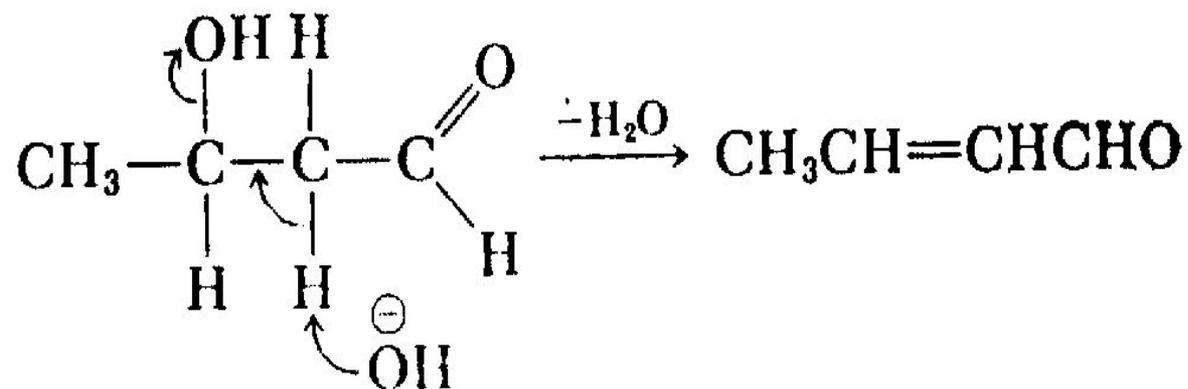


# Альдольно-кратоновая конденсация

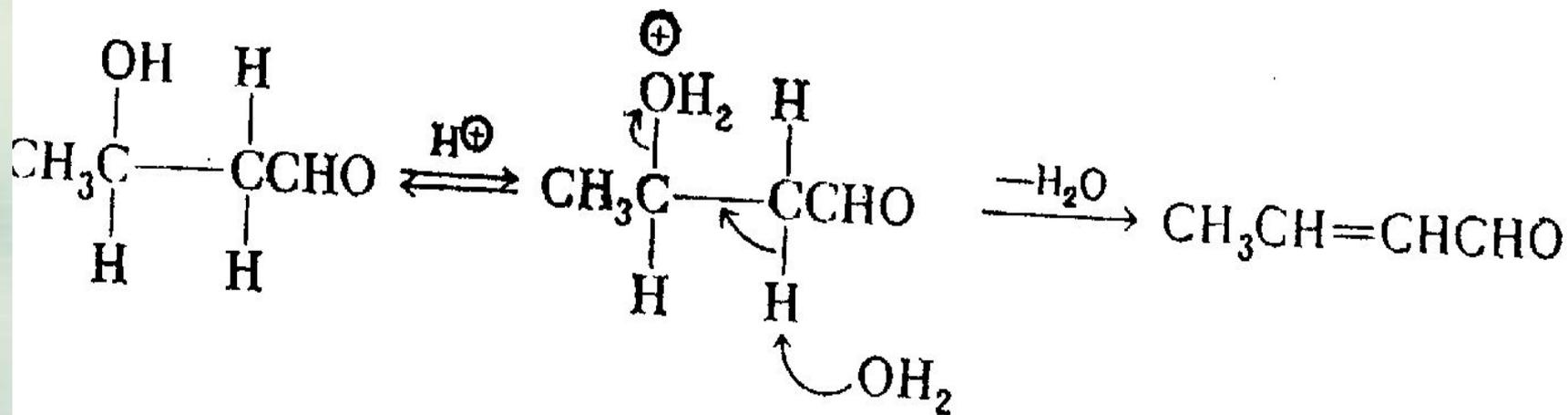


# Дегидратация альдоля, катализируемая основанием

*Механизм:*



# Дегидратация альдоля, катализируемая кислотой



