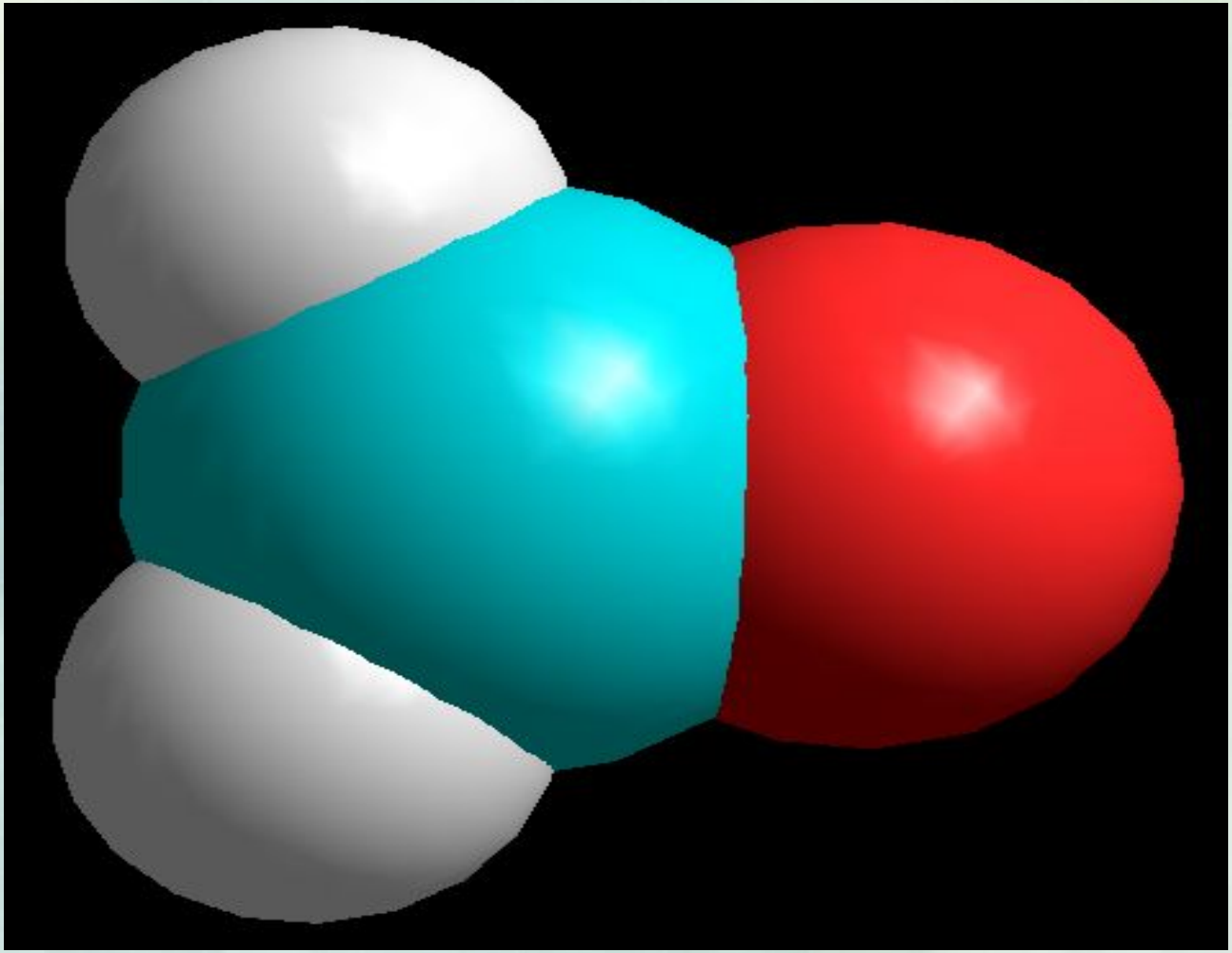
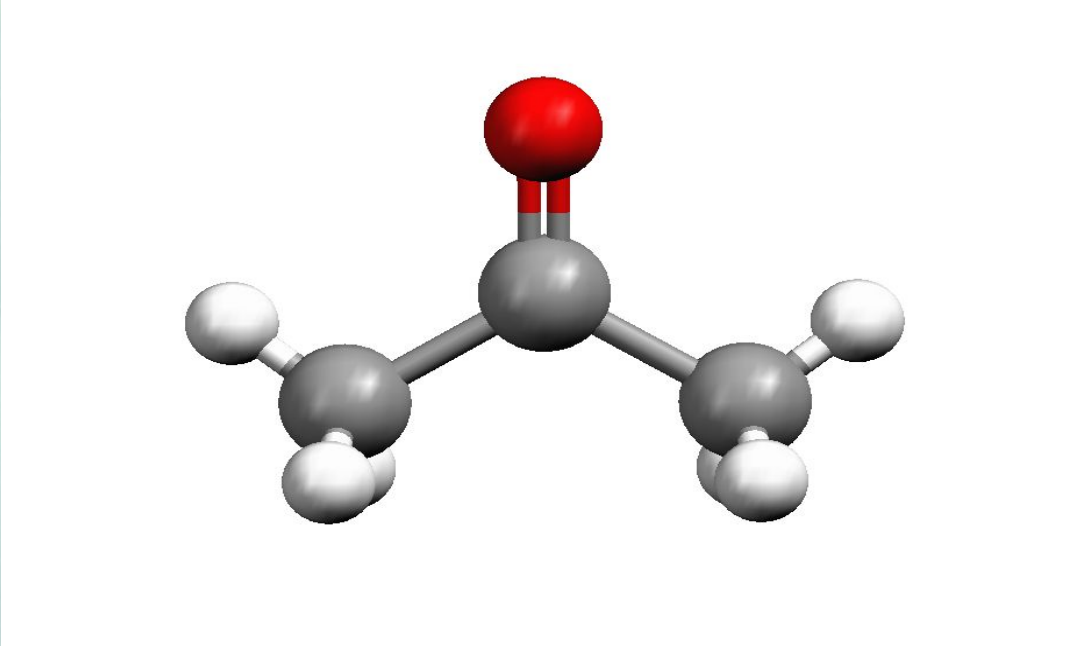
№ 10. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



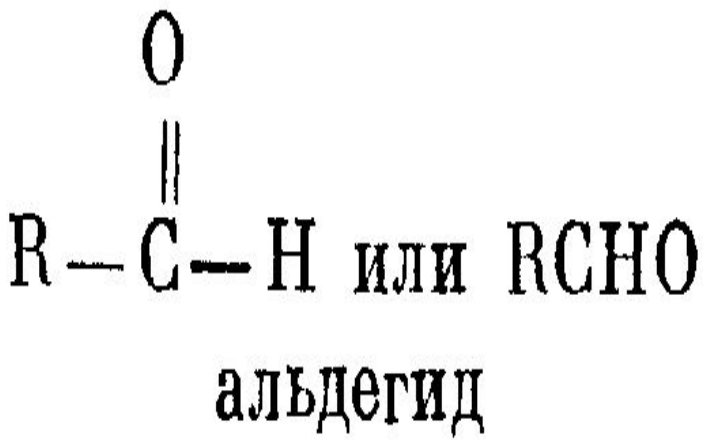
Карбонилсодержащие соединения

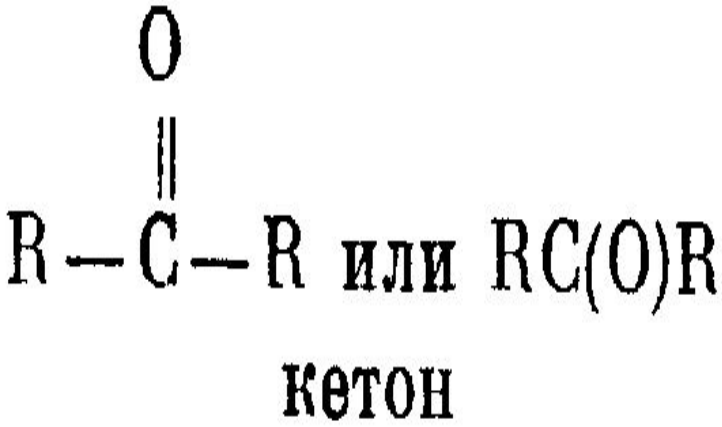
Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа C=O, называются карбонильными соединениями, или оксосоединениями.



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

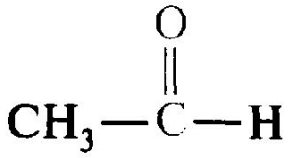
Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами, т. е. кетонную группу.



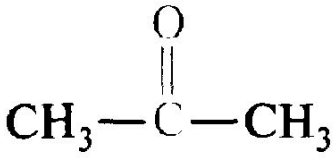


Карбонилсодержащие соединения. Классификация

Алифатические

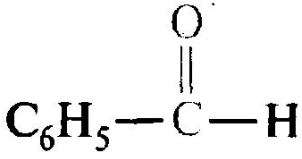


ацетальдегид



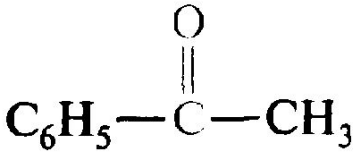
ацетон

Ароматические



бензальдегид

Жирно-ароматические

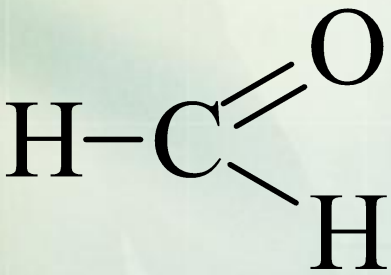


метилфенилкетон

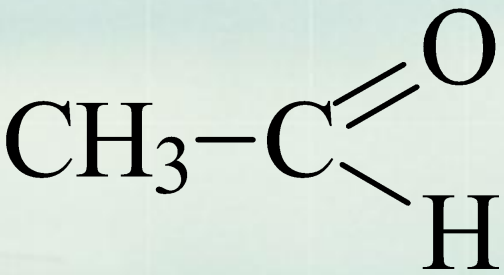
В фармации >C(=O)H

- наркотическое и дезинфицирующее действие

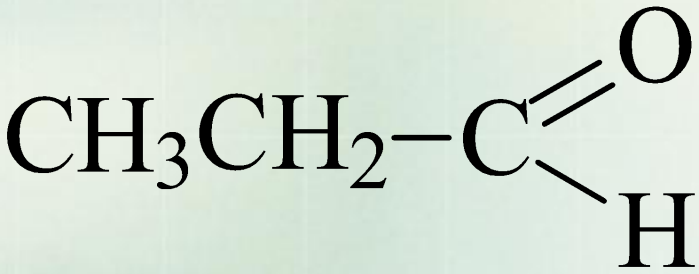
Карбонилсодержащие соединения. Номенклатура



метаналь (формальдегид)



этаналь (ацетальдегид)



пропаналь (пропионовый альдегид)

Карбонилсодержащие соединения. Номенклатура и изомерия

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

пропанон, диметилкетон (ацетон)

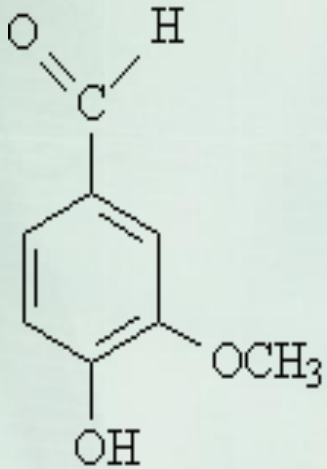
$$CH_3CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

бутанон метилэтилкетон

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

дифенилкетон (бензофенон

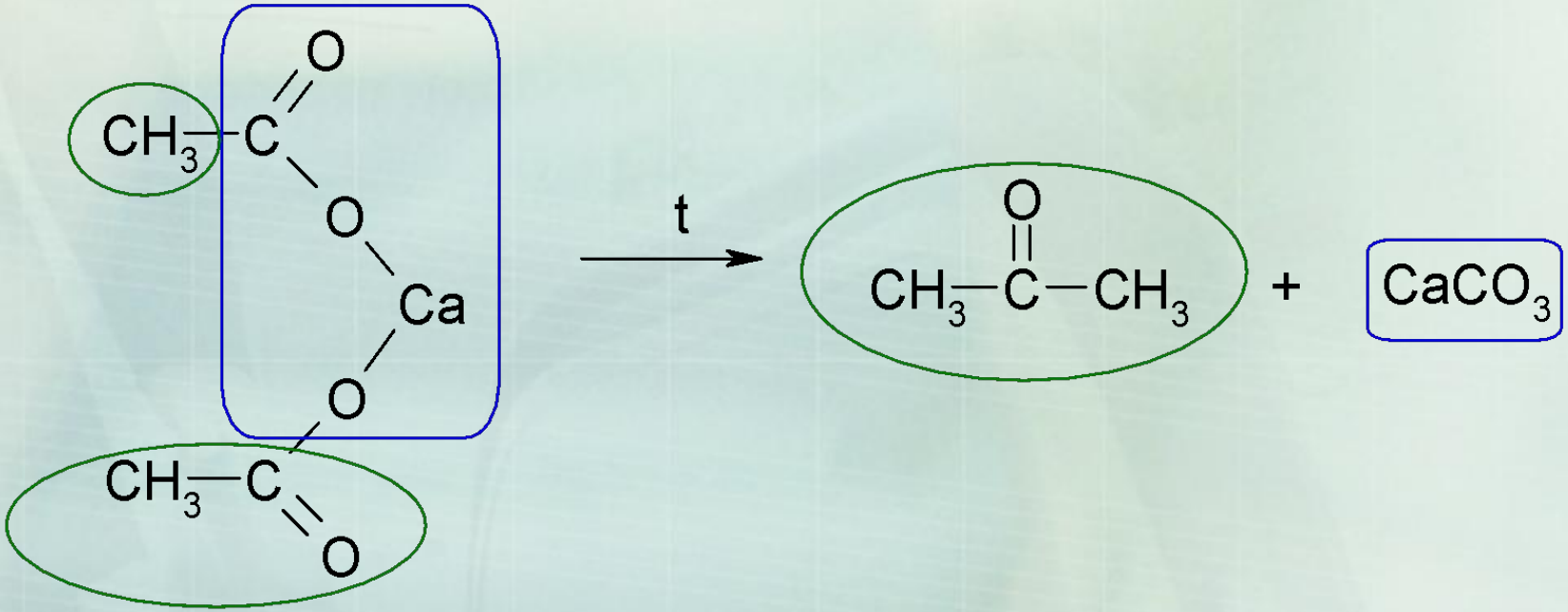
- Формальдегид (метаналь) является газом с резким неприятным запахом.
- Резкий запах ацетальдегида (этаналя) напоминает запах яблок.
- По мере удлинения цепи запах альдегидов всё более напоминает запах цветов и фруктов, октаналь, нонаналь и деканаль используются в парфюмерии, и их запах напоминает запах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



ВАНИЛИН

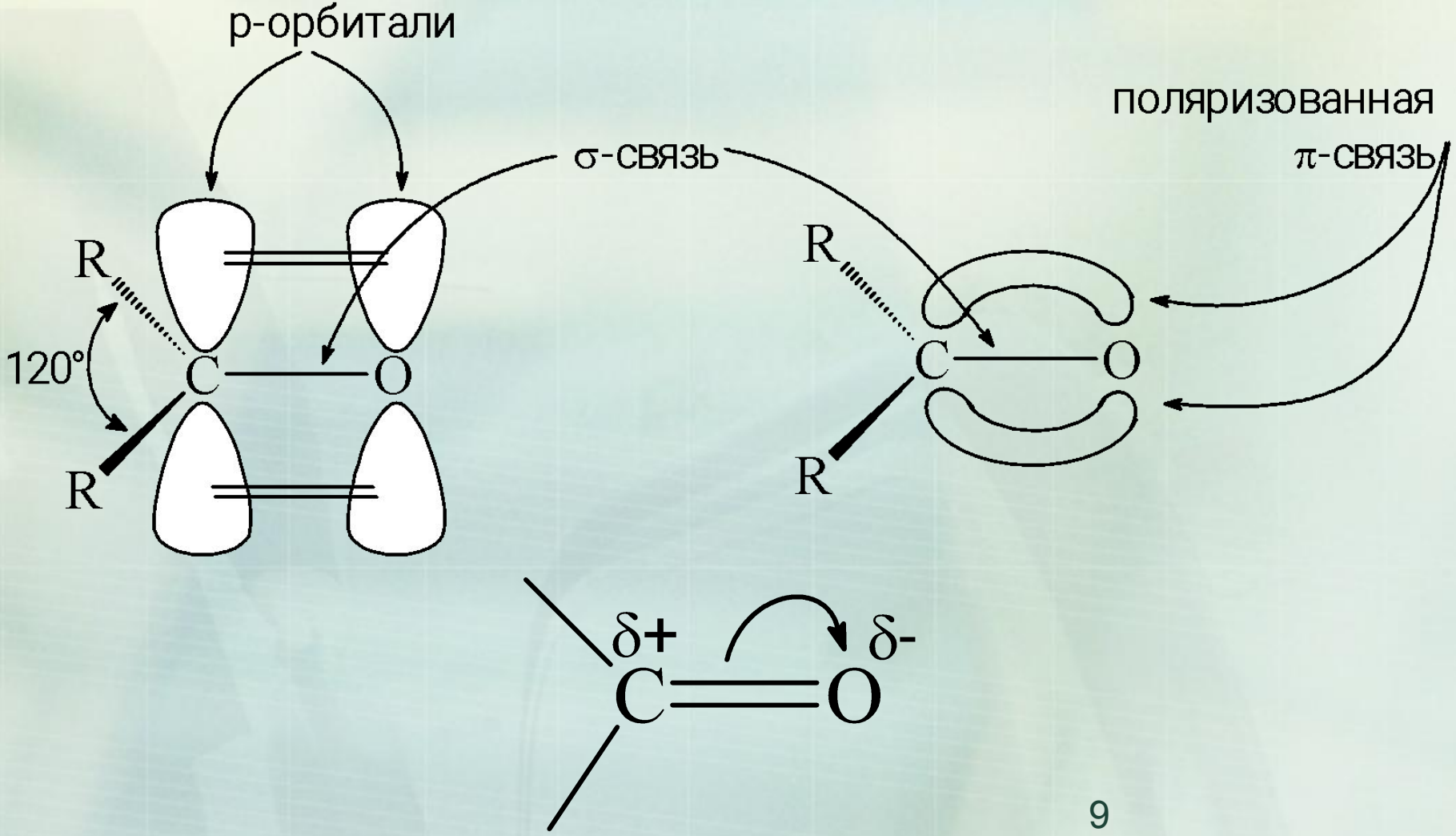
Получение кетонов. Пиролитическая кетонизация (Реакция Ружечки, 1926)

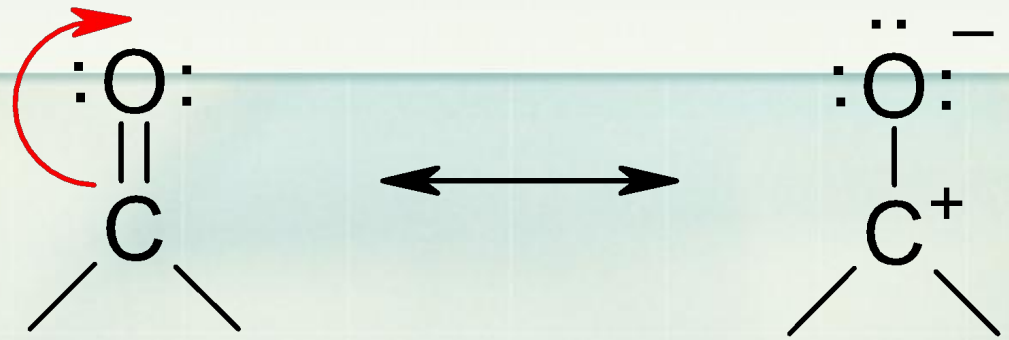
$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R + CaCO_3$$

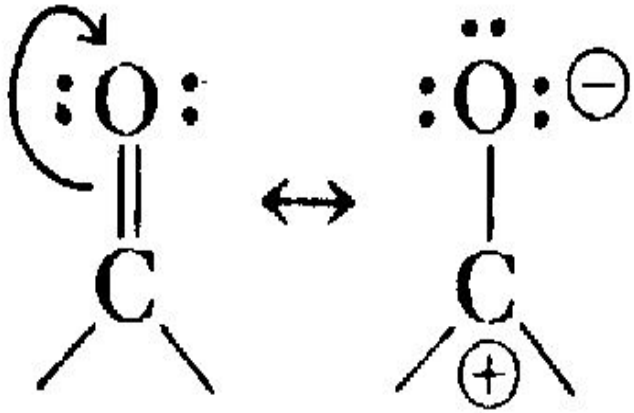


ацетат кальция *ацетон* *карбонат кальция*

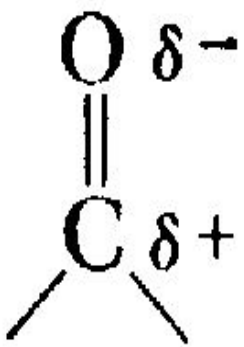
Карбонилсодержащие соединения. Химические свойства







резонансный эффект



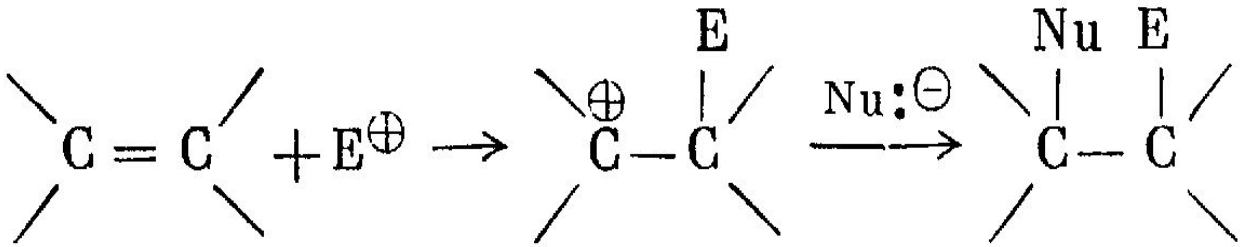
постоянная поляризация

Карбонилсодержащие соединения. Химические свойства

Характеристики двойных связей C=C и C=O

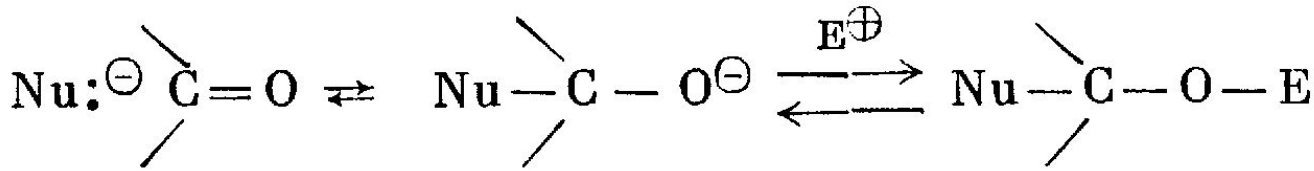
Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
C=C	620	0.134
C=O	710	0.121

