



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ ИМЕНИ К.Г.  
РАЗУМОВСКОГО  
ПЕРВЫЙ КАЗАЧИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Мега-факультет «Технологий пищевых продуктов и  
технологического менеджмента»**

**КАФЕДРА «ХИМИИ»**

**Карбонильные соединения.  
Альдегиды и кетоны.**

**Лектор: кандидат химических наук  
Михалев Алексей Петрович  
[a.mikhalev@mgutm.ru](mailto:a.mikhalev@mgutm.ru)**

# ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

**ОБУЧАЮЩАЯ:** сформировать знания о строении, номенклатуре и реакционной способности спиртов, фенолов и карбонильных соединений.

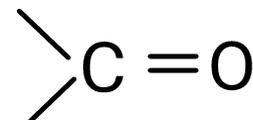
**РАЗВИВАЮЩАЯ:** расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

**ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ:** содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

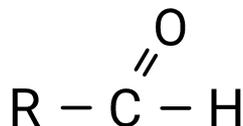
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

К этому классу относятся соединения, в состав которых входит карбонильная группа :



Если карбонильный атом углерода связан одним или двумя атомами водорода, такие соединения называют альдегидами



с двумя углеводородными радикалами – кетонами



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Изомерия и номенклатура

Для альдегидов характерна изомерия углеродного скелета, начинается с  $C_4$ . Для кетонов – изомерия положения и изомерия углеродного скелета начинается с  $C_5$

Для альдегидов используют 3 вида номенклатуры:

1. Тривиальные названия альдегидов образованы из названий соответствующих карбоновых кислот, в которые они превращаются при окислении или они могут иметь свои исторически сложившиеся названия. Например, пропионовый альдегид, масляный альдегид.
2. По рациональной номенклатуре альдегиды рассматривают как производные уксусного альдегида, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Например, метилуксусный альдегид, метилэтилуксусный альдегид.
3. Заместительная номенклатура IUPAC. Выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую альдегидную группу, прибавляют к ее названию суффикс *-аль*.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

## Изомерия и номенклатура

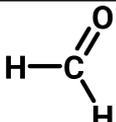
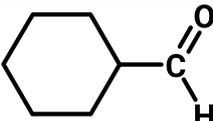
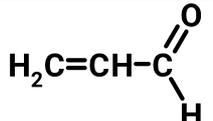
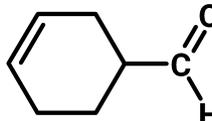
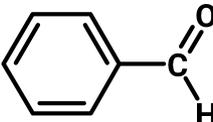
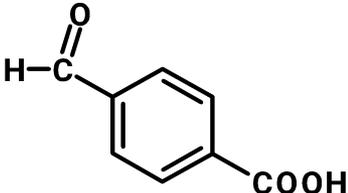
Для кетонов также используют 3 вида номенклатуры:

1. Тривиальные названия

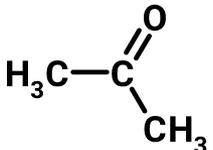
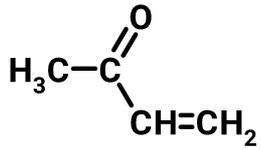
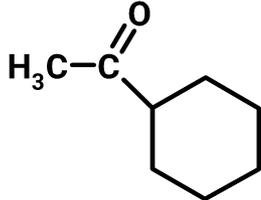
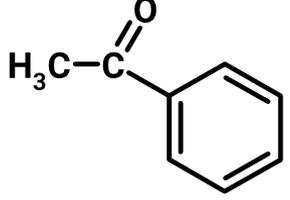
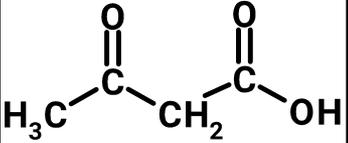
2. Радикально-функциональной номенклатуре кетоны называют по названию класса – кетон, перед названием перечисляют углеводородные радикалы в порядке старшинства.