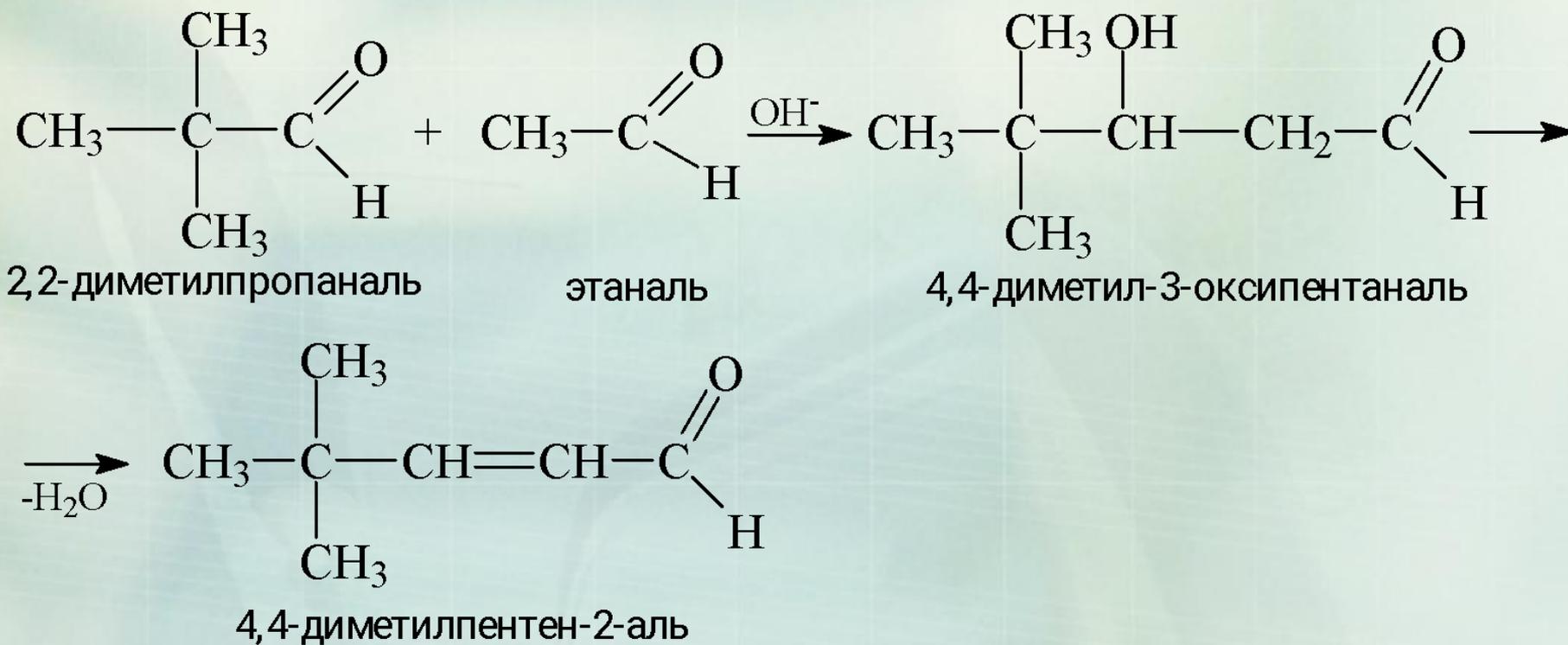
# Перекрёстная альдольная конденсация

---

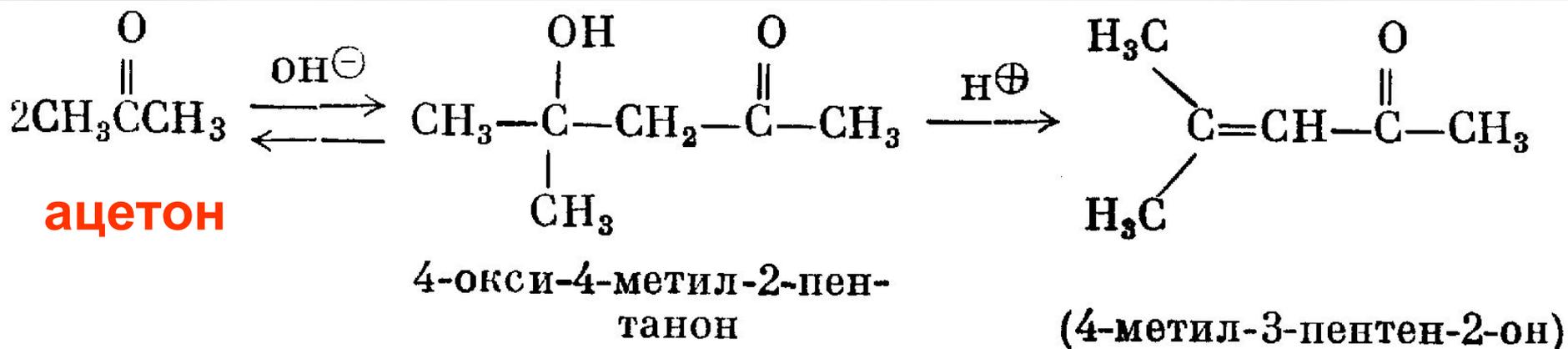
*Альдольная конденсация двух различных альдегидов называется перекрестной альдольной конденсацией*