Общая схема реакции:



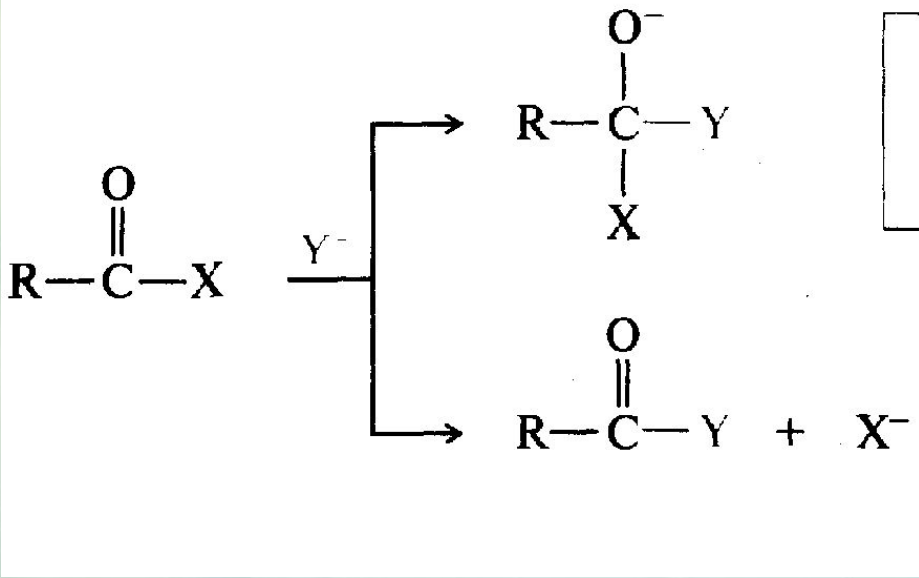
электрофильное присоединение

Общая схема реакции:



нуклеофильное присоединение

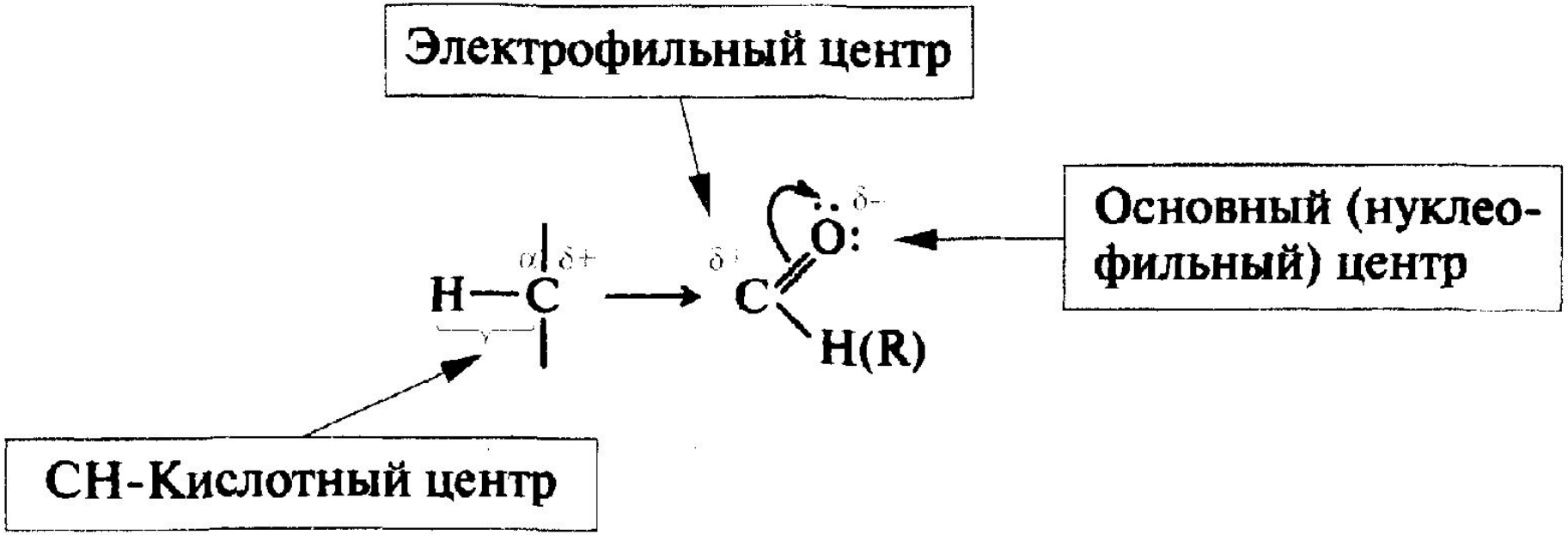
большая обратимость



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

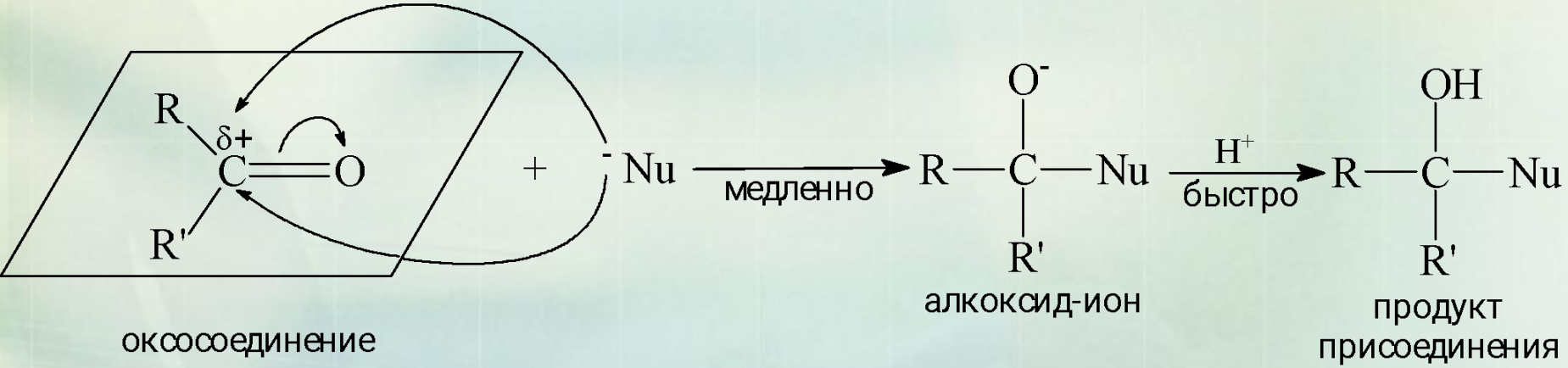
Реакции нуклеофильного замещения (S_N) — характерны для карбоновых кислот и их функциональных производных

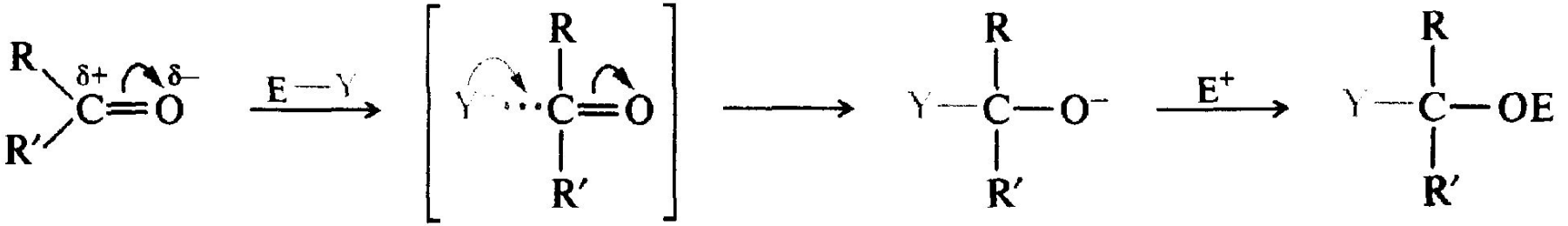
Схематически распределение электронной плотности в альдегидах и кетонах с учетом передачи электронного влияния электронодефицитного атома углерода карбонильной группы по σ-связям



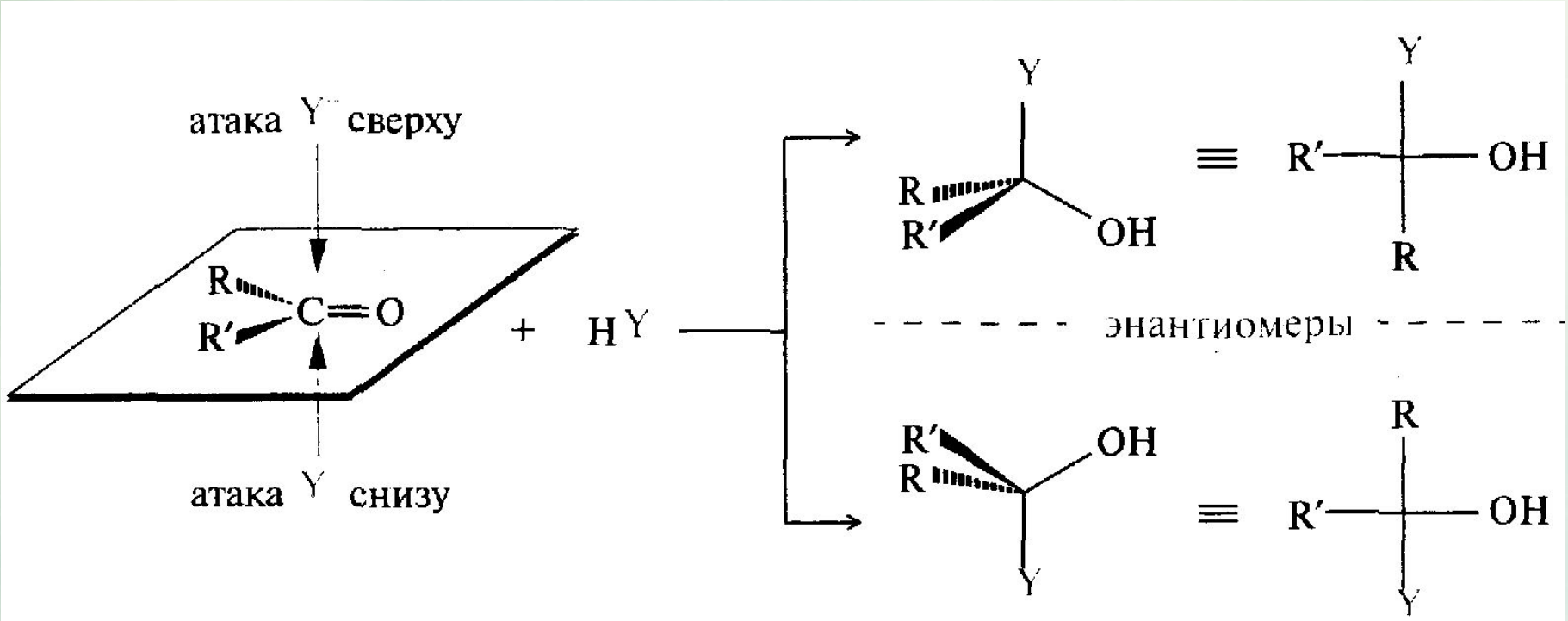
I. Реакции нуклеофильного присоединения

A_N *(от англ.* addition nucleophilic)



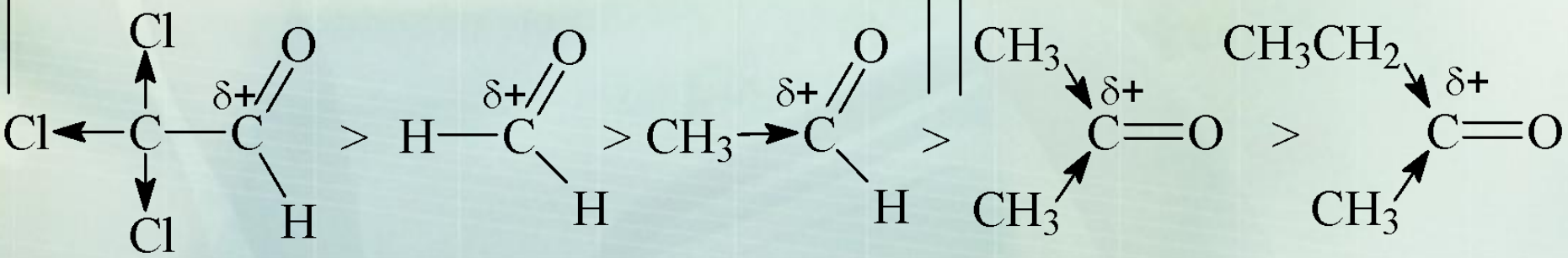


Карбонильный атом углерода имеет плоскую конфигурацию, поэтому нуклеофильная атака равновероятна с обеих сторон плоскости.



Реакции *AN*. Сравнение реакционной способности *альдегидов и кетонов (δ+, электронные факторы)*

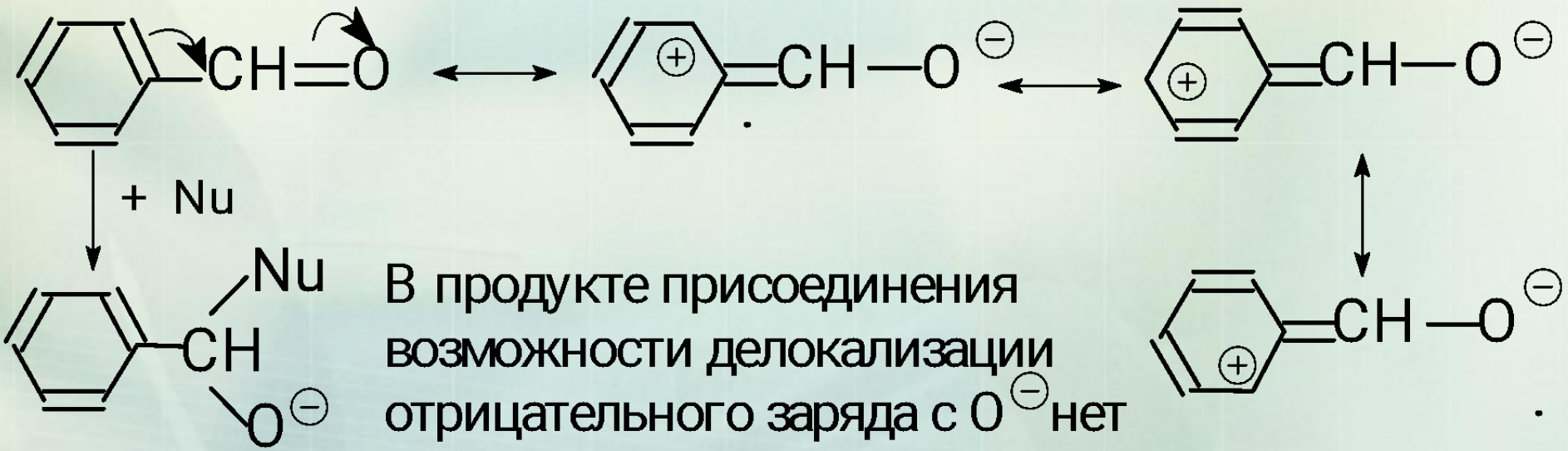
АЛЬДЕГИДЫ | **КЕТОНЫ**



трихлорэтаналь | метаналь | этаналь | пропанон | бутанон

Уменьшение реакционной способности оксосоединений

Ароматические альдегиды

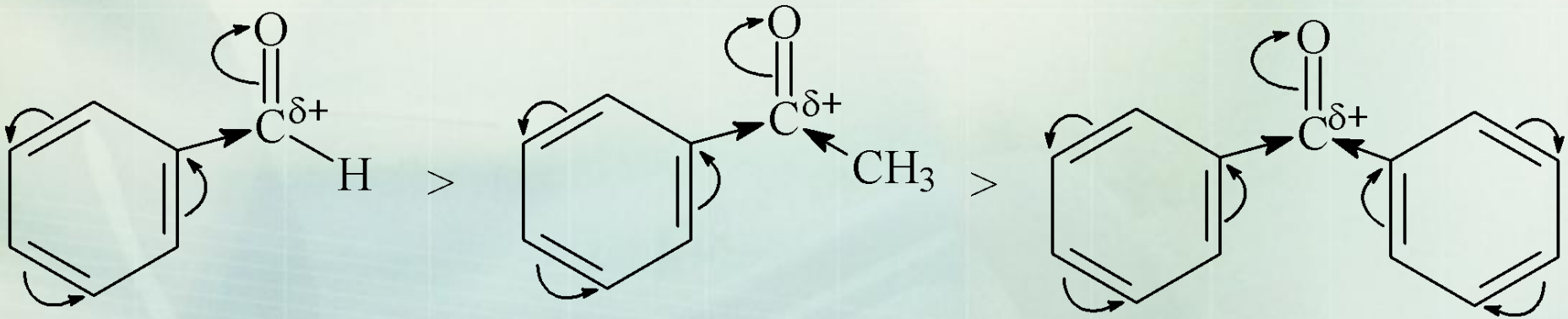


ароматические альдегиды заметно менее реакционноспособны по сравнению с алифатическими

Реакции нуклеофильного присоединения

Сравнение реакционной способности *альдегидов и кетонов*

электронные факторы



бензальдегид ацетофенон бензофенон

арилалкильные кетоны

Уменьшение реакционной способности оксосоединений

Стерическое влияние заместителей
(пространственные факторы)

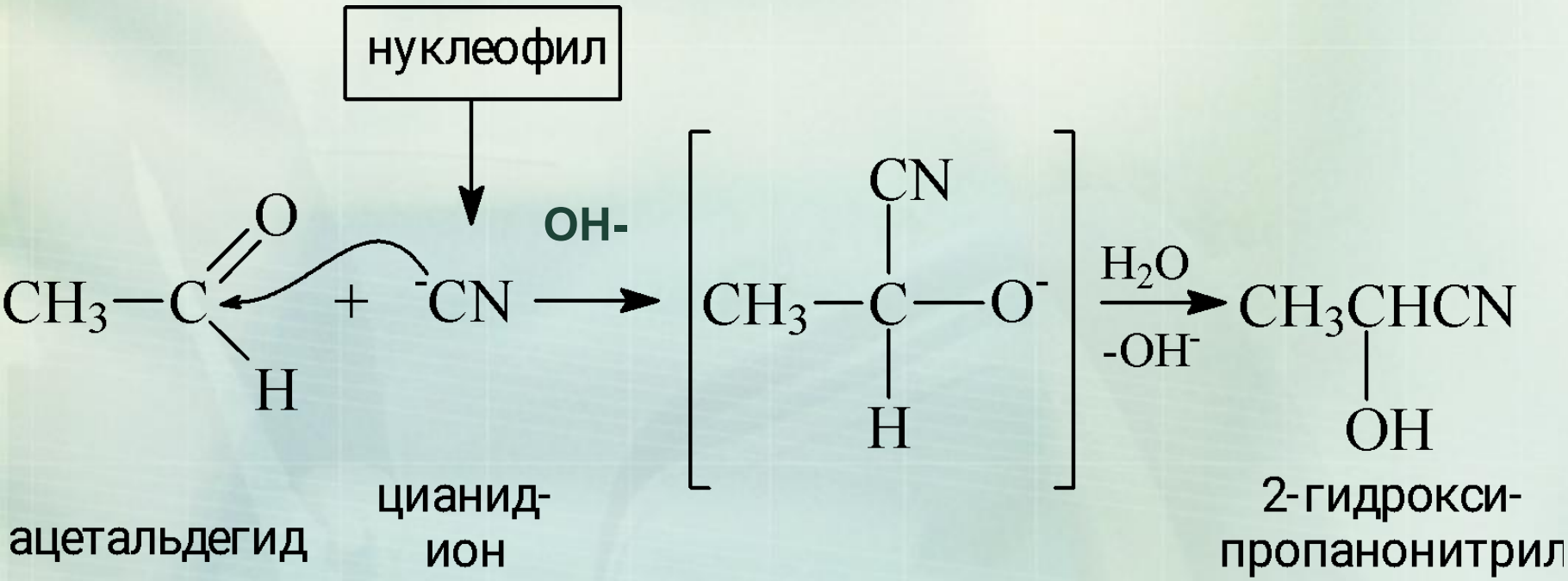
$$\begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\!\!>C=O \;>\; \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=O \;>\; \begin{matrix} H_3C \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C=O \;>\; \begin{matrix} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{matrix}\!\!>C=O \;.$$

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

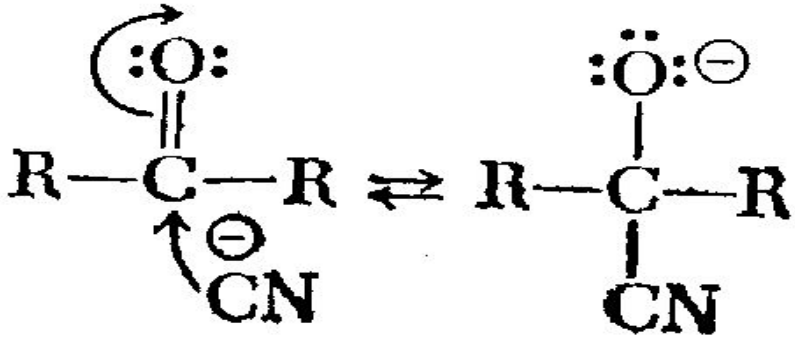
Гидроксинитрилами ***называются соединения, содержащие в молекуле гидроксильную группу и цианогруппу***



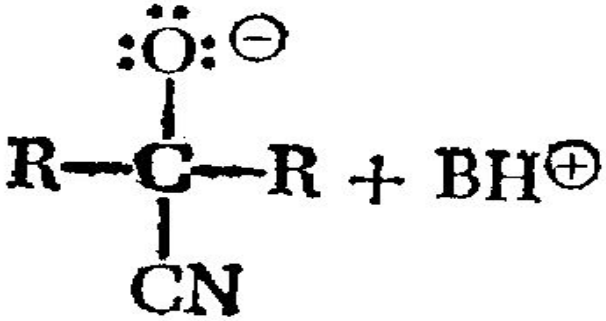
ОБРАЗОВАНИЕ ЦИАНГИДРИНОВ.