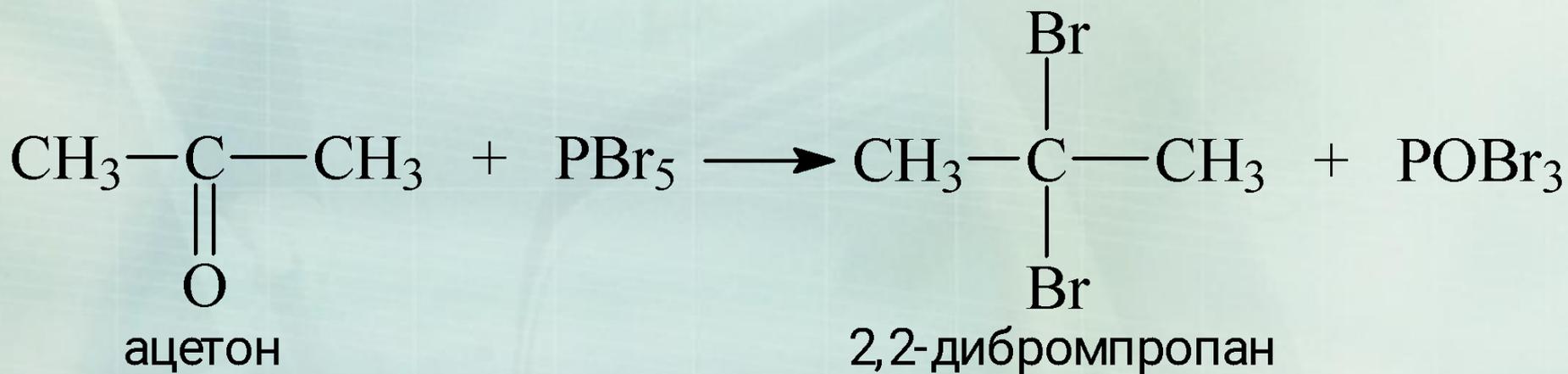
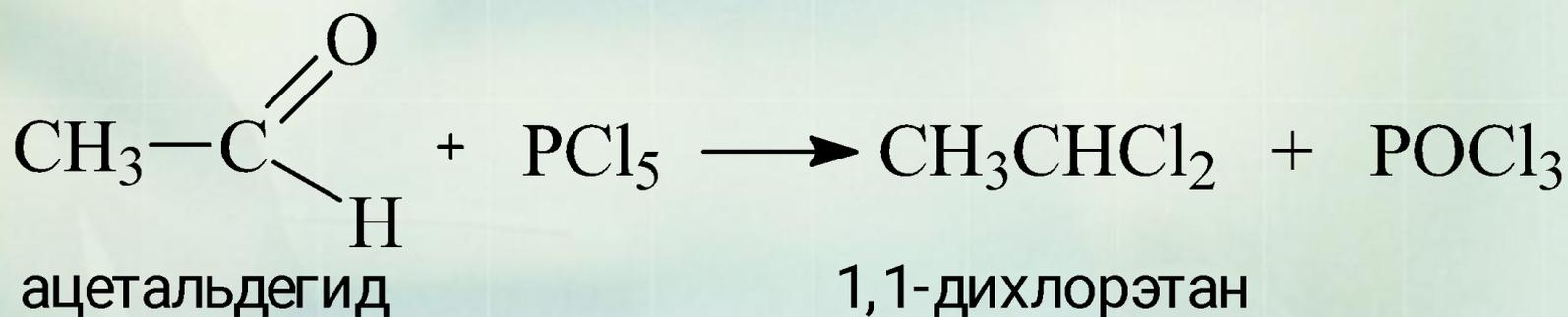
# Альдольно-кратоновая конденсация



# АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КЕТОНОВ.



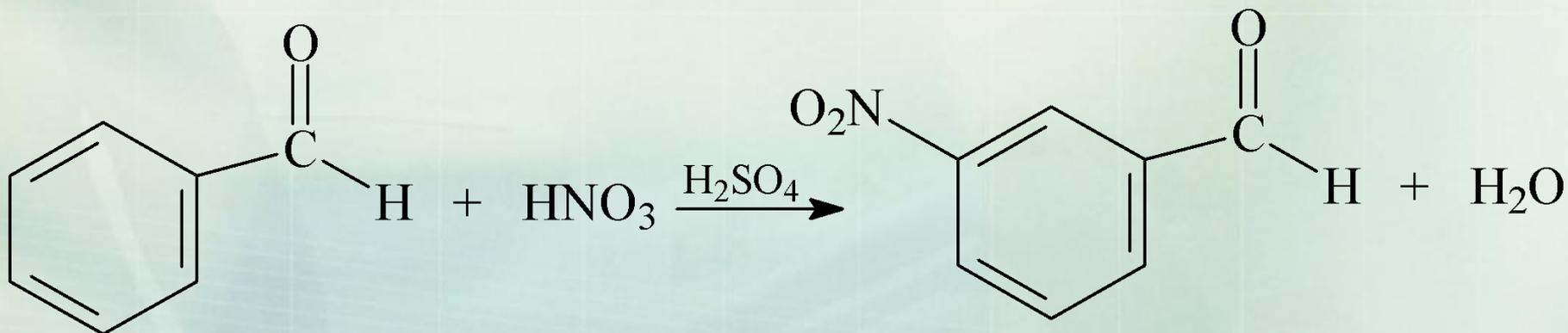
# Получение из альдегидов и кетонов гем. Дигалогенпроизводных



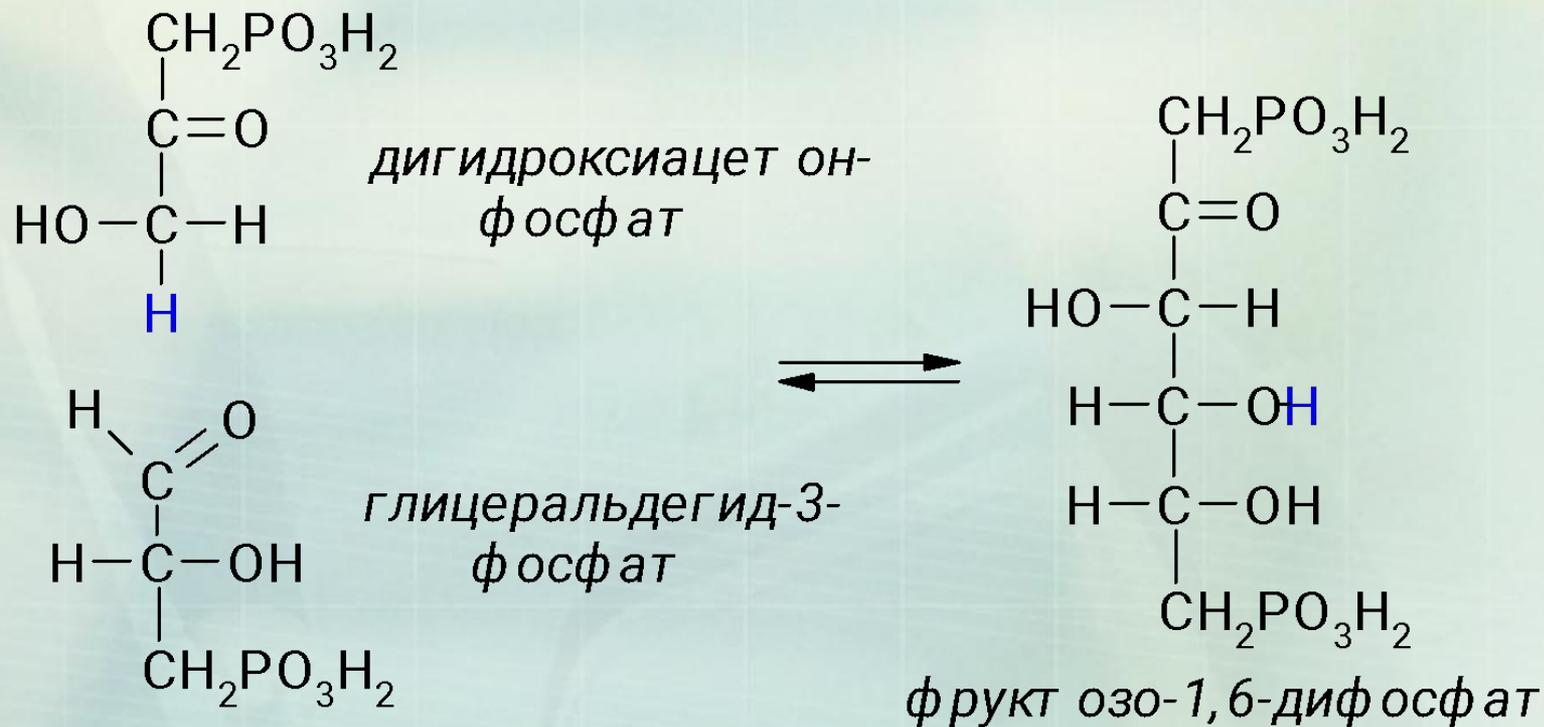
# Карбонилсодержащие соединения.