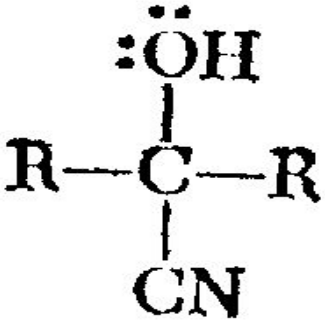
$$H{-}CN + B: \rightleftarrows BH^{\oplus} + CN^{\ominus} \text{ (быстро)}$$

основание



(медленно)





(быстро)

Многоножка

Apheloria corrugata

при нападении муравьёв

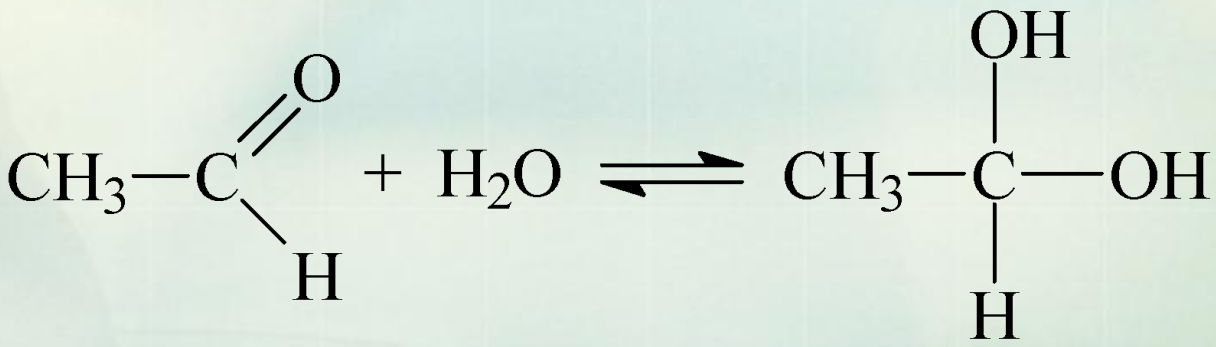
выделяет пары очень ядовитой

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

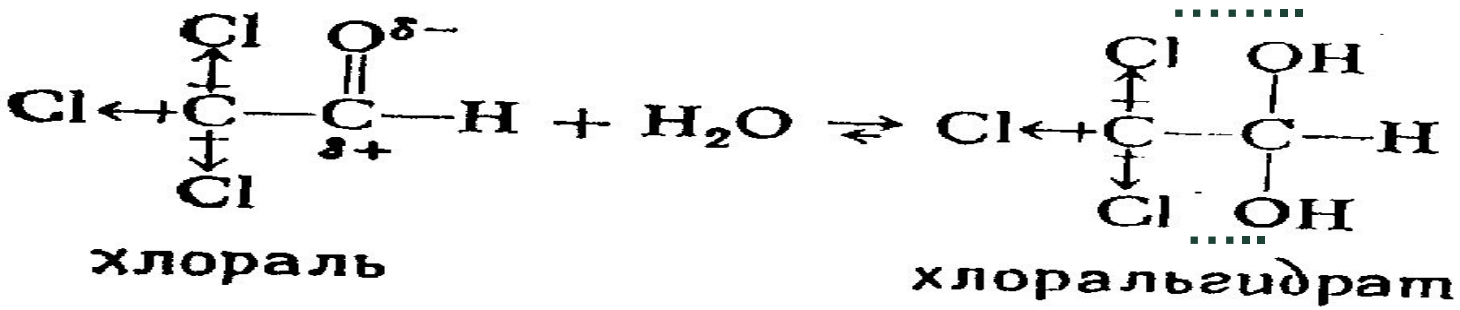


ацетальдегид

гидрат ацетальдегида

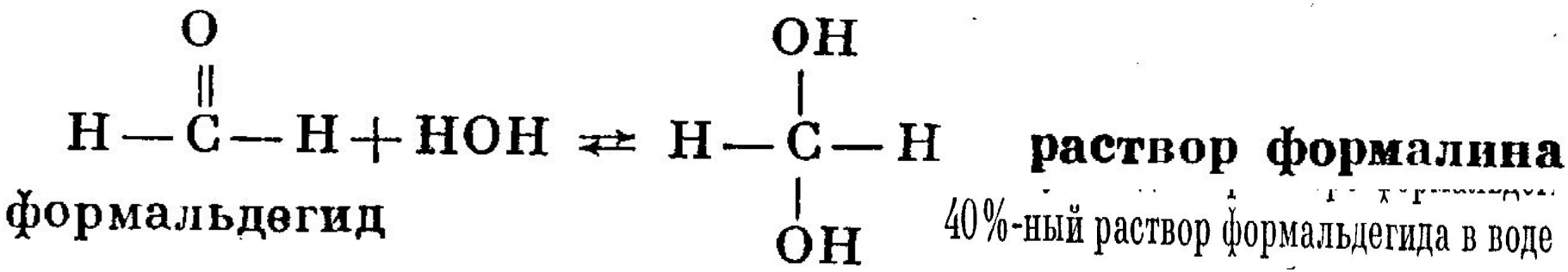
Гем-диол

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



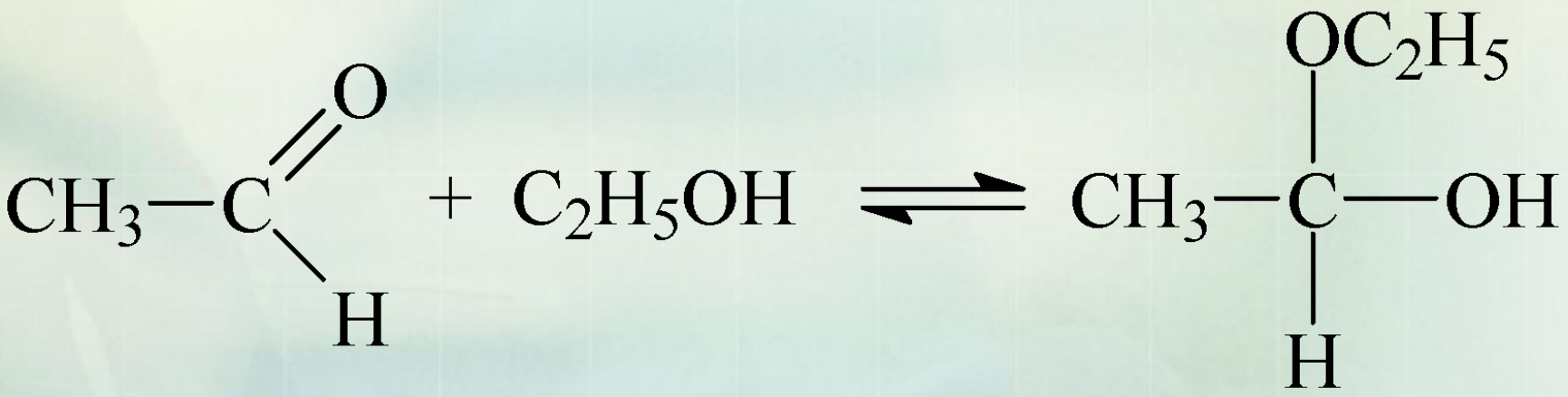
Хлоральгидрат применяется в медицине как успокаивающее и снотворное средство, а также в ветеринарии для анестезии крупных животных, например лошадей и свиней.

Формалин



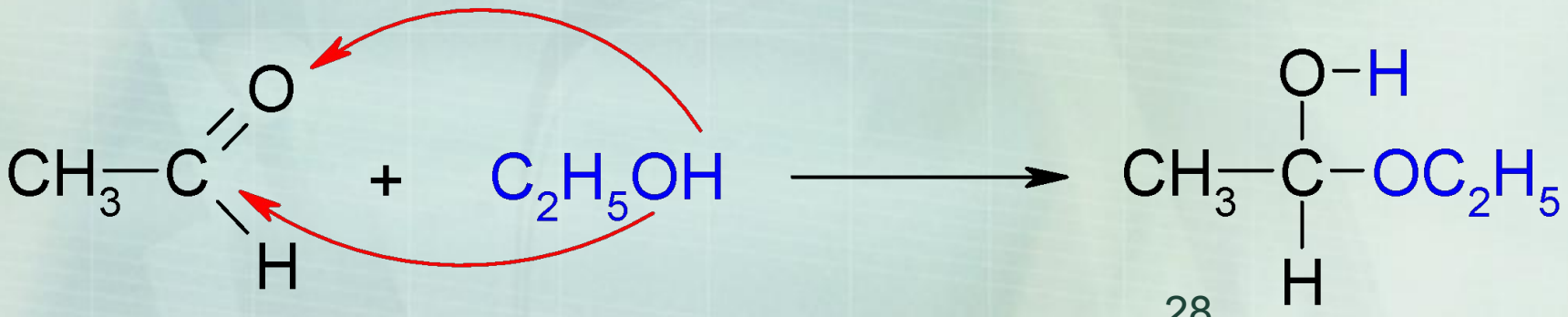
Применяется в качестве стерилизующего вещества, а также (в патологии) как фиксирующее вещество для хранения *биологических препаратов.*

3. Взаимодействие со спиртами



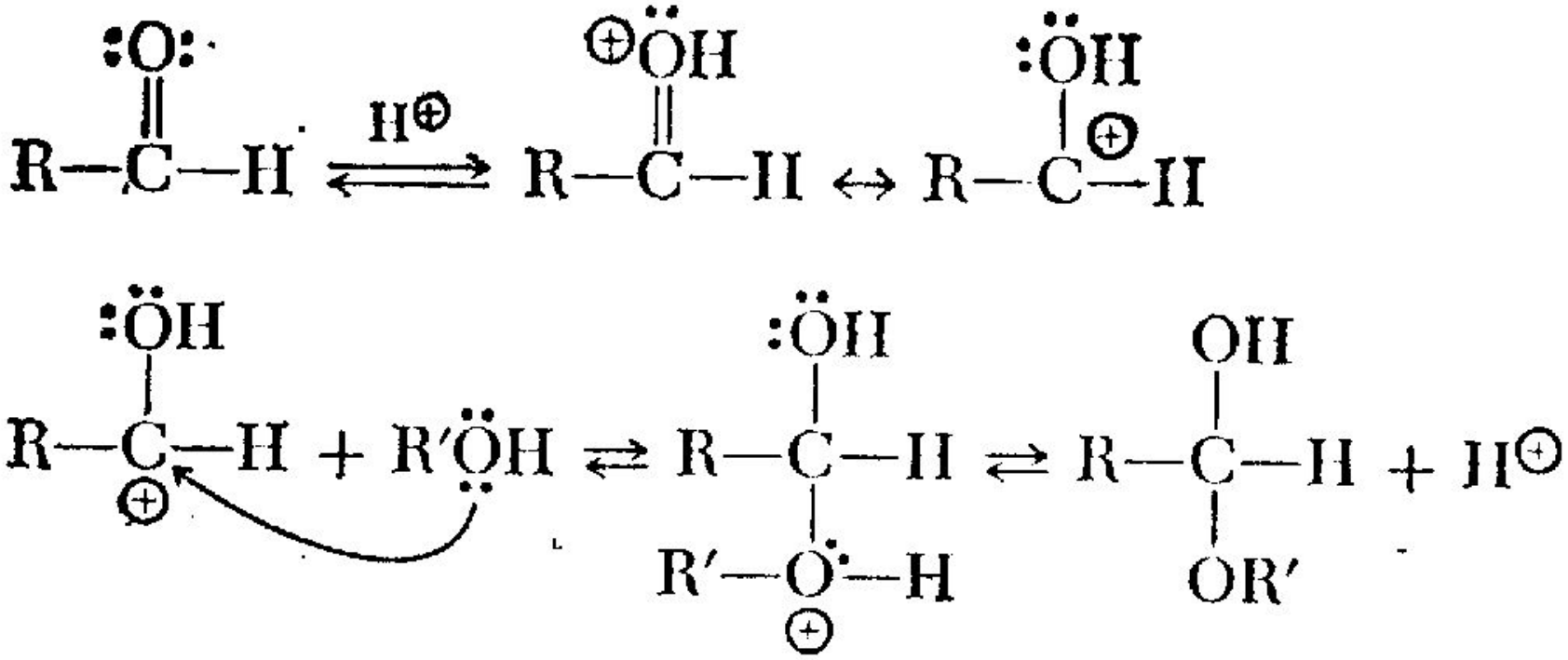
ацетальдегид

1-этоксиэтанол
(полуацеталь)

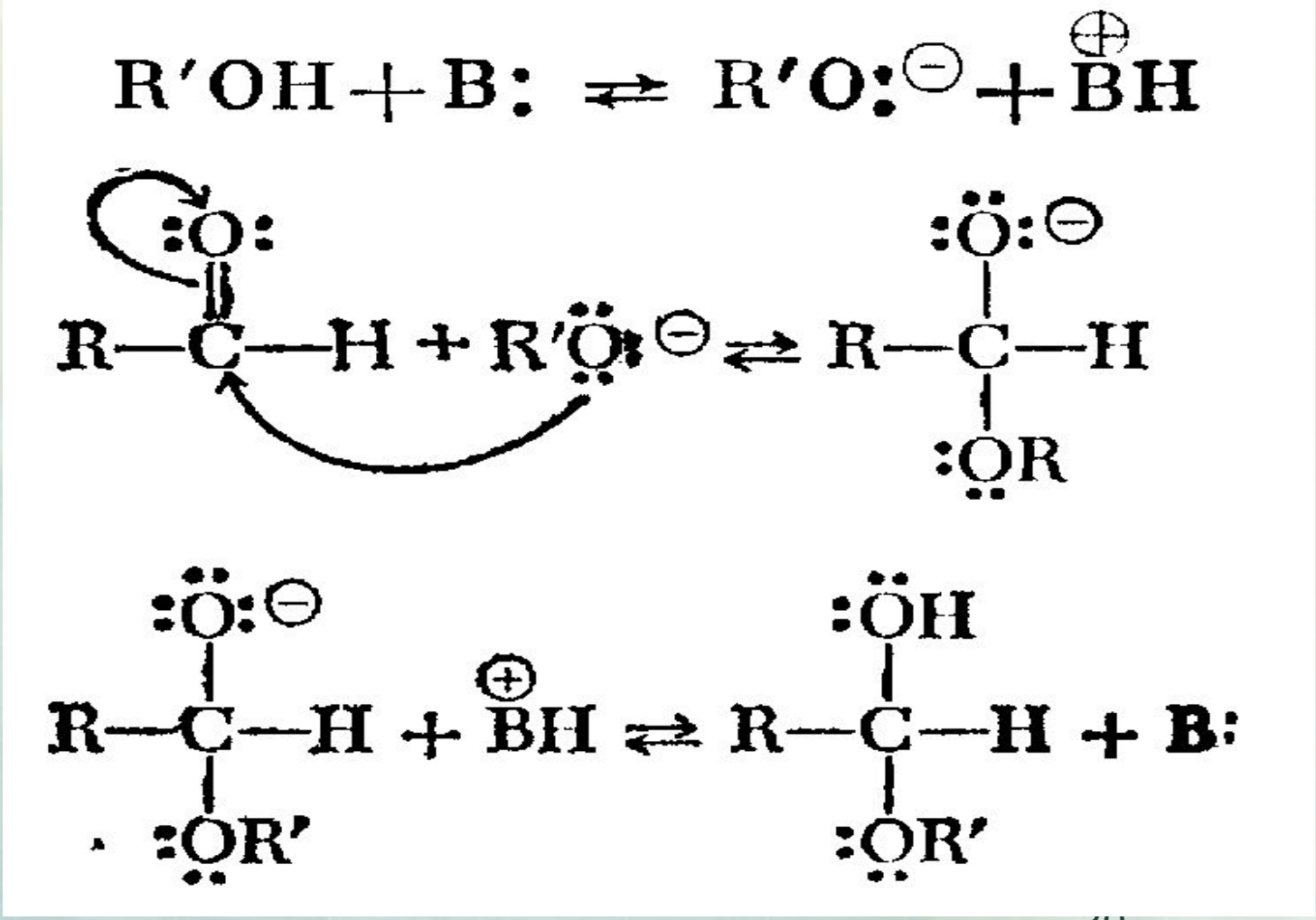


Образование полуацеталей

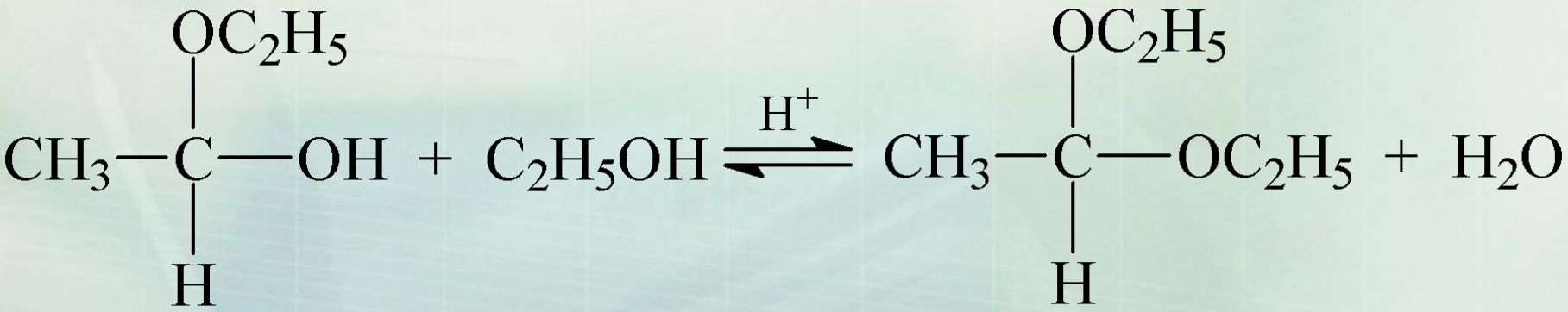
Кислотный катализ:



Основной катализ:

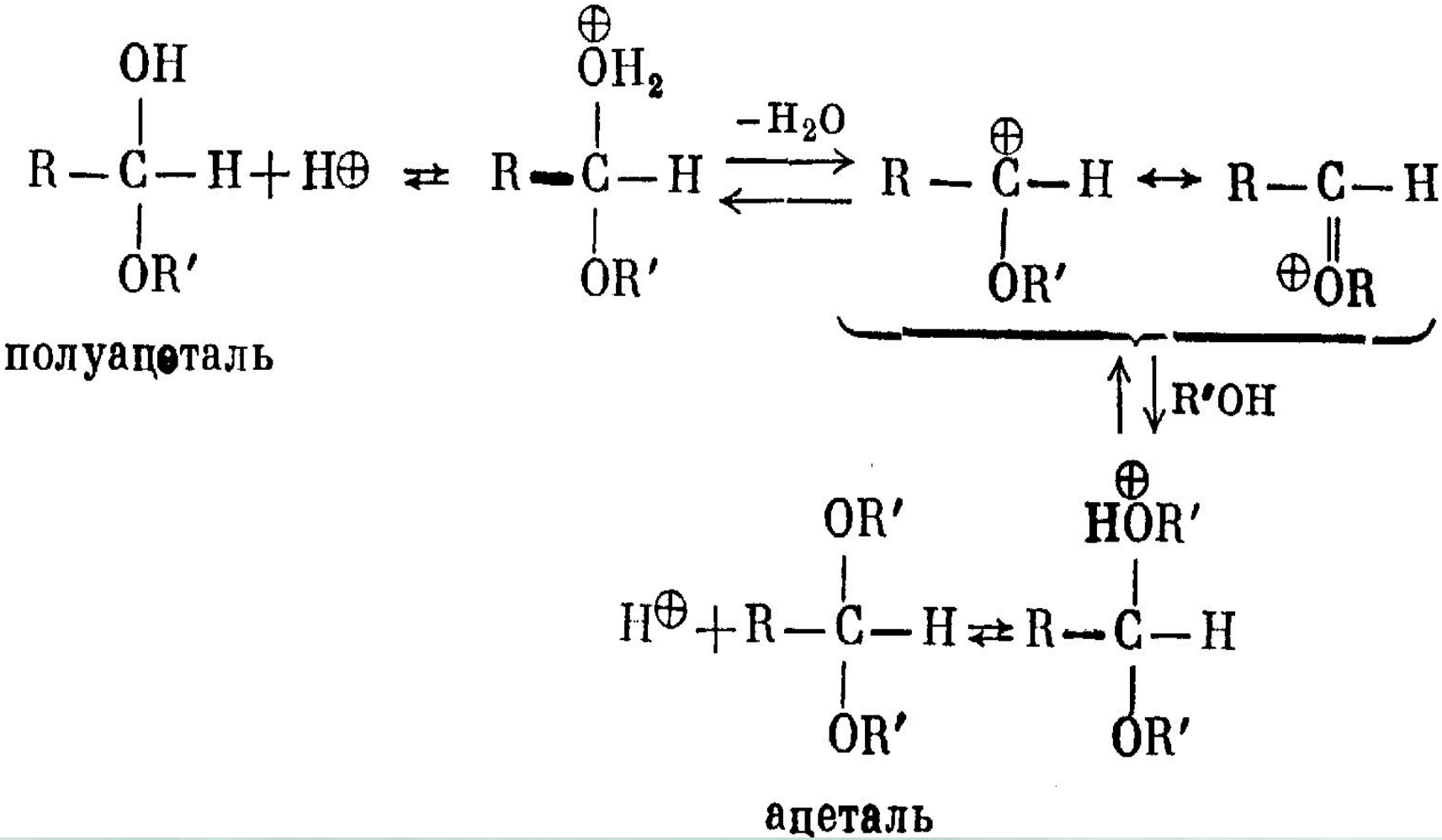


Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора



1,1-диэтоксиэтан
(ацеталь)

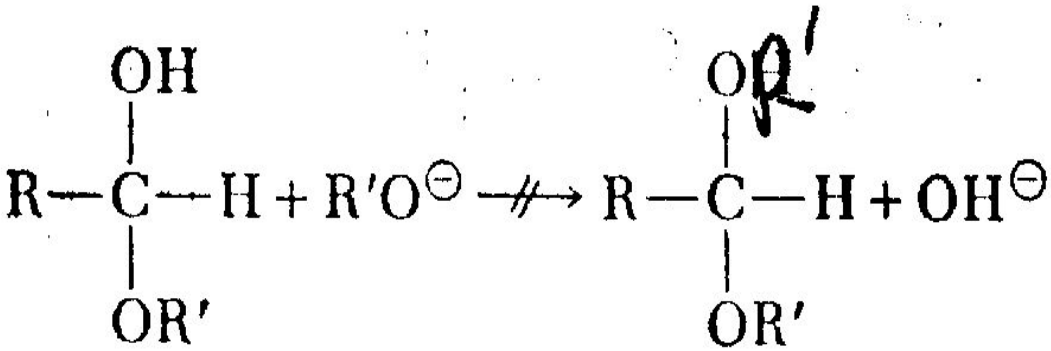
Полуацеталь превращается в ацеталь только в присутствии кислотного катализатора



Образование ацеталя не катализируется основанием.

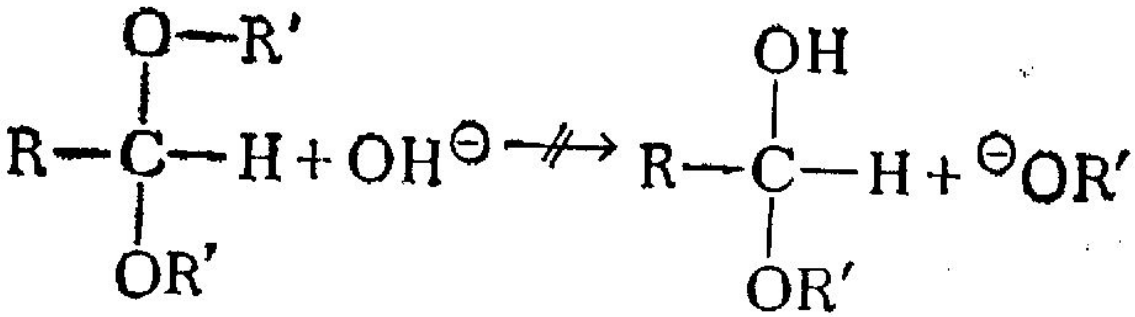
А. $R'O{-}H + B: \rightleftharpoons R'O^{\ominus} + BH$

Б.



реакция не идет

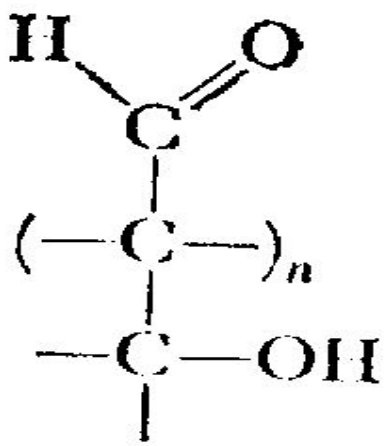
Ацетали устойчивы к щелочному гидролизу.



реакция не идет

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

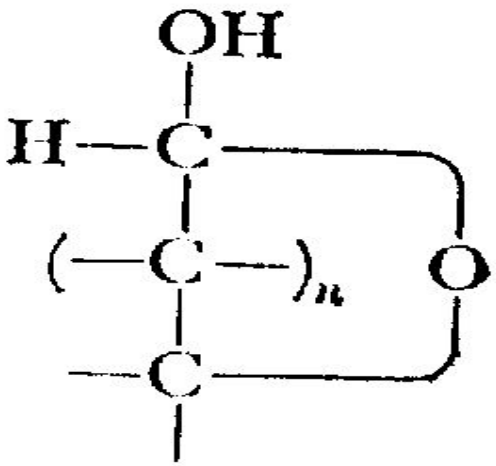
Внутримолекулярное образование полуацеталя



$n = 2,3$

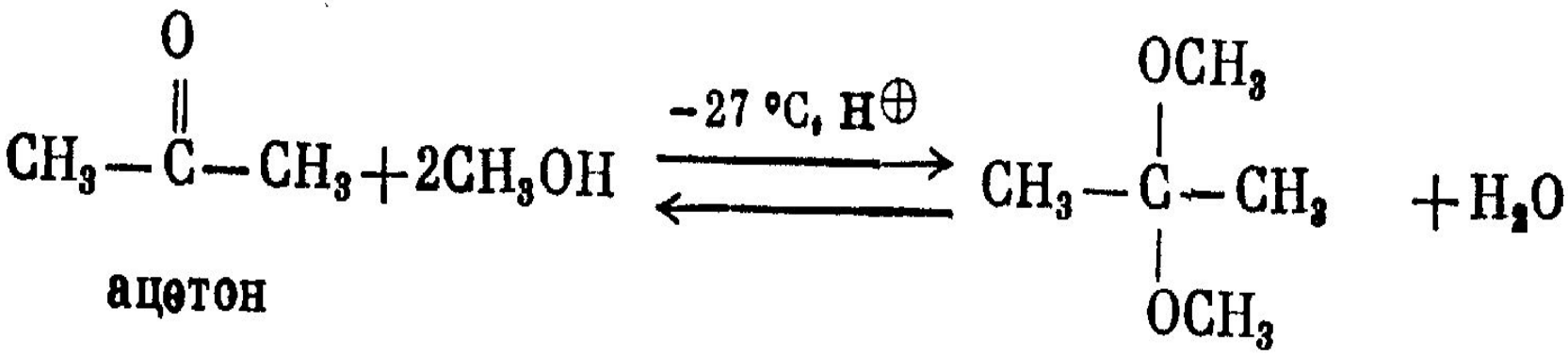
ациклический оксиальдегид

$\rightleftarrows$



циклический полуацеталь

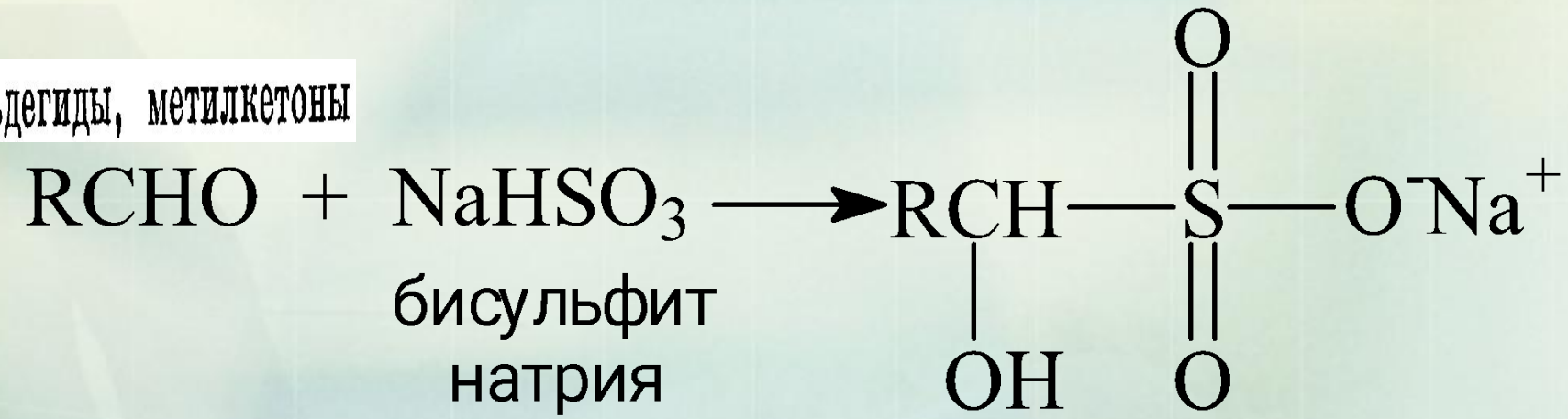
Кетали



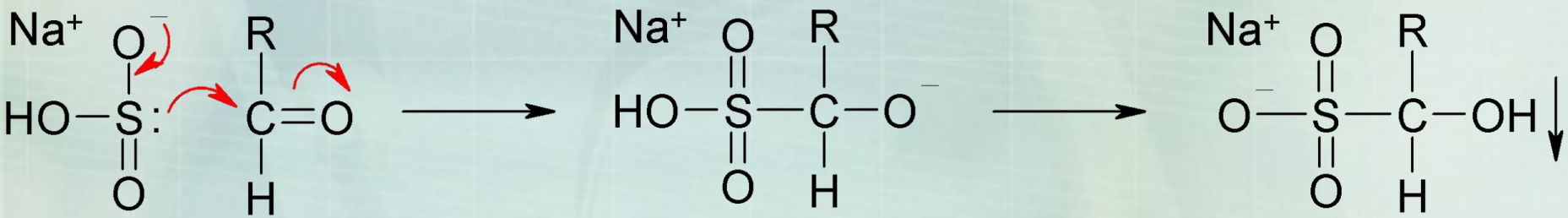
этот кеталь применяют для удаления воды, образующейся в других реакциях, и для химического высушивания соединений.

4. Присоединение бисульфита

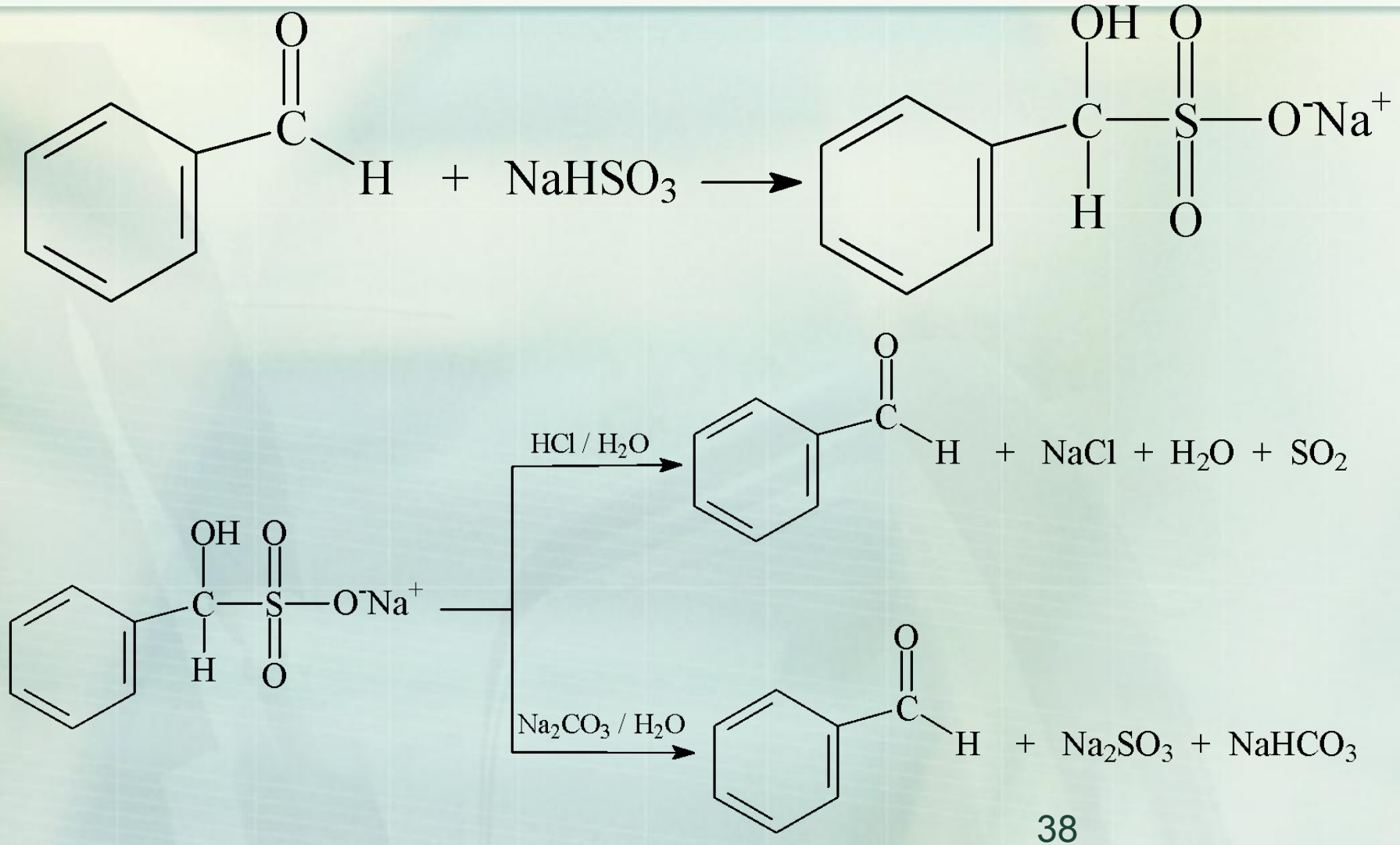
Альдегиды, метилкетоны



альдегид-бисульфитный аддукт



Присоединение бисульфита



5.Реакции с магнийорганическими соединениями

$$R{-}Hal + Mg \xrightarrow{C_2H_5OC_2H_5} \overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta+}{Mg}Hal$$

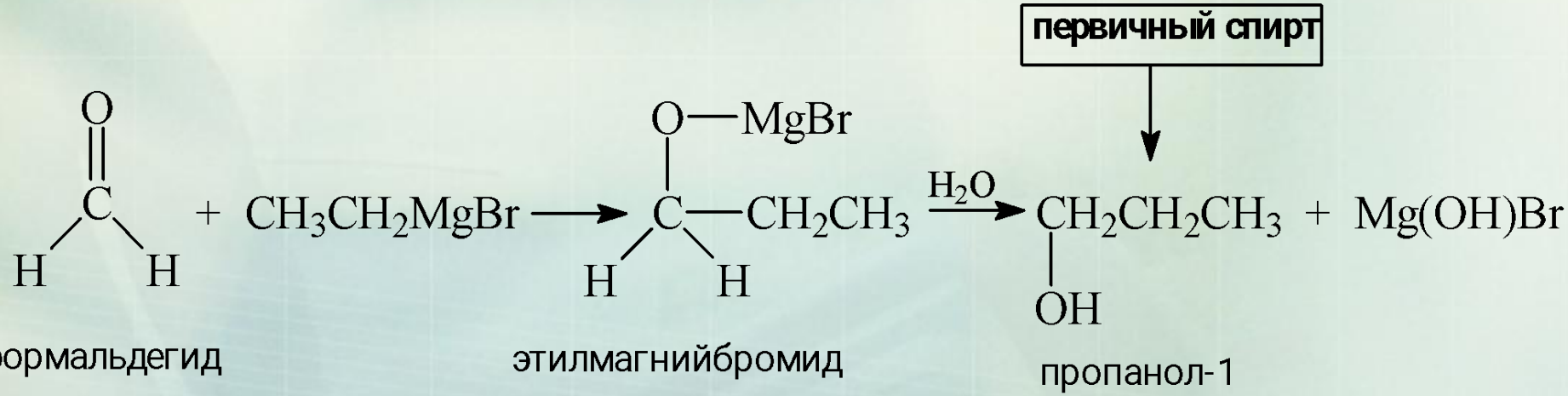
реактив Гриньяра

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 магнийорганическими соединениями

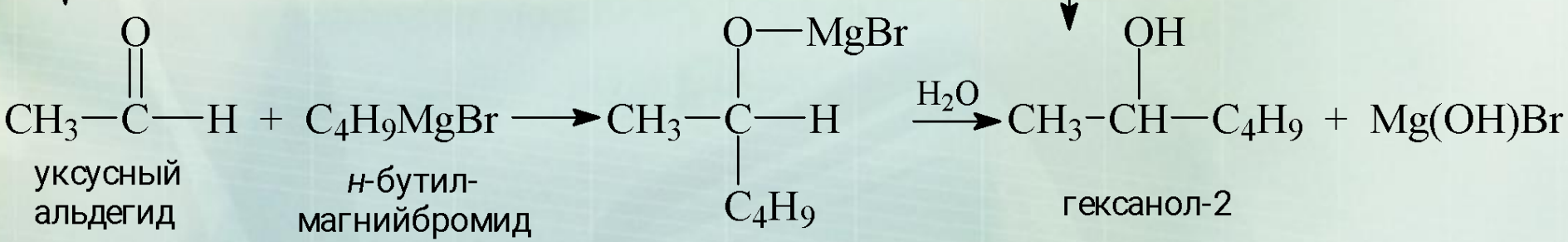


Карбонилсодержащие соединения. Химические свойства

Реакции с магнийорганическими соединениями

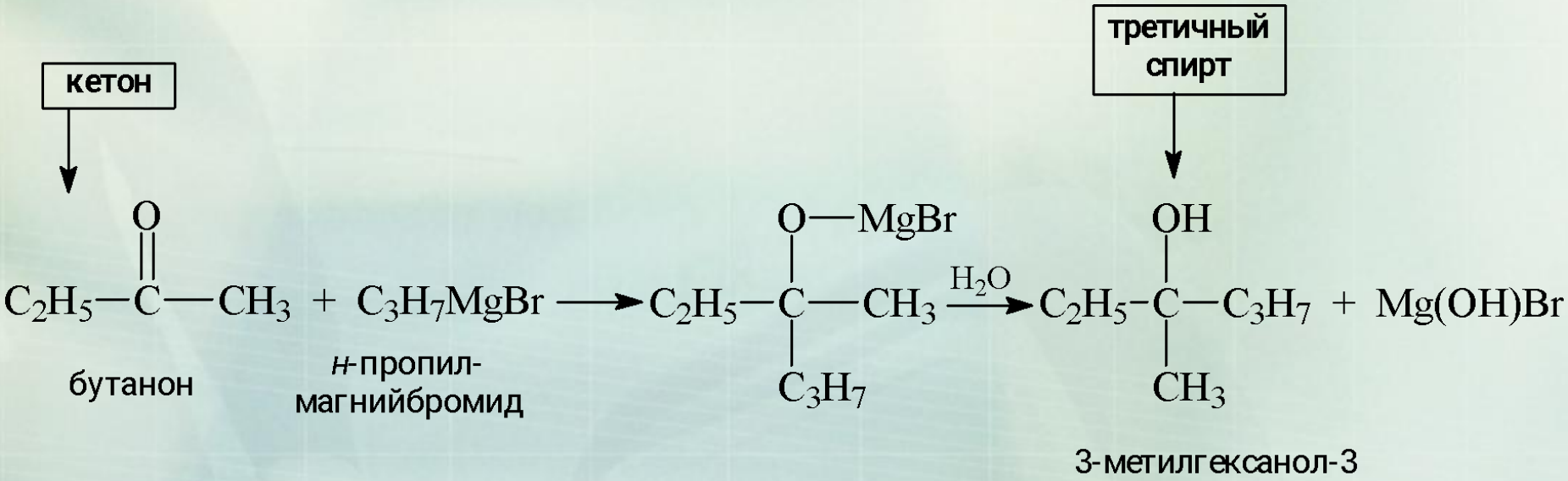
альдегид

вторичный спирт

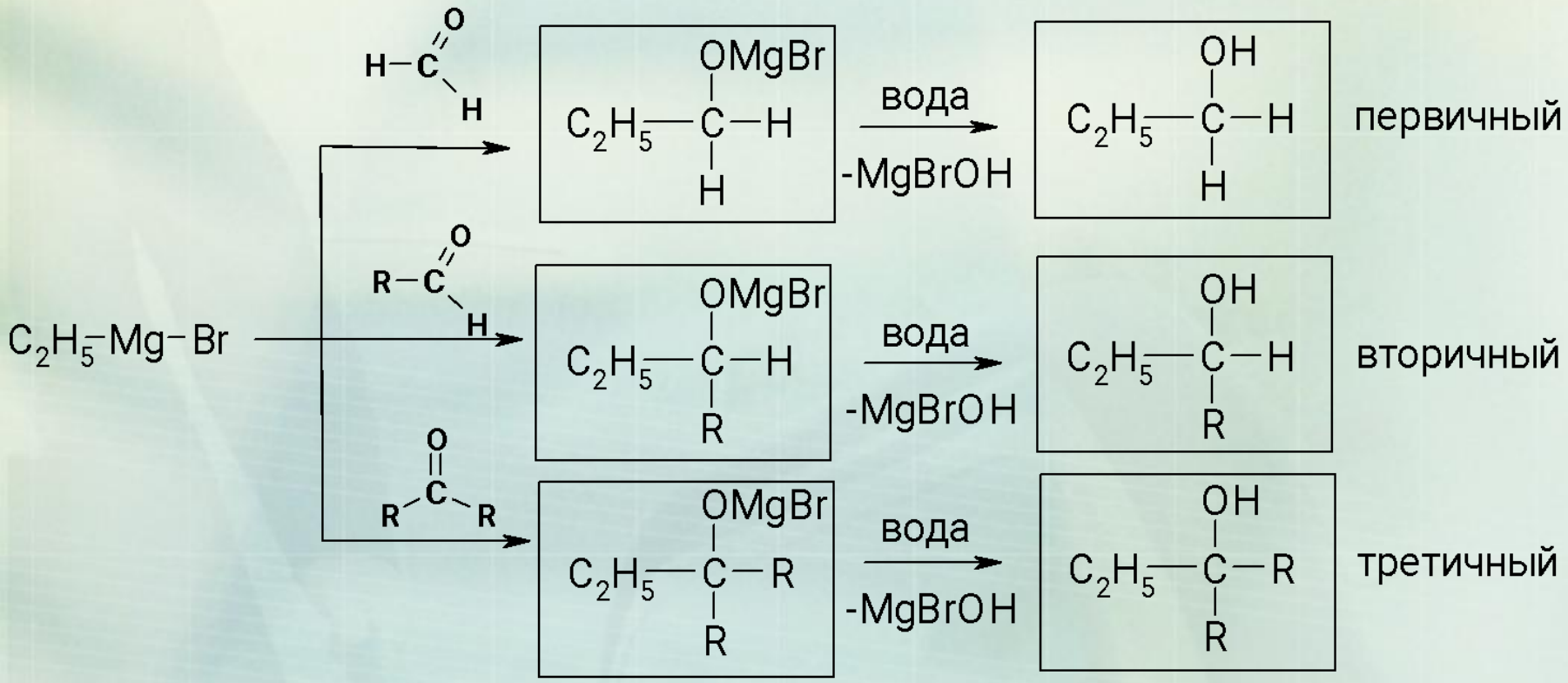


Карбонилсодержащие соединения. Химические свойства

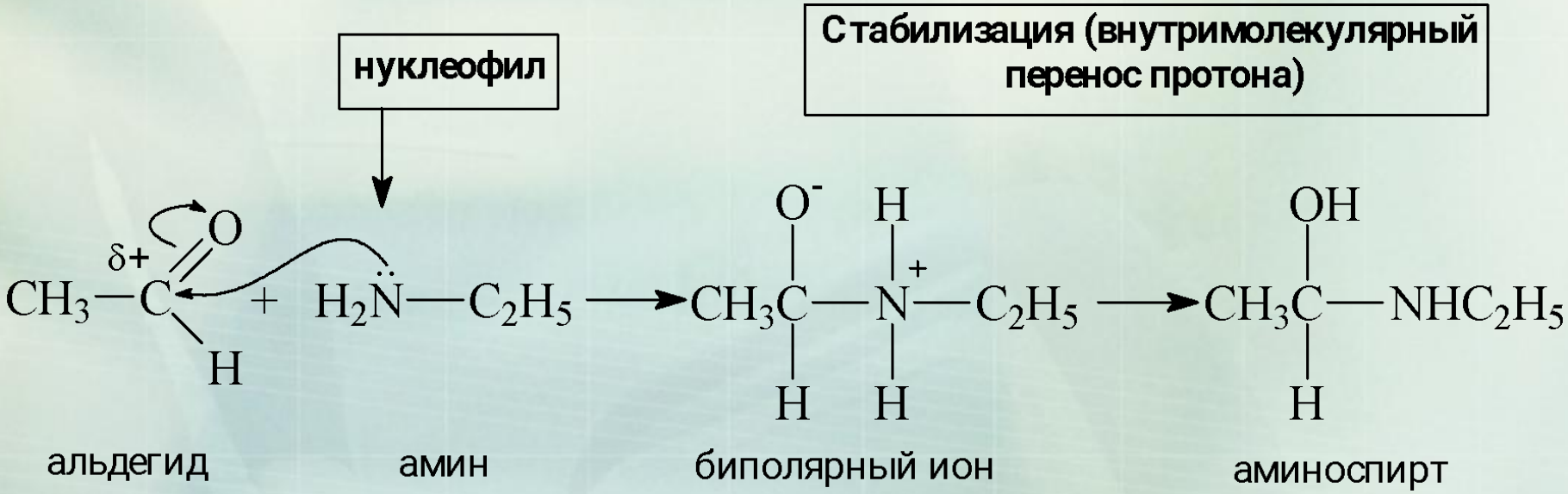
Реакции с магнийорганическими соединениями