## Химические свойства

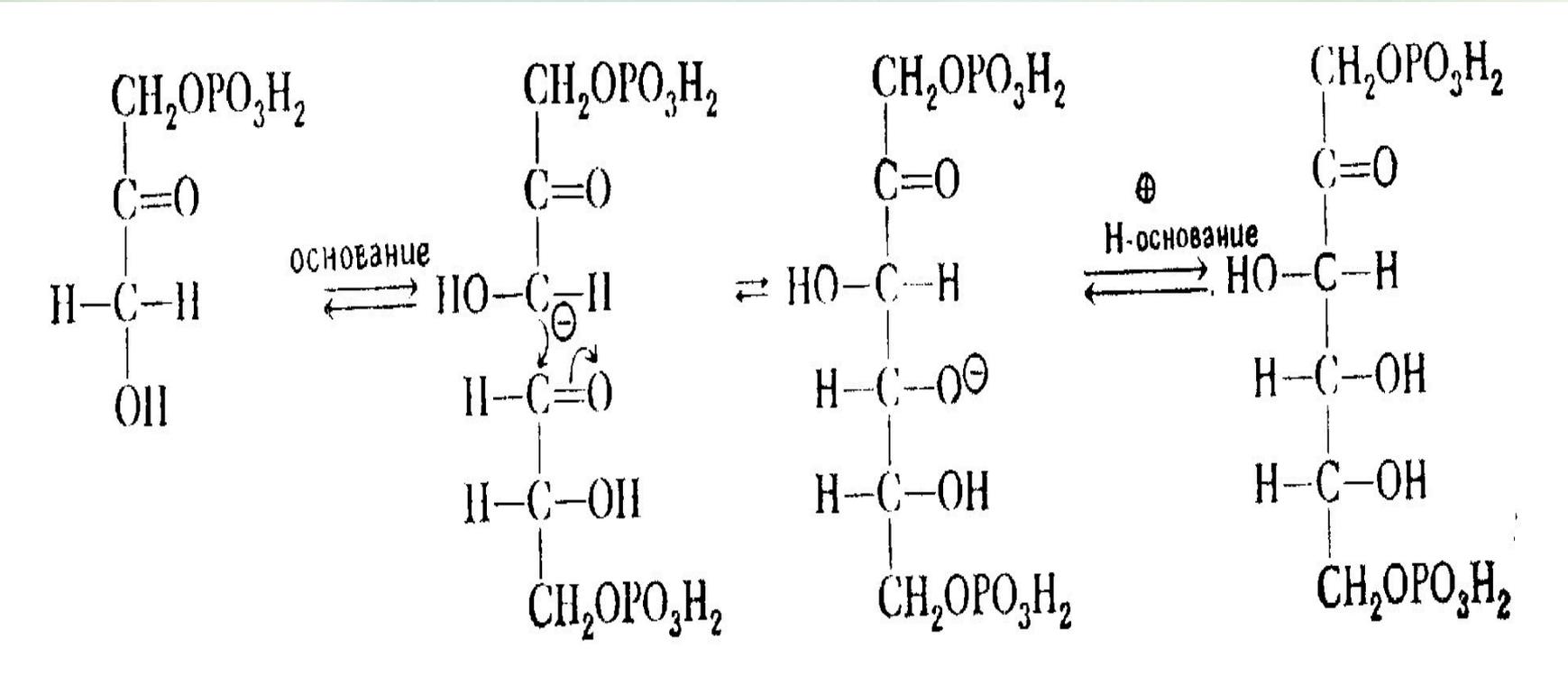
### Реакции с участием углеводородного радикала