Присоединение металлоорганических соединений

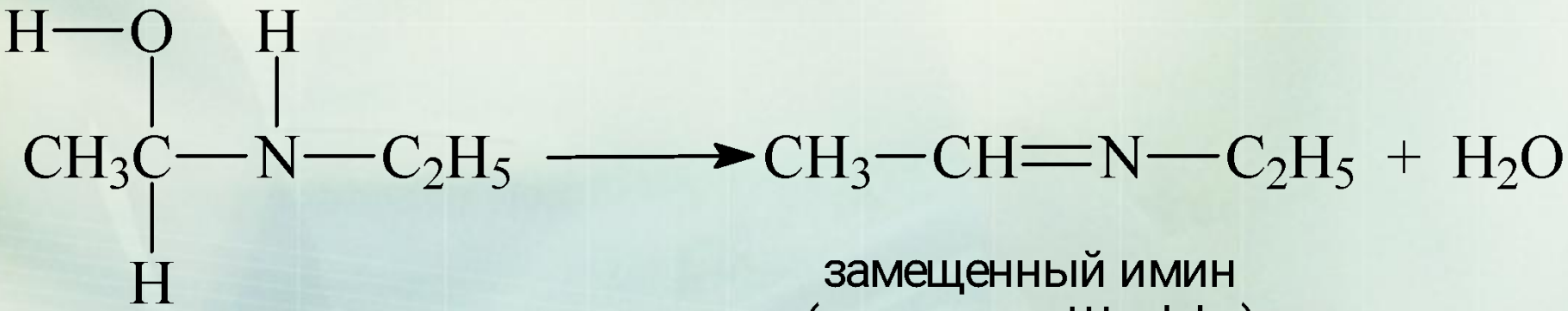


6. Взаимодействие с аминами



1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ *AN*

Взаимодействие с аминами

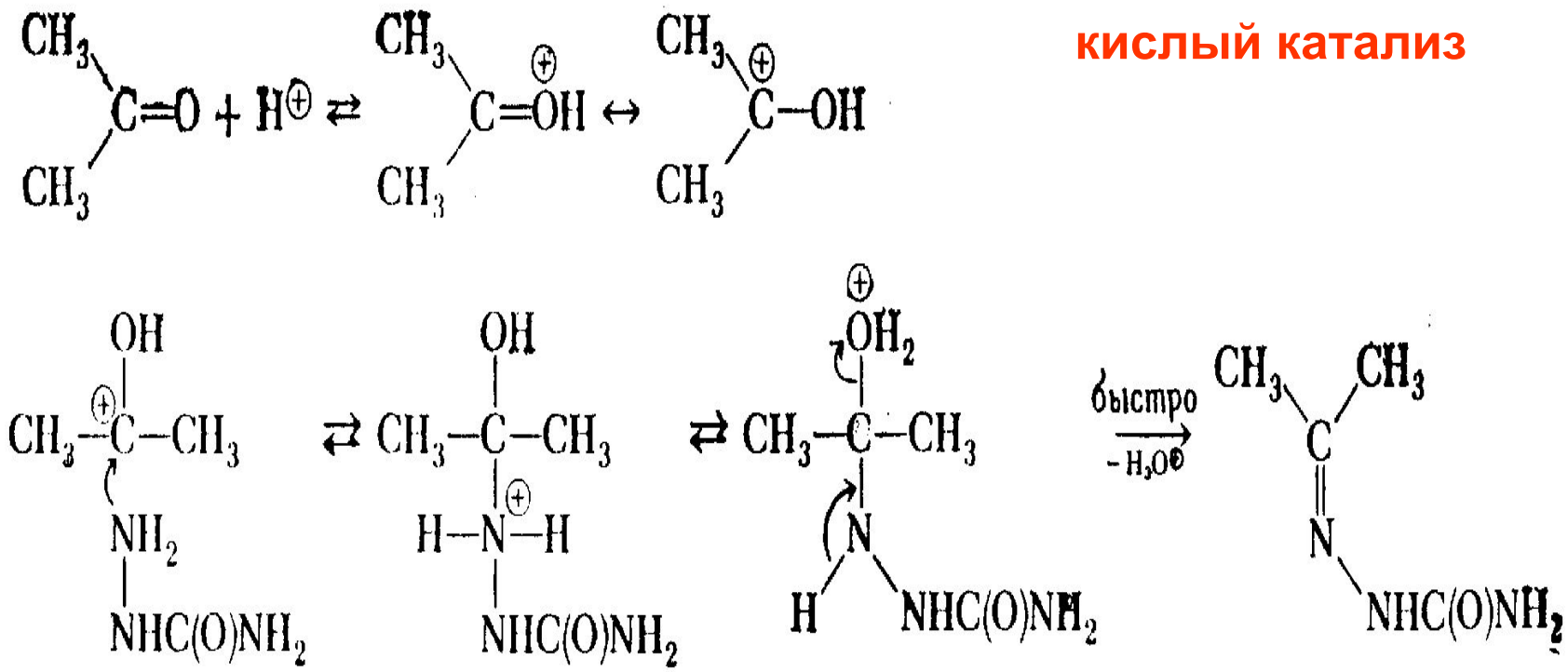


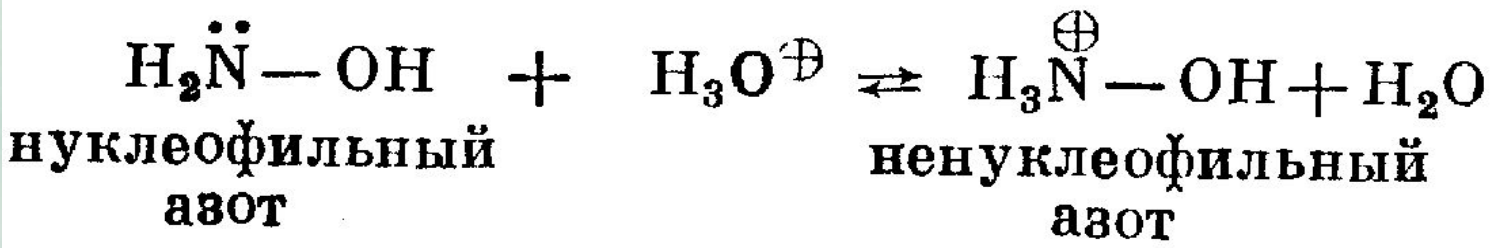
аминоспирт

замещенный имин
(основание Ш иффа)

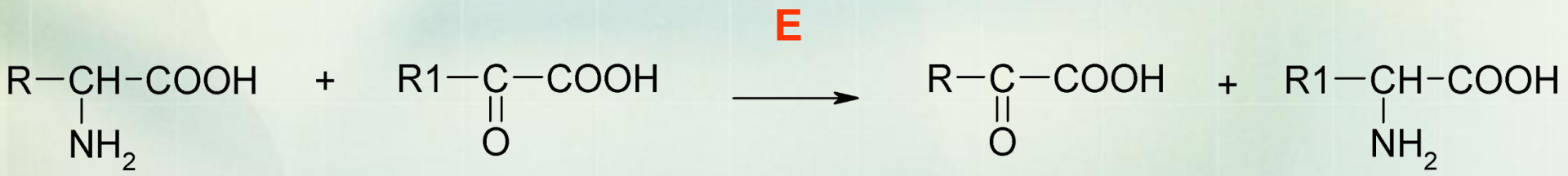
2. 1,2 – ОТЩЕПЛЕНИЕ, *E*

кислый катализ





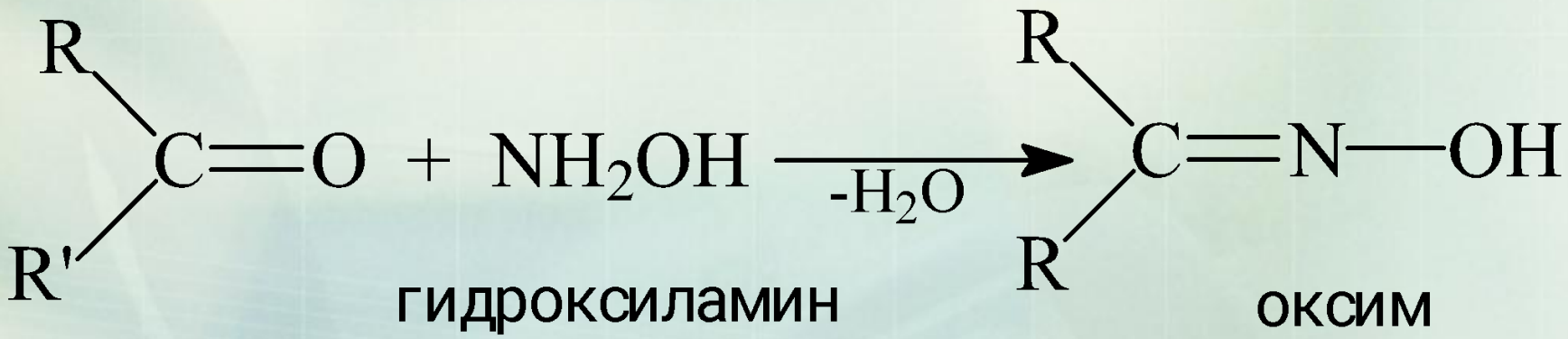
Присоединение аммиака и аминов. Биологическое значение.



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

47

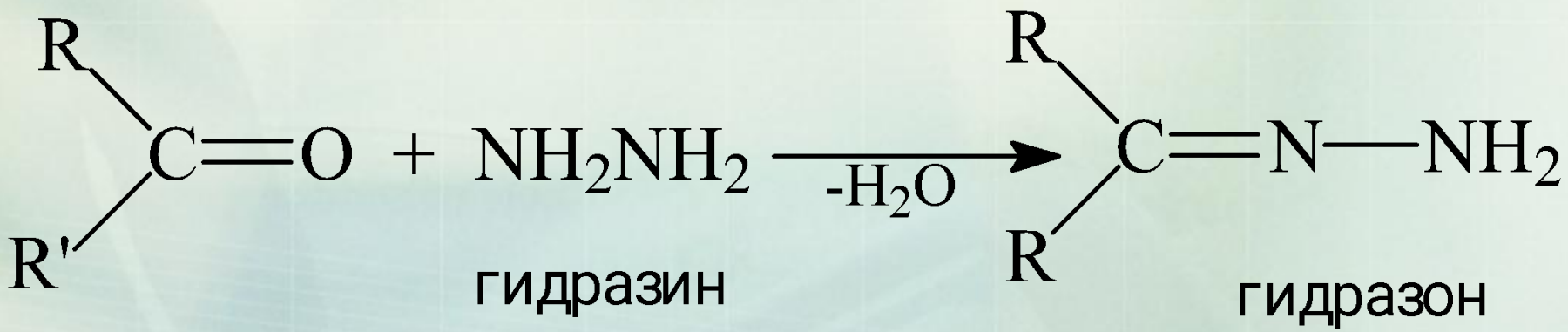
Взаимодействие с аминами



Альдегид R'=H

Кетон R'≠H

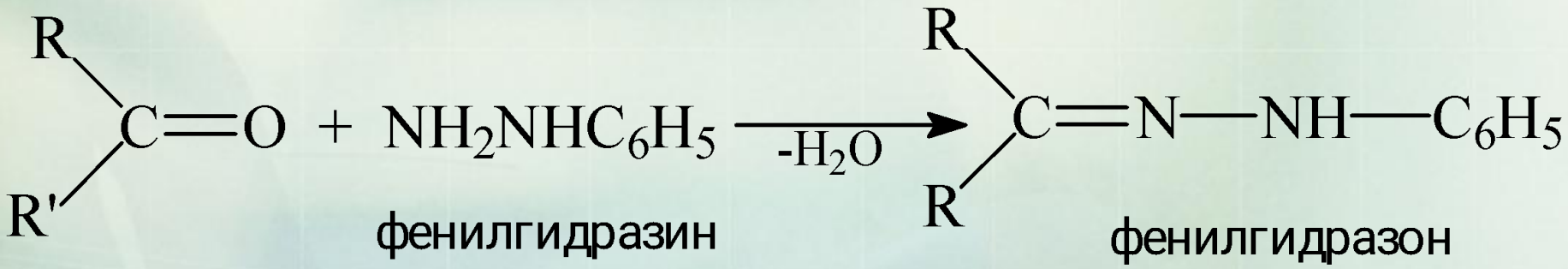
Взаимодействие с аминами



Альдегид R'=H

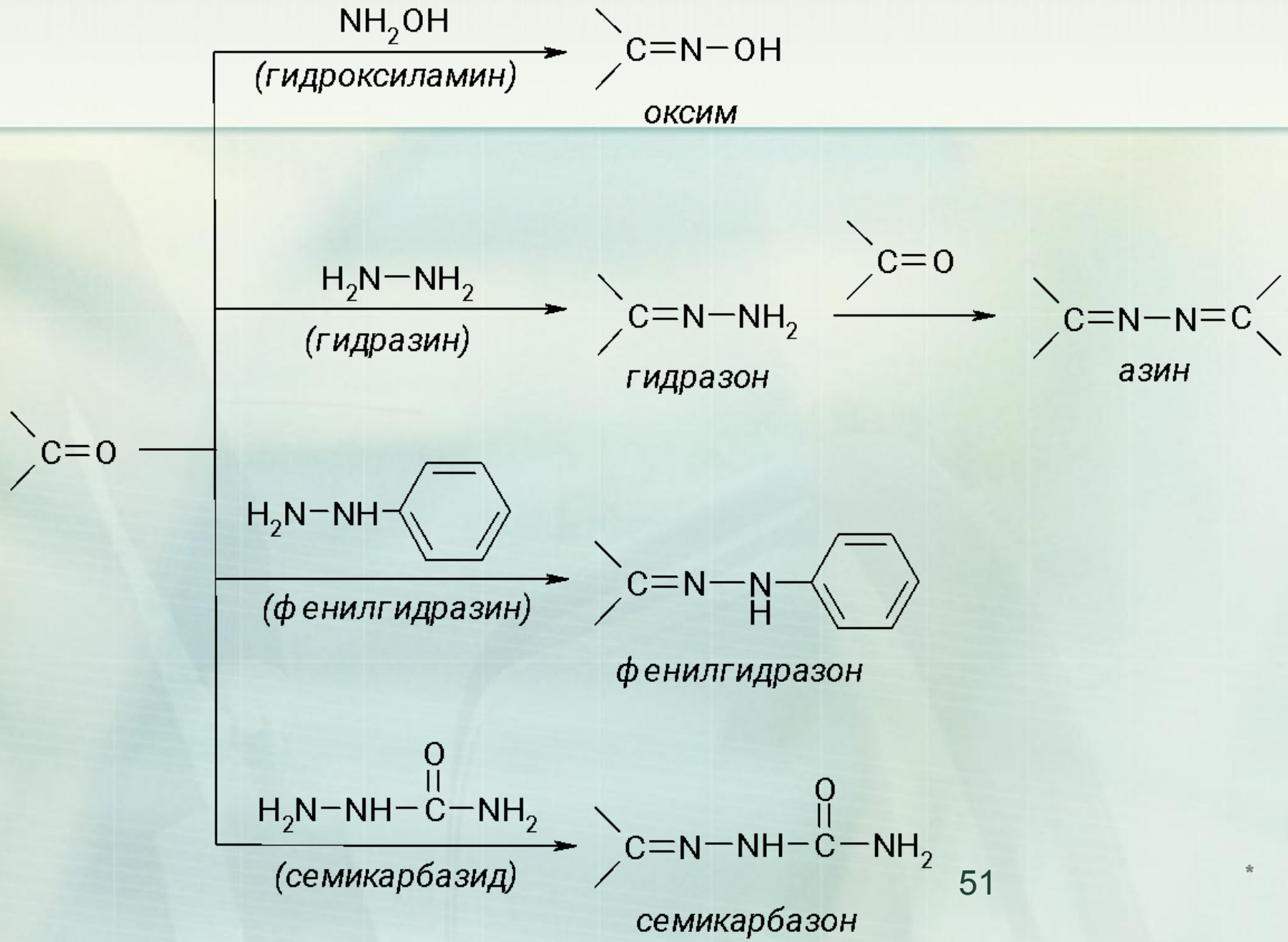
Кетон R'≠H

Взаимодействие с аминами

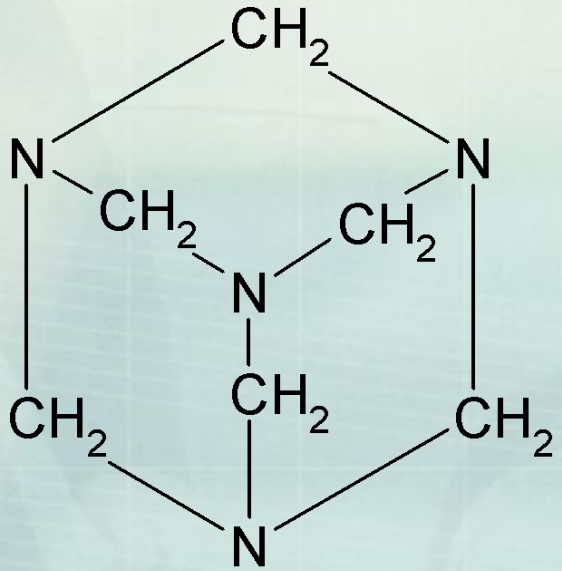


Альдегид R'=H

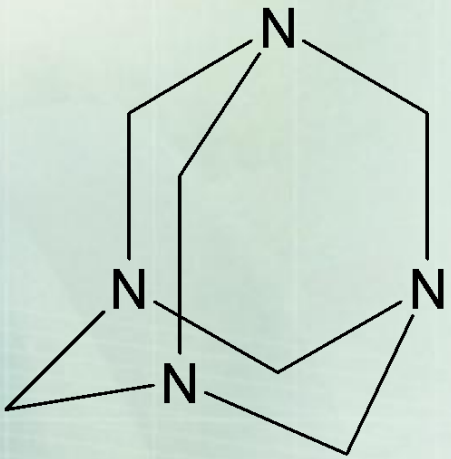
Кетон R'≠H


NH2OH
(гидроксиламин)
C=N−OH
оксим
H2N−NH2
(гидразин)
C=N−NH2
гидразон
C=O
C=N−N=C
азин
C=O
H2N−NH
(фенилгидразин)
C=N−N
H
фенилгидразон
O
H2N−NH−C−NH2
(семикарбазид)
O
C=N−NH−C−NH2
семикарбазон

- **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.

52

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

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

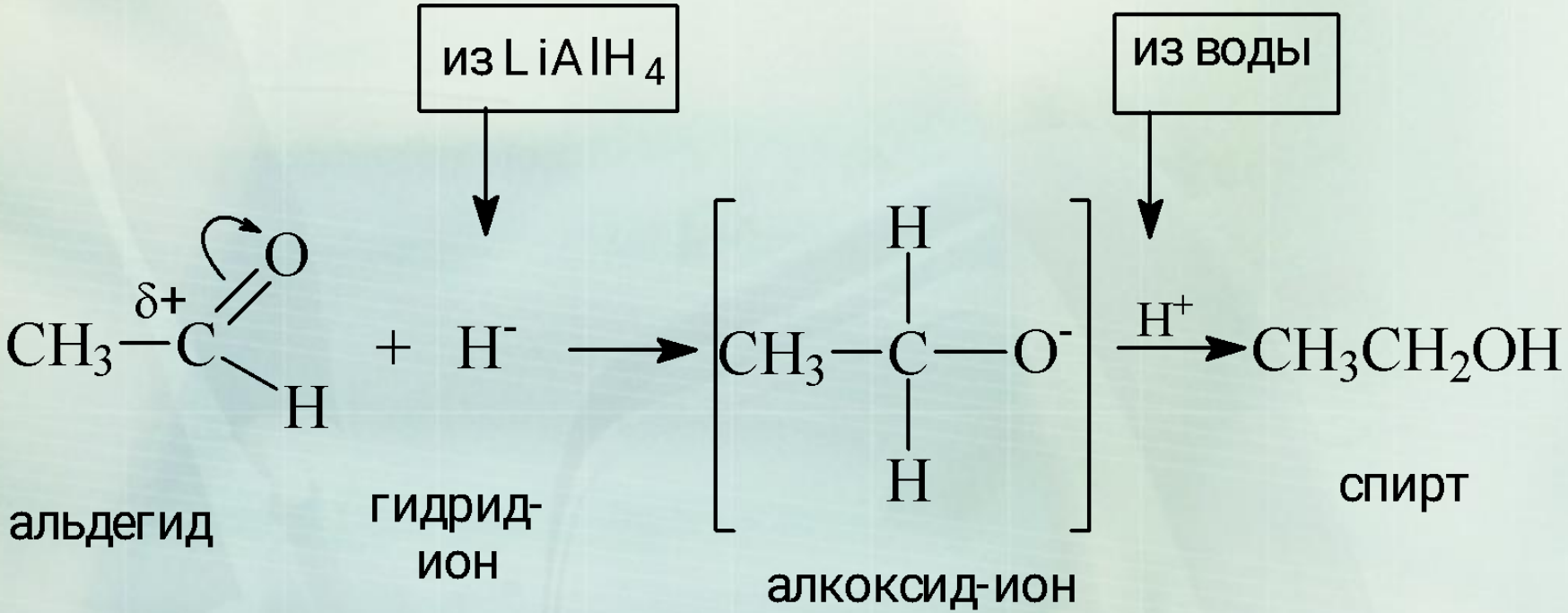
$>C=O + H_2$ (Pt, Pd, Ni-Raney, Rh) $\rightarrow >CH-OH$;

- **б) восстановление натрием в спирте**

$$>C=O + Na + C_2H_5OH \rightarrow >CH-OH$$

Восстановление оксосоединений

в) восстановление комплексными гидридами металлов;



г) восстановление по Клемменсену

>C=O + HCl (*конц.*) + Zn (*мелкие стружки или пыль*) / Hg → >CH2 ;

д) восстановление по Кижнеру– Вольфу:

$$>C = NNH_2 + KOH \xrightarrow[\text{Äèýòèëåíãëèêîëü}]{300\ ^{o}C} >CH_2 + N_2 .$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R' + H_2N-NH_2 \xrightarrow[180^{\circ}\,C]{KOH;\ (HOCH_2CH_2)_2O} RCH_2R'$$

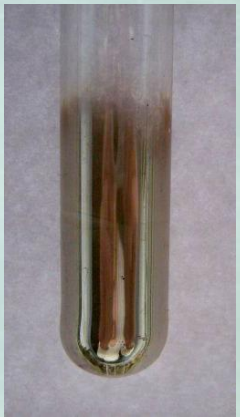
8. Реакции окисления

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

$$Ag_2O + NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+OH^-$$

$$R\text{-}CH{=}O + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \Rightarrow RCOONH_4 + 2\,Ag + 3\,NH_3 + H_2O$$

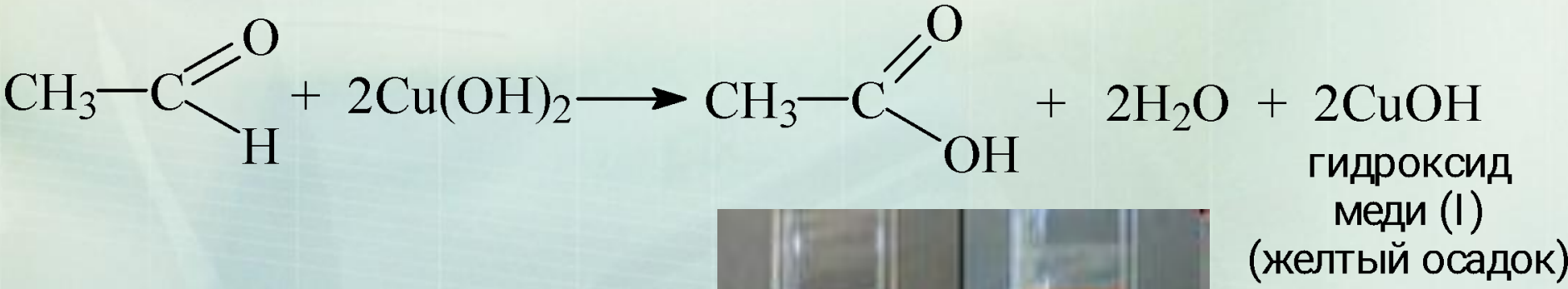
Другие окислители также могут окислять альдегиды до кислот, например, $KMnO_4$, CrO_3/H_2SO_4 и др.



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

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

гидроксид меди (II)
(голубой осадок)



гидроксид
меди (I)
(желтый осадок)

$$2CuOH \longrightarrow Cu_2O + H_2O$$

оксид
меди (I)
(красный
осадок)

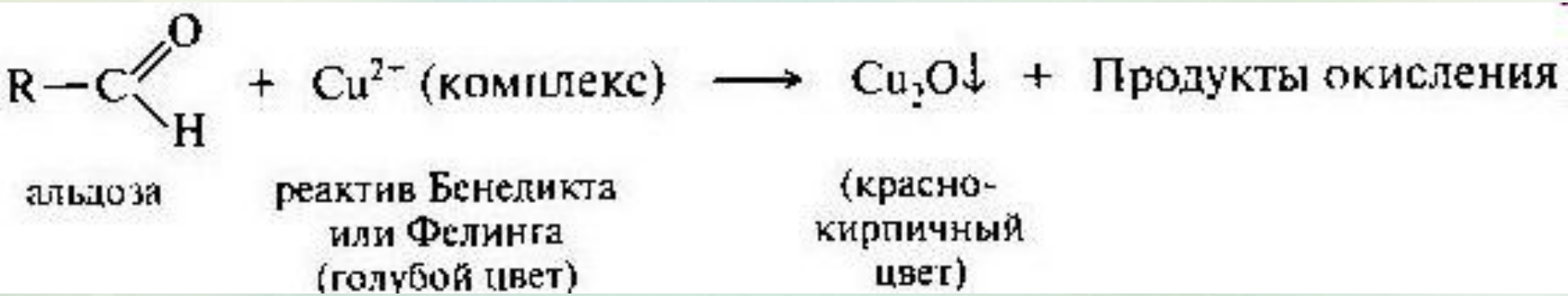
РЕАКТИВ ФЕЛИНГА

- **$R{-}CH{=}O + Cu(OH)_2 + KOOC{-}(CHOH)_2{-}COONa + KOH \rightarrow$** *Реактив Фелинга (голубого цвета)*

$\rightarrow$ $R{-}COOK$ + $Cu_2O\downarrow$.

Красный осадок

Реактив Бенедикта (щелочной раствор цитрата двухвалентной меди)



Окисление кетонов

Концентрированная HNO_3, хромовая смесь ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) или $KMnO_4$ в сильно кислой среде и при нагревании, окисляют кетоны до смеси 4-х карбоновых кислот.

$$RCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2R' \xrightarrow{[O]} RCOOH + R'CH_2COOH + RCH_2COOH + R'COOH.$$

Реакция Байера-Виллигера, 1899 :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C{=}O \;+\; R''C(=O)OOH \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R'O \end{matrix}\!>\!C{=}O \;+\; \begin{matrix} RO \\ R' \end{matrix}\!>\!C{=}O \;;$$

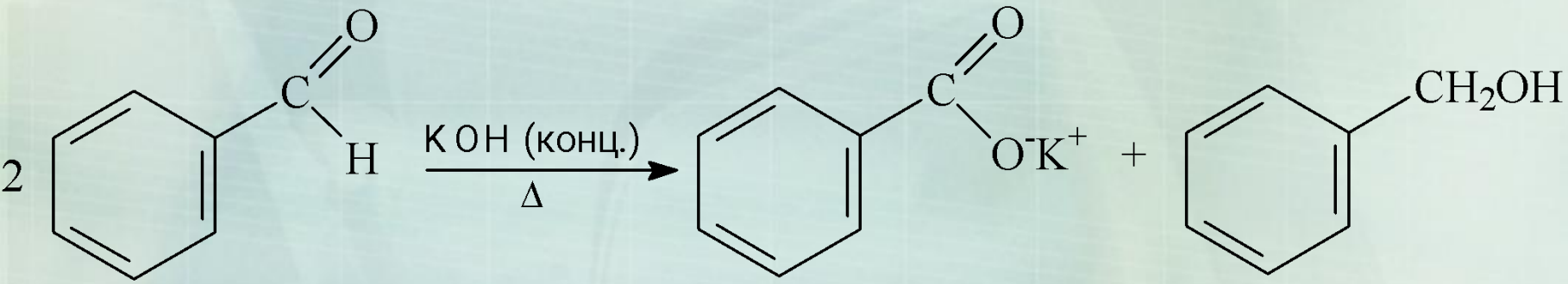
R'': C_6H_5, CH_3, CF_3

кетон ***сложный*** ***эфир***

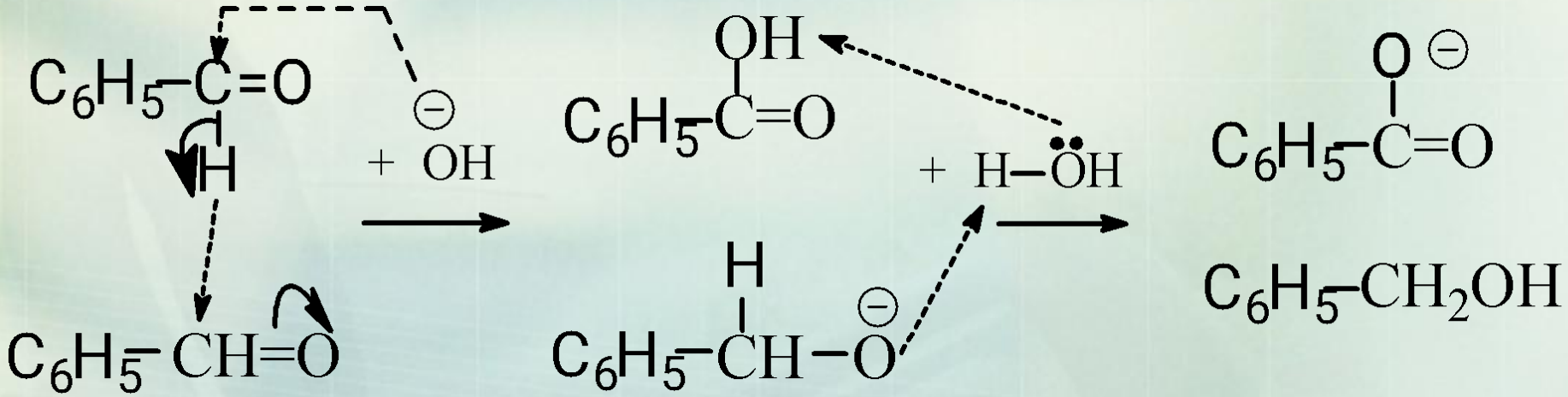
*

9. Реакция Канниццаро
(реакция диспропорционирования, реакция самоокисления - самовосстановления)

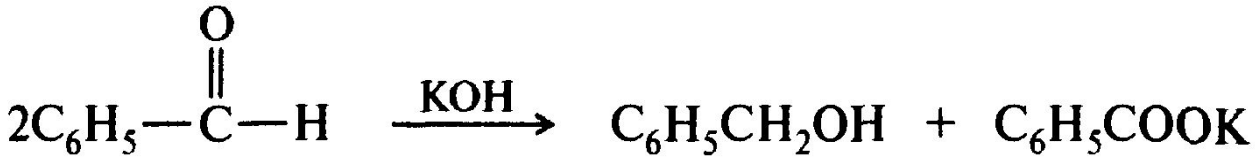
Реакция Канниццаро (осуществима только для альдегидов, не содержащих атомов водорода при α - углеродном атоме):



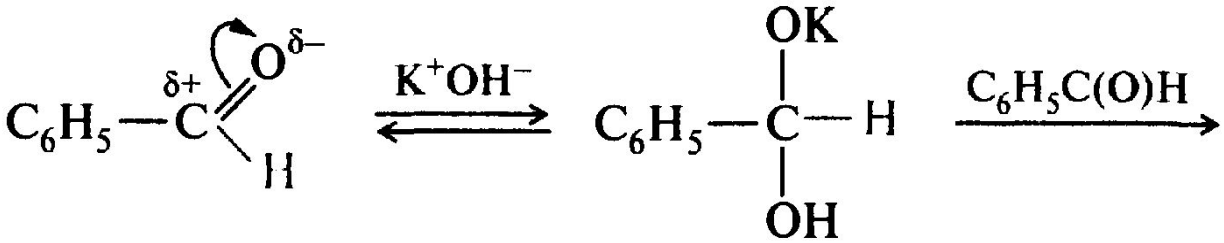
бензальдегид бензоат калия бензиловый спирт

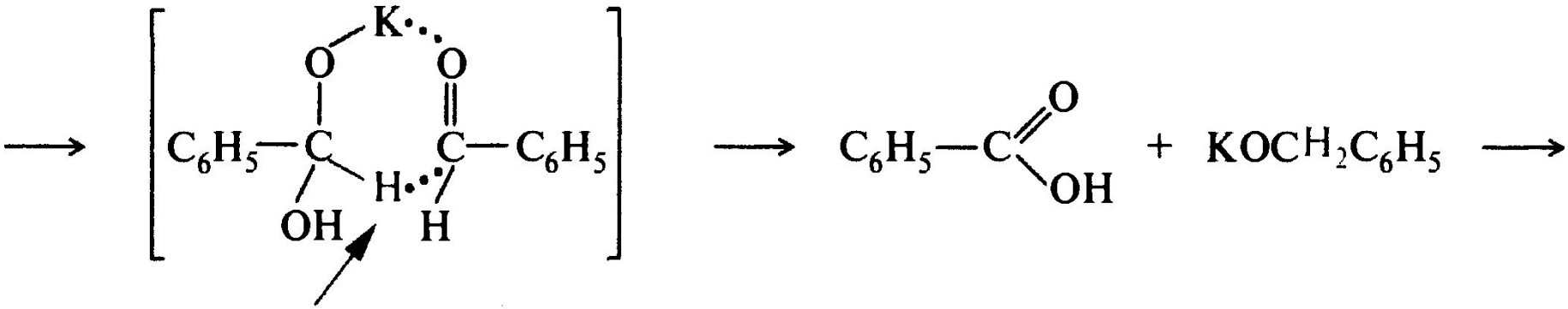

C6H5–C=O
H
C6H5–CH=O
+ OH
OH
C6H5–C=O
H
C6H5–CH–O
+ H–OH
O
C6H5–C=O
C6H5–CH2OH

реакция Канниццаро—Тищенко.



бензальдегид бензиловый спирт бензоат калия





атом водорода, переносимый в виде гидрид-иона

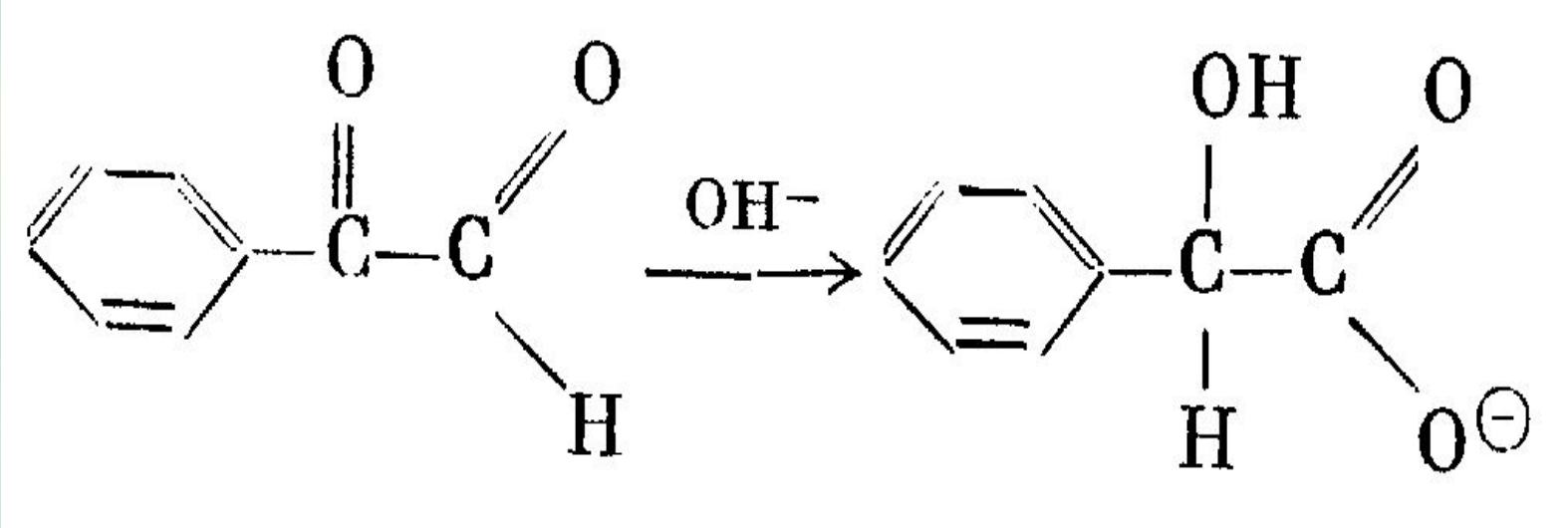
Формальдегид может диспропорционировать даже в водных растворах, в результате при длительном хранении они приобретают кислую реакцию.

$$2\ H_2C{=}O + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HCOOH$$

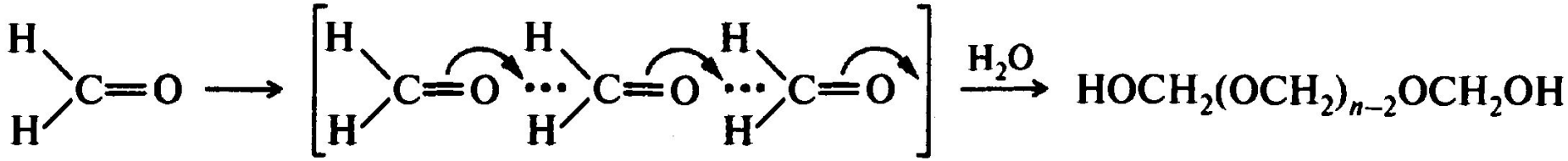
формальдегид метанол муравьиная кислота

Другой причиной образования муравьиной кислоты при хранении формальдегида может быть окисление его кислородом воздуха, особенно легко протекающее на свету.

внутримолекулярная реакция Канниццаро



10. Полимеризация альдегидов



формальдегид

параформ (n = 7—8)

$$nCH_2O + H_2O \rightarrow H(OCH_2)_n - OH$$

формальдегид параформальдегид

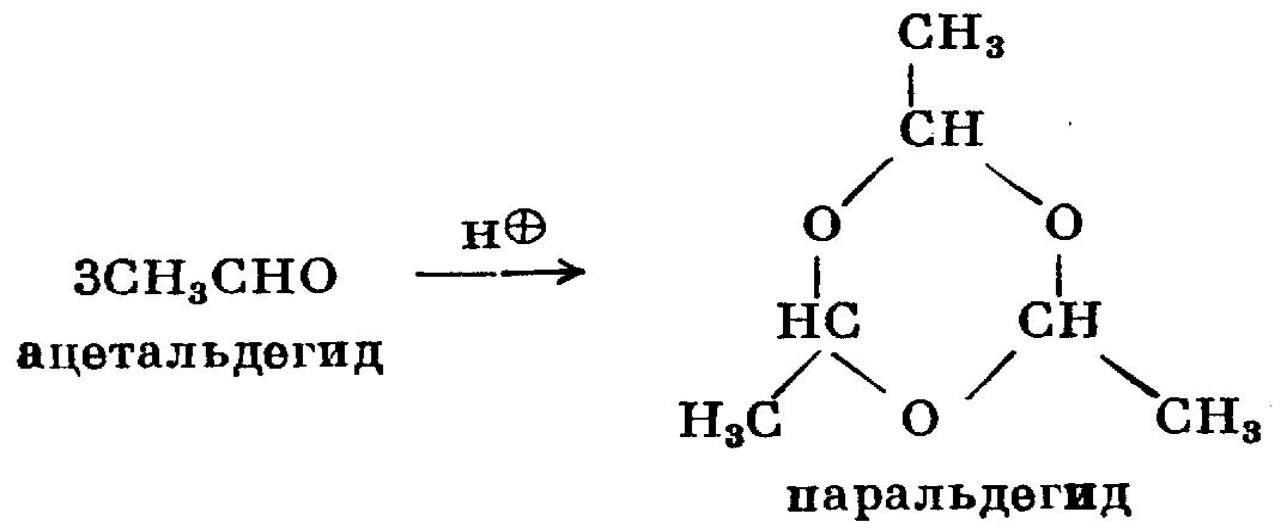
Формалин — водный раствор, содержащий 40 % формальдегида,

Дезинфицирующее и дезодорирующее средство (стерилизация инструментов, помещений),

жидкость для сохранения анатомических препаратов

и дубления кож .

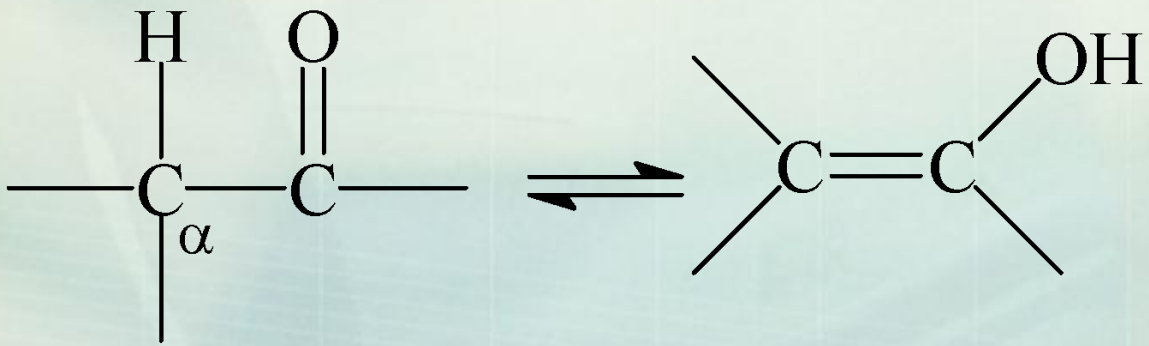
Полимеризация альдегидов



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 бессонице, зависящей от болевых ощущений

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

Кето-енольная таутомерия



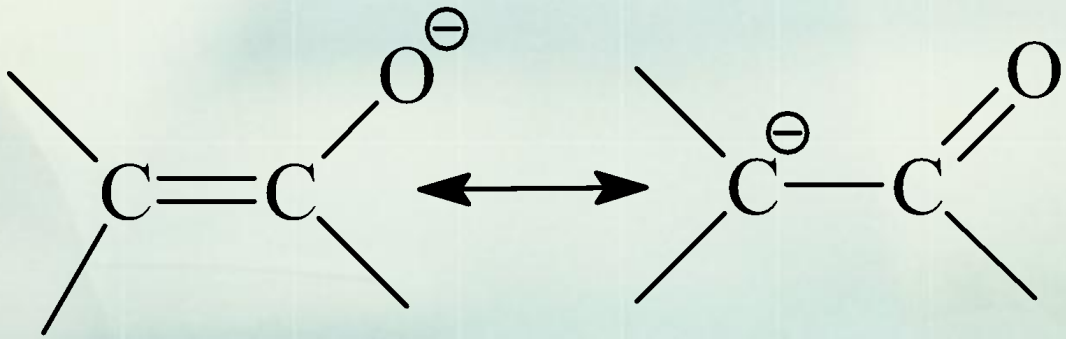
равновесие между кето- и енольной формами

кетоформа

енольная форма

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

Кето-енольная таутомерия



енолят-ион

енол

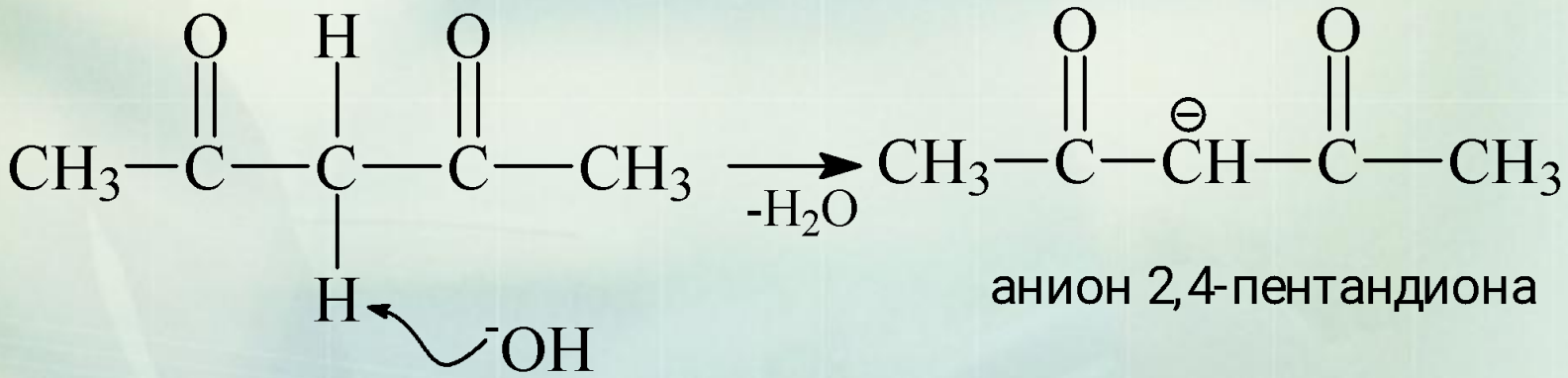
Кето-енольная таутомерия

Относительные скорости образования карбанионов

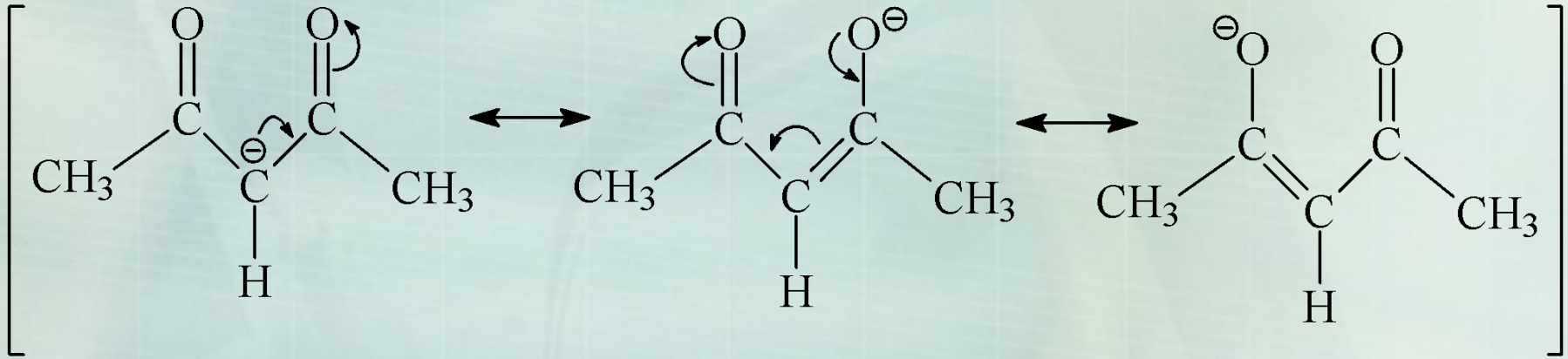
Соединение	Относительная скорость
$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_3$	1
$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_2Cl$	1.2×10^{2}
$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CHCl_2$	1.6×10^{3}
$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_3$	3.6×10^{7}
$CH_3\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}OCH_2CH_3$	2.6×10^{6}