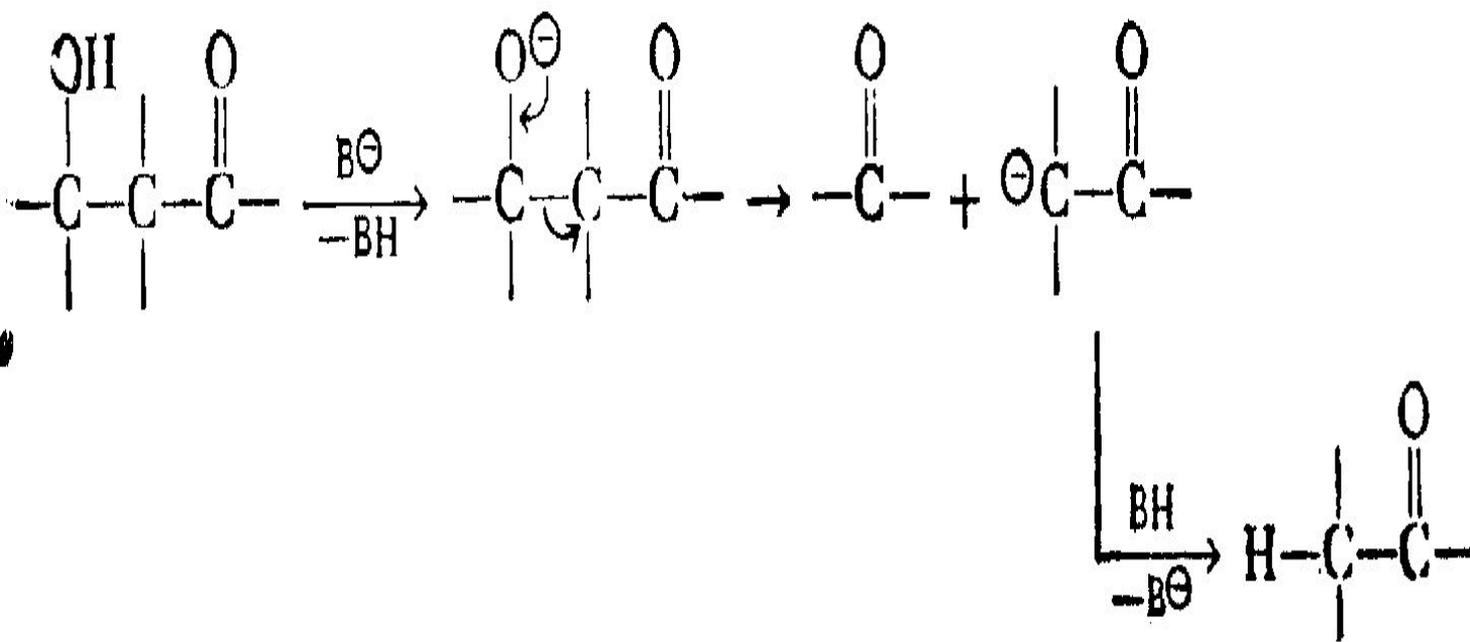
# Альдольная конденсация в биологических системах *in vivo*



# Ретроальдольная конденсация in vivo



# Ретроальдольная конденсация in vivo, механизм



ретроальдольная  
конденсация