Кето-енольная таутомерия

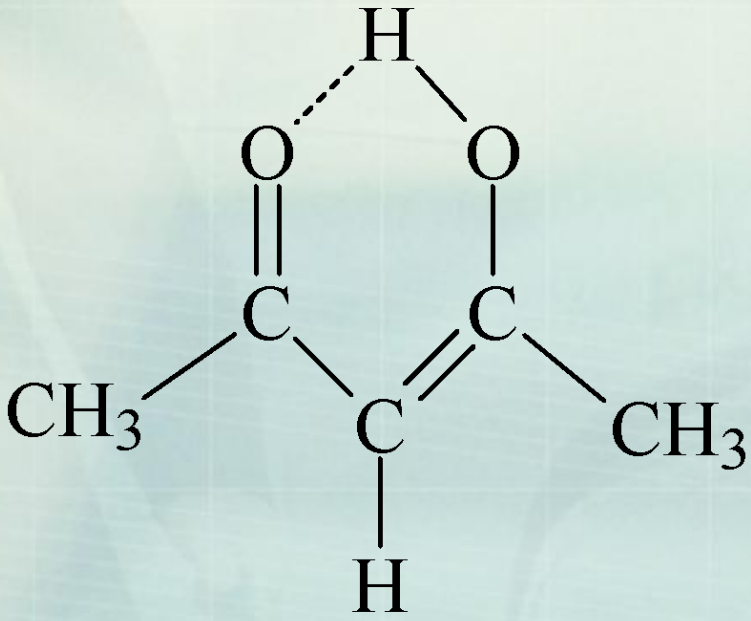
1,3- дикарбонильные соединения



анион 2,4-пентандиона

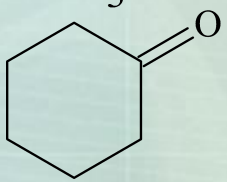


Соотношение между енольными и кето-формами



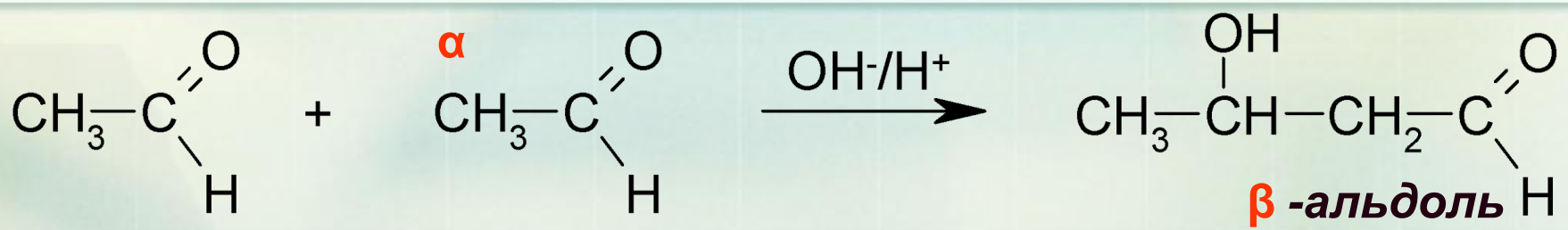
внутримолекулярная водородная связь в еноле ацетилацетона (2,4-пентандионе)

Соотношение между енольными и кето-формами

Соединение	Структура	Енольная форма, %
Ацетон	$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$	0,00025
Диацетил	$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$	0,0056
Циклогексанон		0,020
Ацетилацетон	$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$	80

Реакции конденсации.

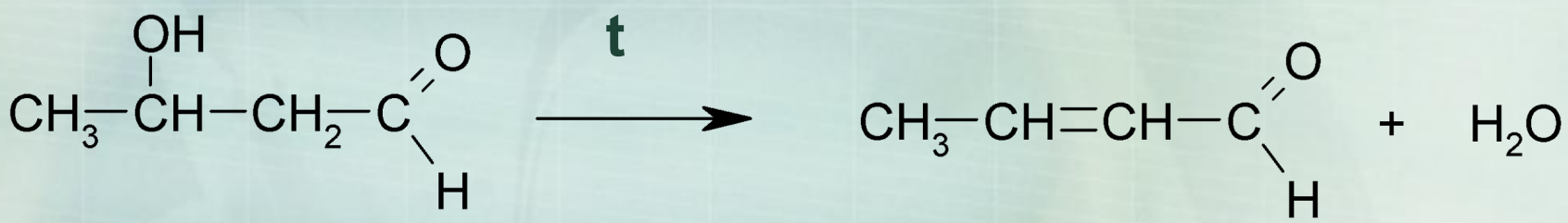
Альдольная конденсация



ацетальдегид (альдоль)

3-гидроксибутаналь

Стадия дегидратации альдолей получила название *"кротоновой конденсации"*



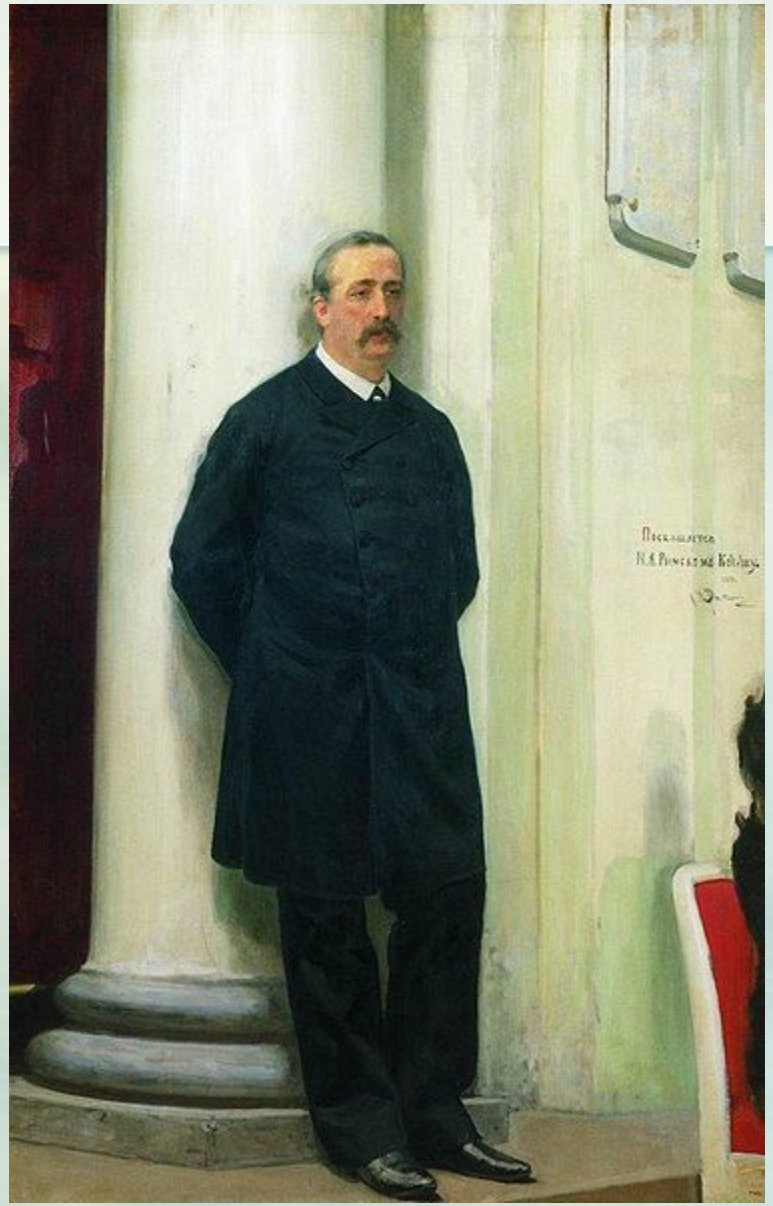
β -*альдоль*

кротоновый 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)

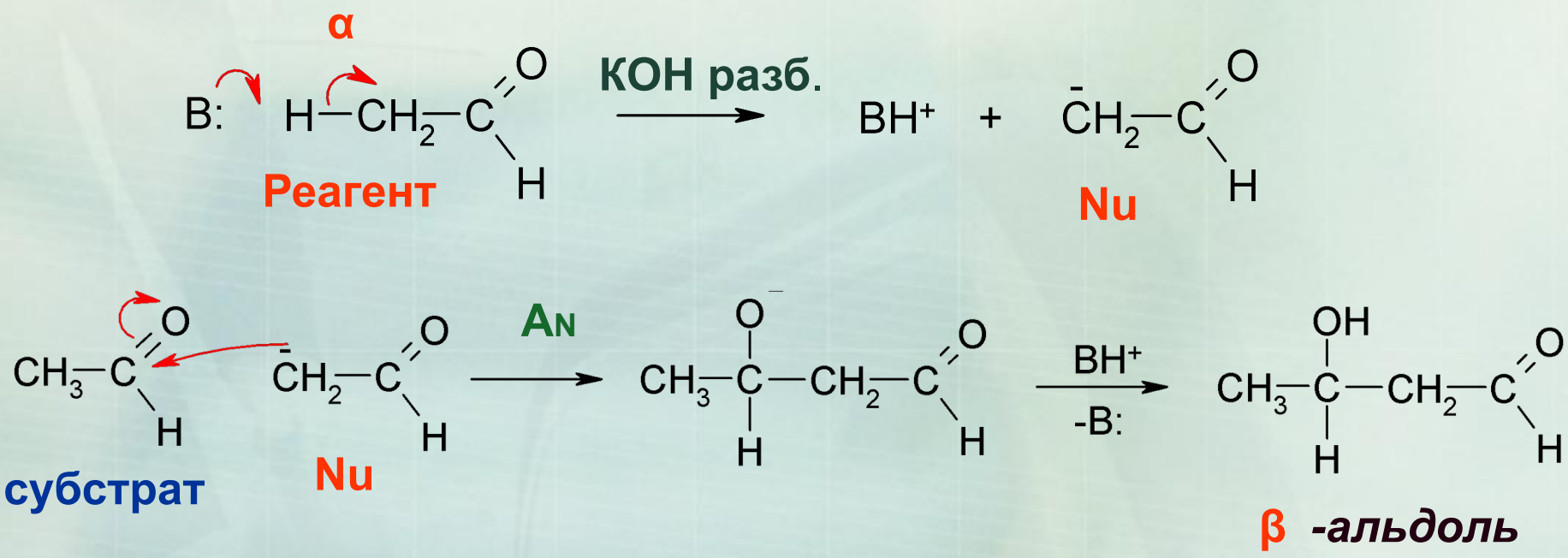
1. А. П. Бородин открыл реакцию Бородина — Хунсдикера
2. Впервые получил в 1862 г. фторорганическое соединение — фтористый бензоил.
3. Открыл альдольную конденсациию.

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.

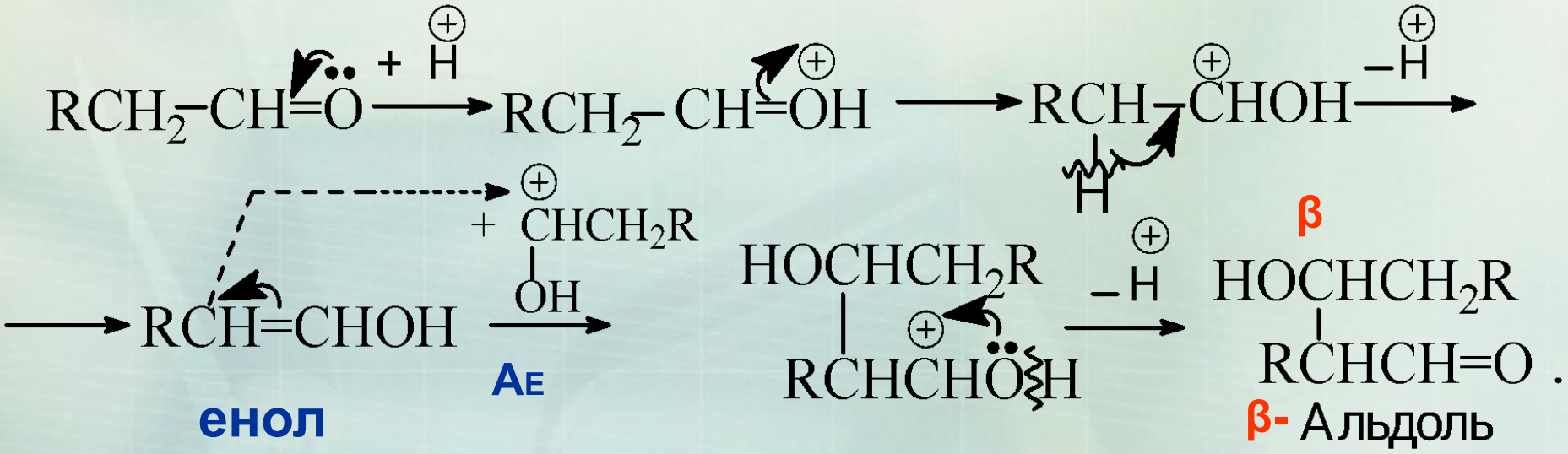
77

Механизм альдольной конденсации
(в щелочной среде)

Присоединение альдегидов и кетонов (альдольное уплотнение)



Кислотный катализ альдольного уплотнения:

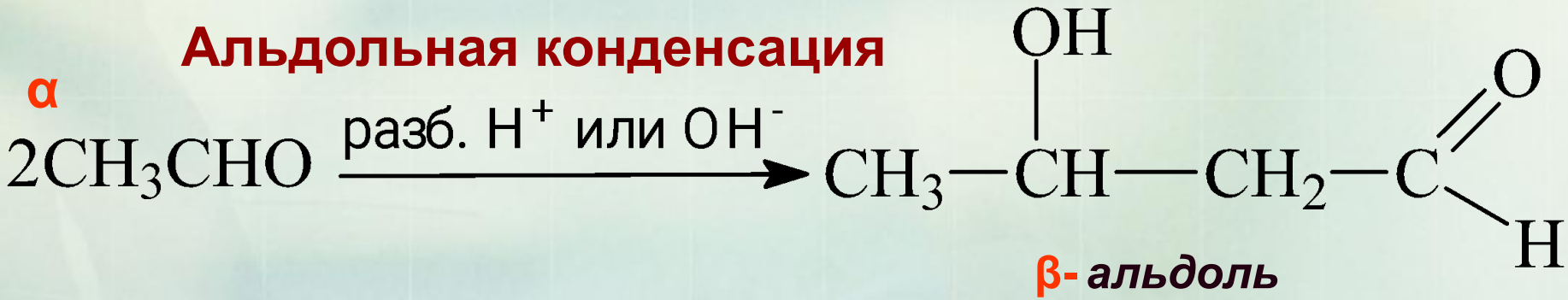


енол

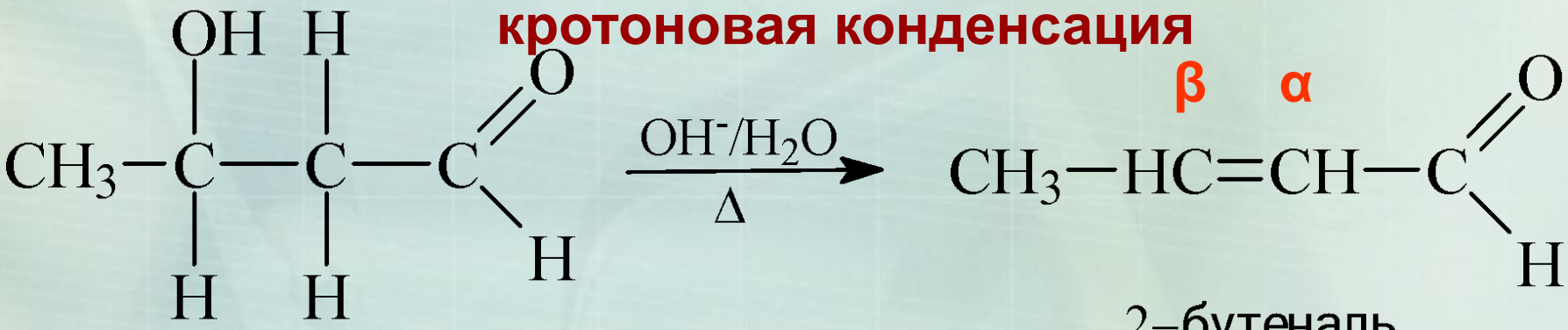
субстрат

Альдольно-кротоновая конденсация

Альдольная конденсация



кротоновая конденсация

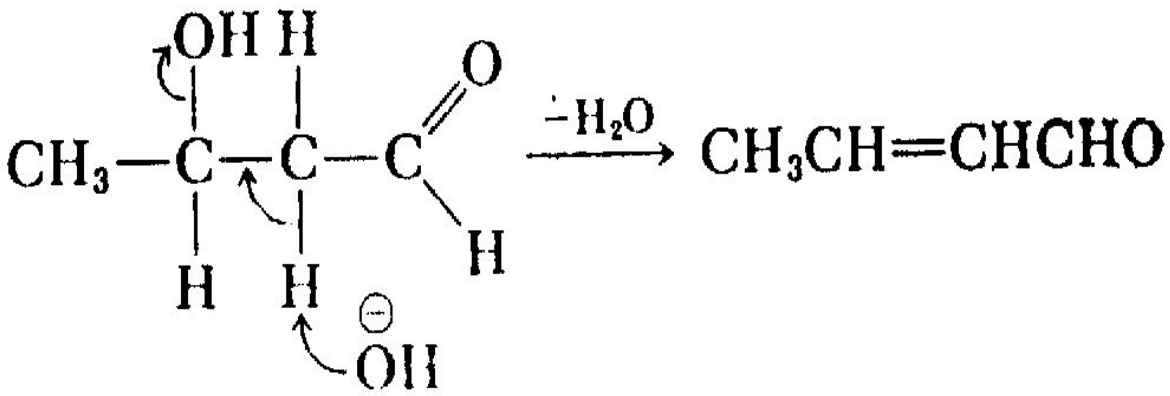


2-оксибутаналь
β- альдоль

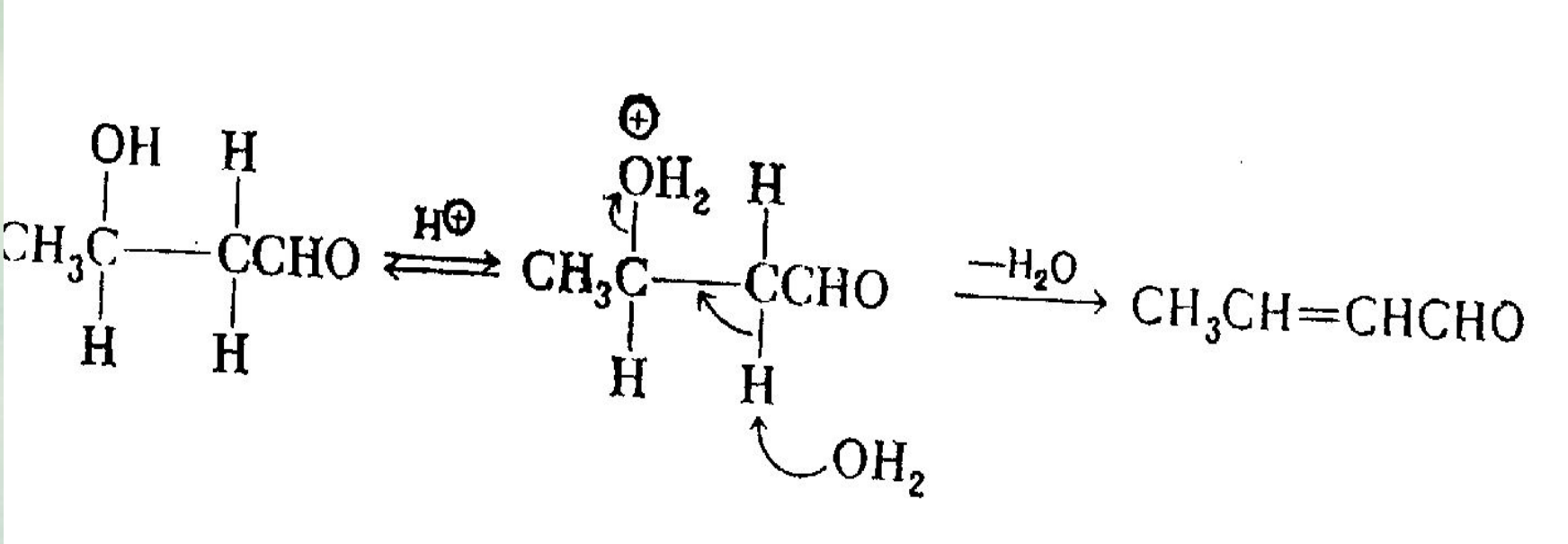
2–бутеналь
(кротоновый альдегид)

Дегидратация альдоля, катализируемая основанием

Механизм:



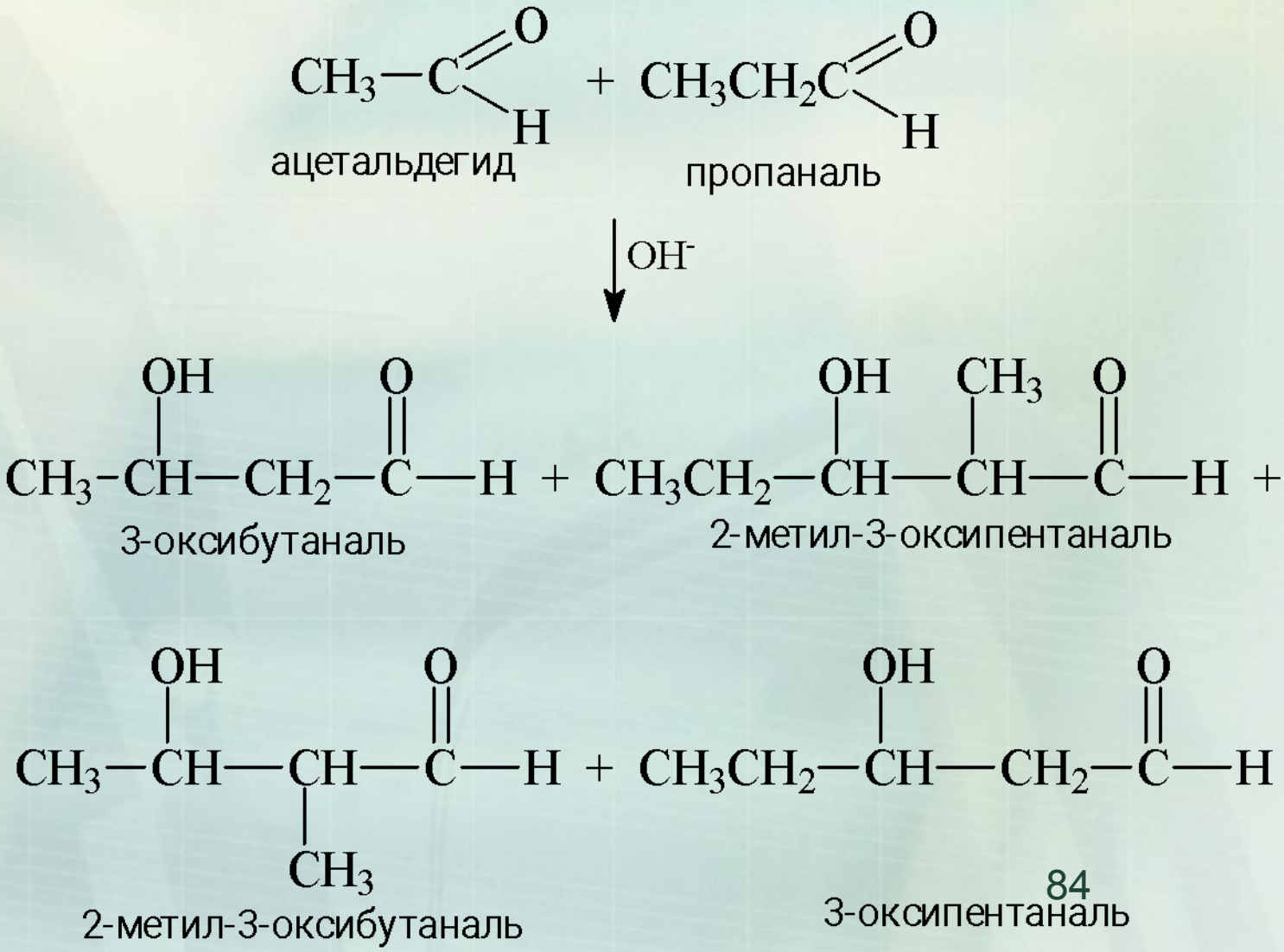
Дегидратация альдоля, катализируемая кислотой



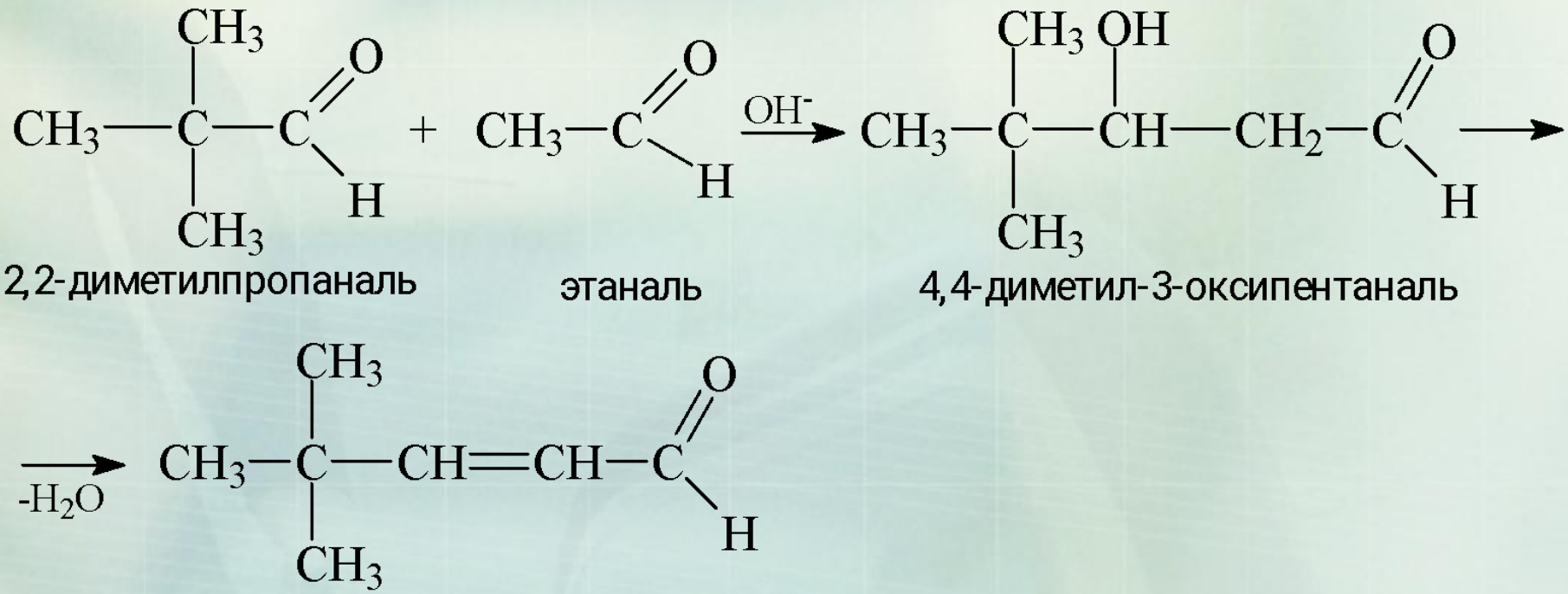
Перекрёстная альдольная конденсация

Альдольная конденсация двух различных альдегидов называется перекрестной альдольной конденсацией

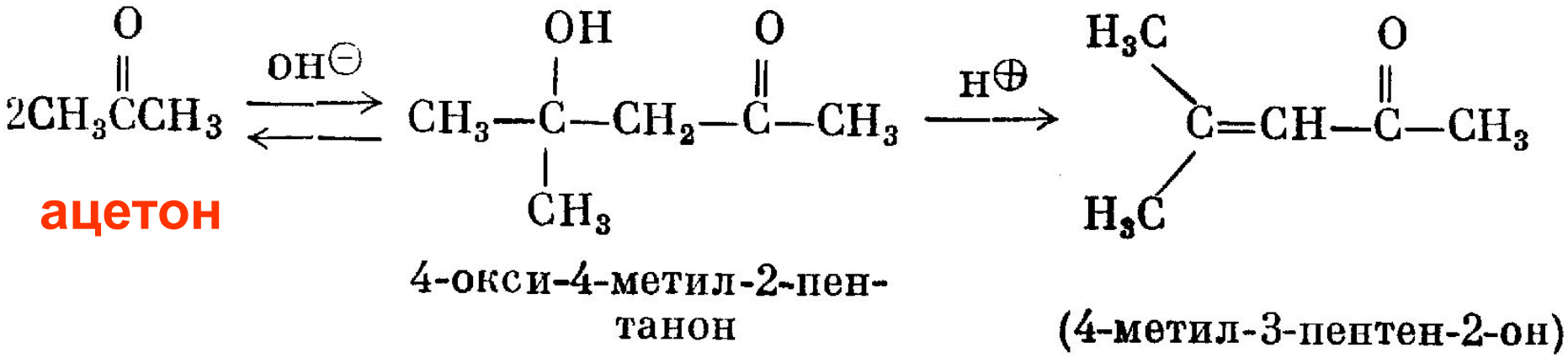
Перекрёстная альдольная конденсация



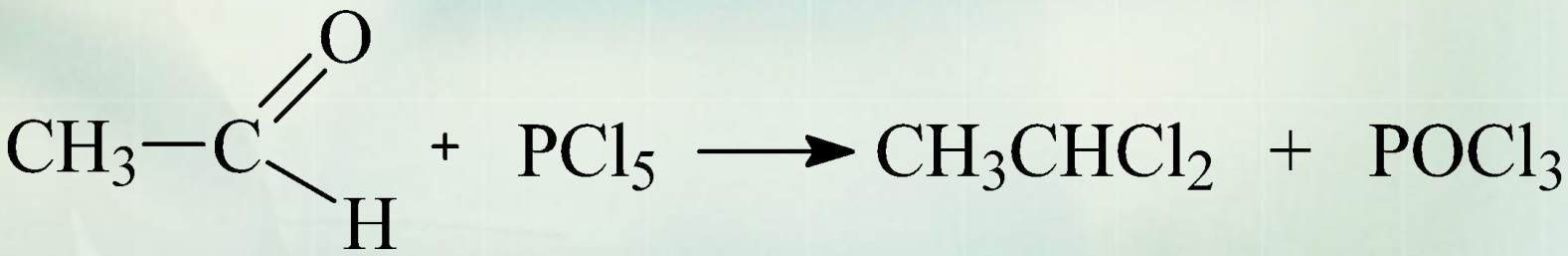
Альдольно-кротоновая конденсация



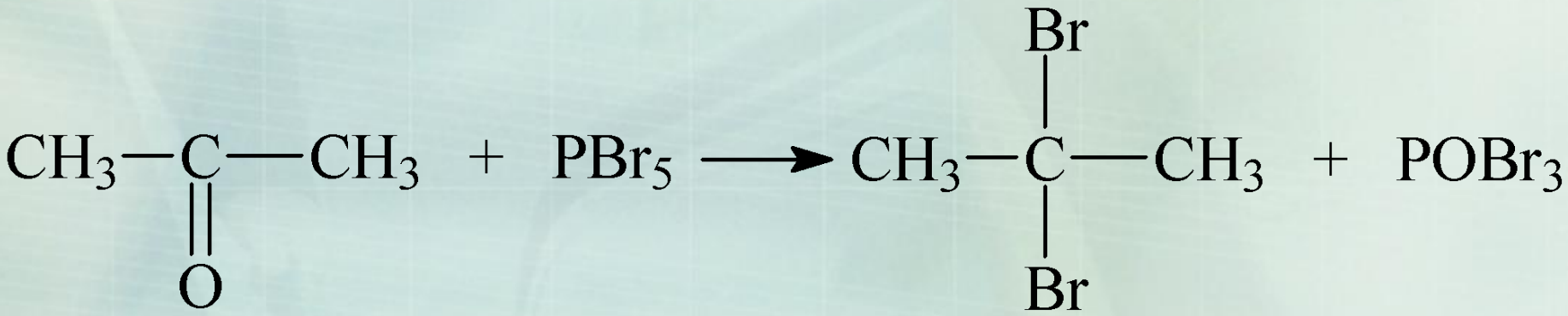
АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КЕТОНОВ.



Получение из альдегидов и кетонов
гем. Дигалогенпроизводных



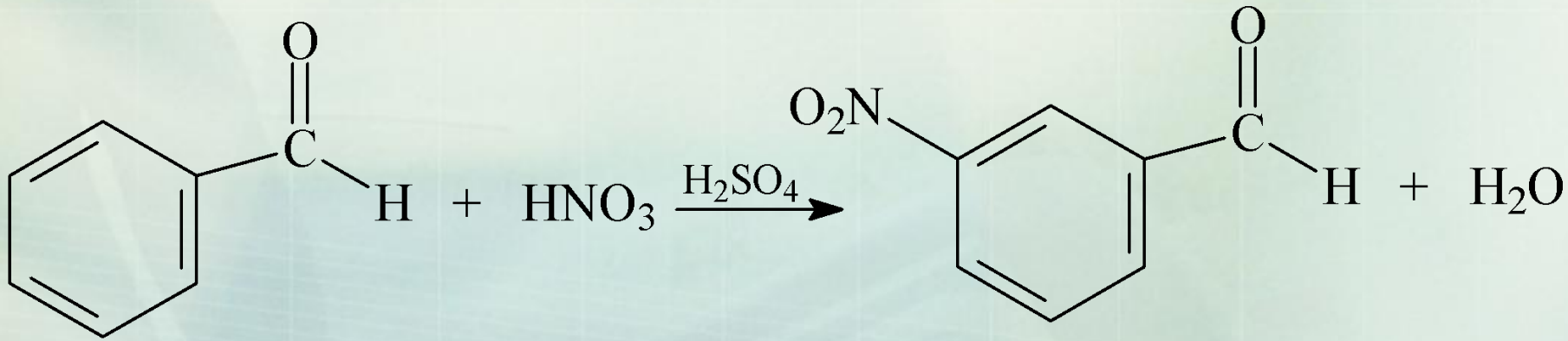
ацетальдегид 1,1-дихлорэтан



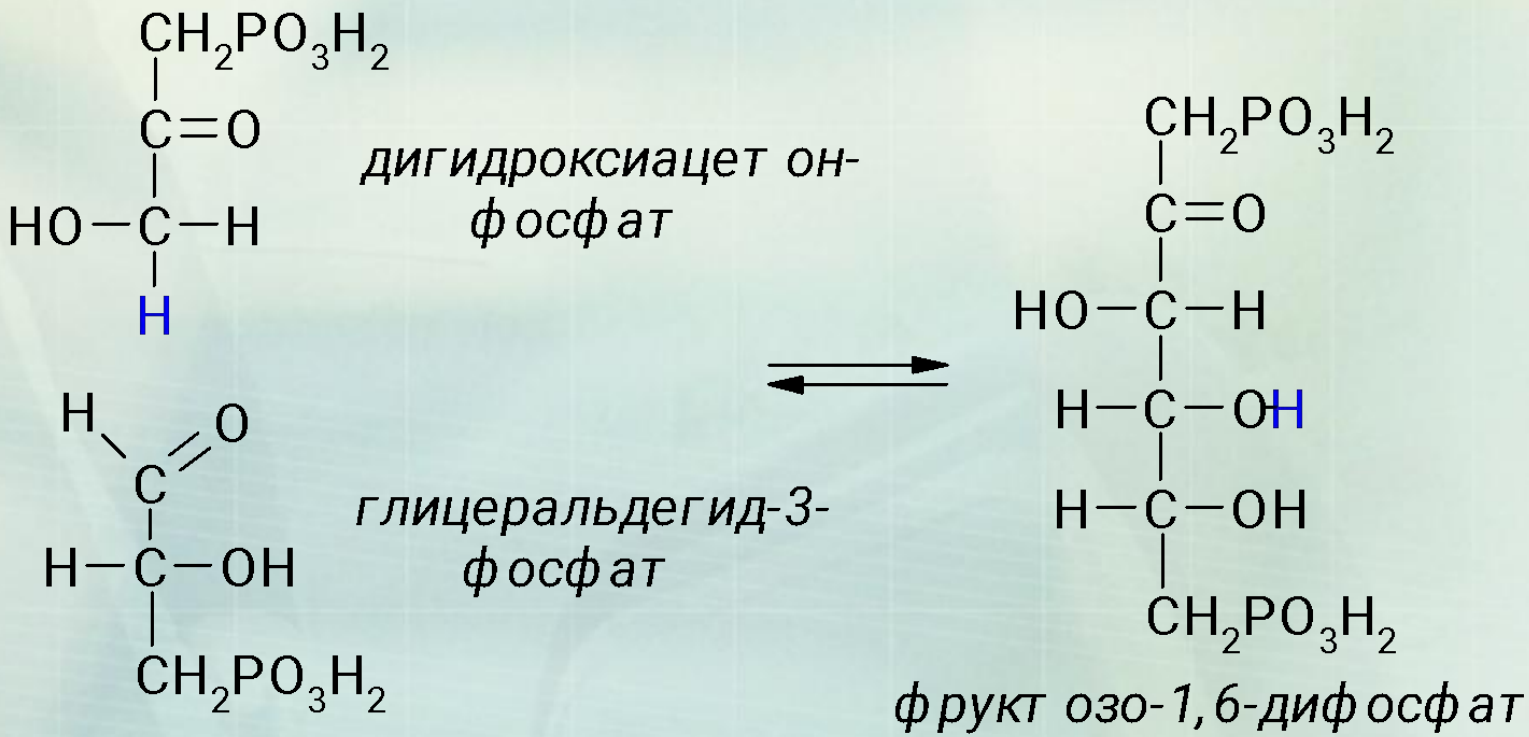
ацетон 2,2-дибромпропан

Карбонилсодержащие соединения. Химические свойства

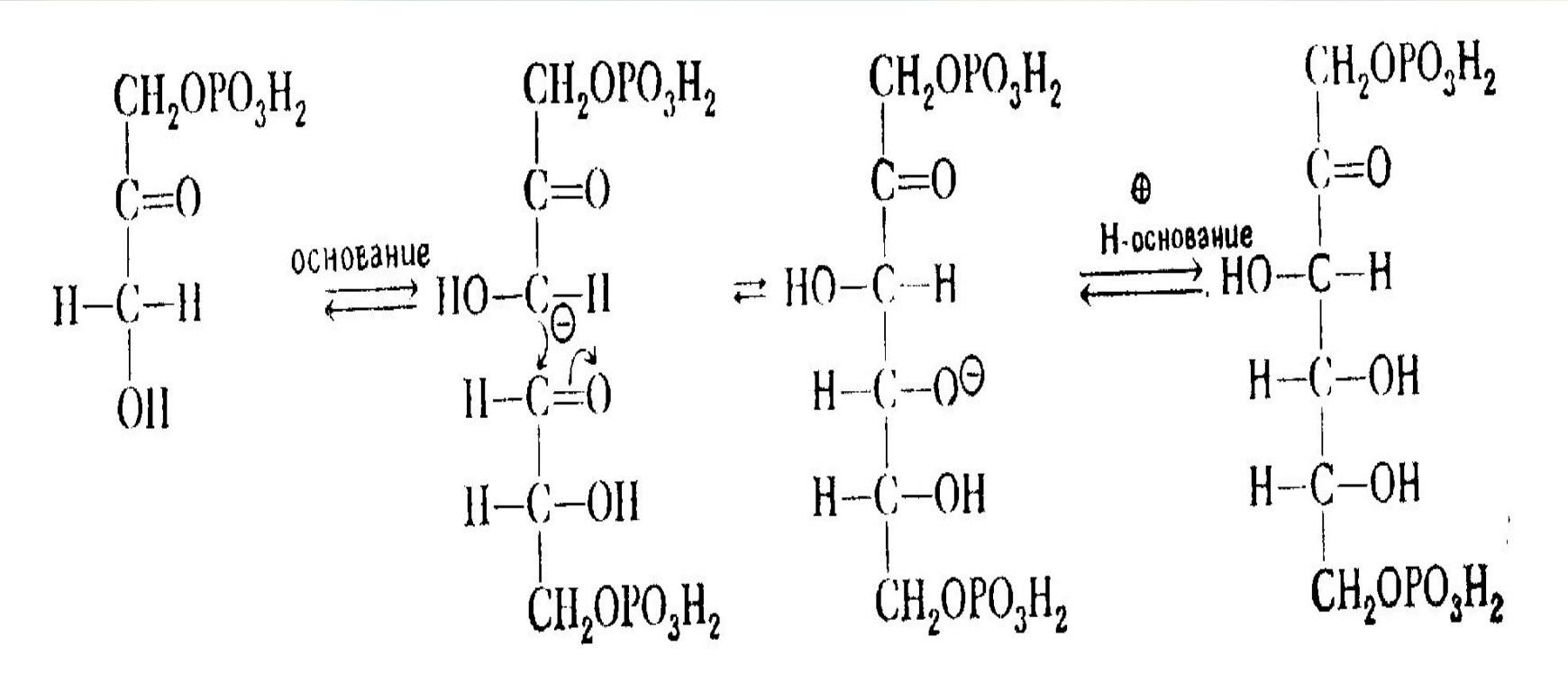
Реакции с участием углеводородного радикала



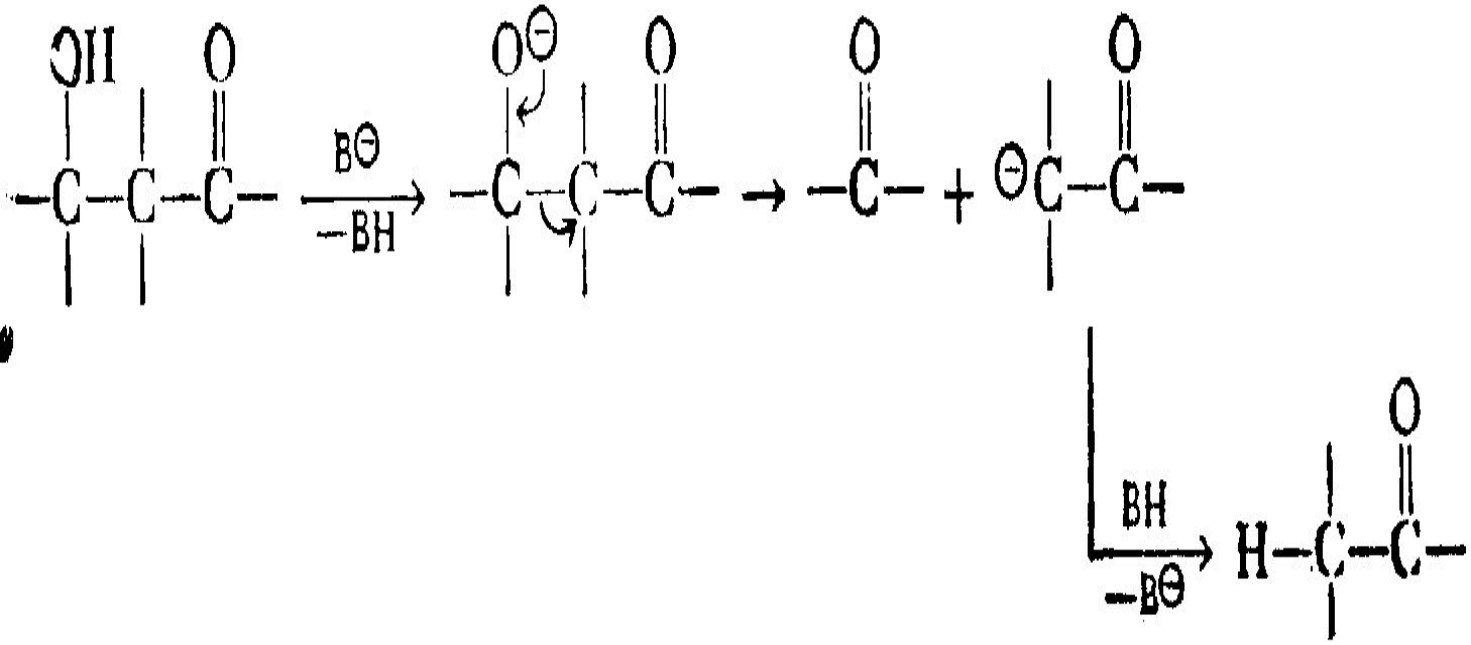
Альдольная конденсация в биологических системах in vivo



Ретроальдольная конденсация in vivo



Ретроальдольная конденсация in vivo, механизм



ретроальдольная конденсация