3. Заместительная номенклатура IUPAC. Выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую кетонную группу, прибавляют к ее названию суффикс –он, с указанием положения карбонильной группы

# Альдегиды

		IUPAC	Тривиальные названия
	Алифатический, насыщенный	Метаналь	Формальдегид
	Алициклический, насыщенный	Циклогесанкарбальдегид	
	Алифатический, непредельный	Пропеналь	Акролеин
	Алициклический, непредельный	Циклогекс-3-ен-1-карбальдегид	
	Ароматический	Бензальдегид	
	Старшая группа- карбоксильная	4-Формилбензойная кислота	

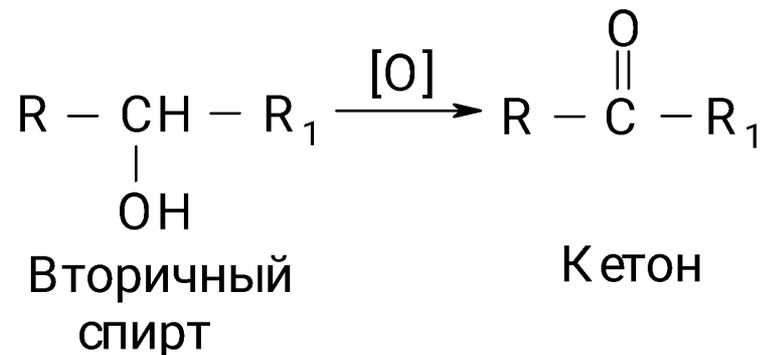
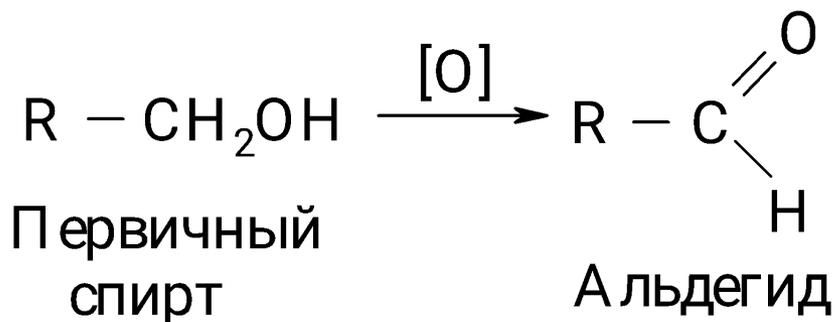
# Кетоны

		IUPAC	Радикально-функциональная/ тривиальная
	Симметричный, предельный	Пропанон	Диметилкетон/ ацетон
	Несимметричный, непредельный	Бутен-3-он-2	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексил-кетон
	Несимметричный, ароматический	1-фенилэтанон	Метилфенилкетон/ ацетофенон
	Старшая группа - карбоксильная	3-Оксобутановая кислота	

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 1. Окисление и дегидрирование первичных и вторичных спиртов

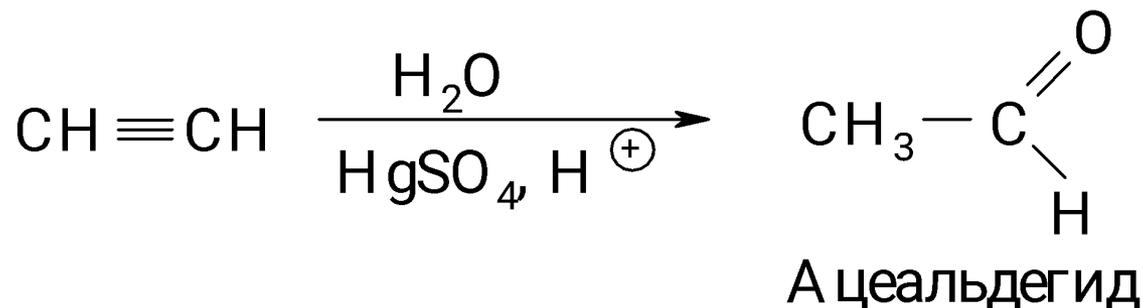


В качестве окислителей чаще всего используют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Окисление вторичных спиртов не сопряжено с осложнениями. Окисление первичных спиртов требует осторожности, поскольку образующийся на первой стадии альдегид способен к быстрому окислению до карбоновой кислоты. В этом случае одновременно с окислением ведут отгонку легкокипящих альдегидов.

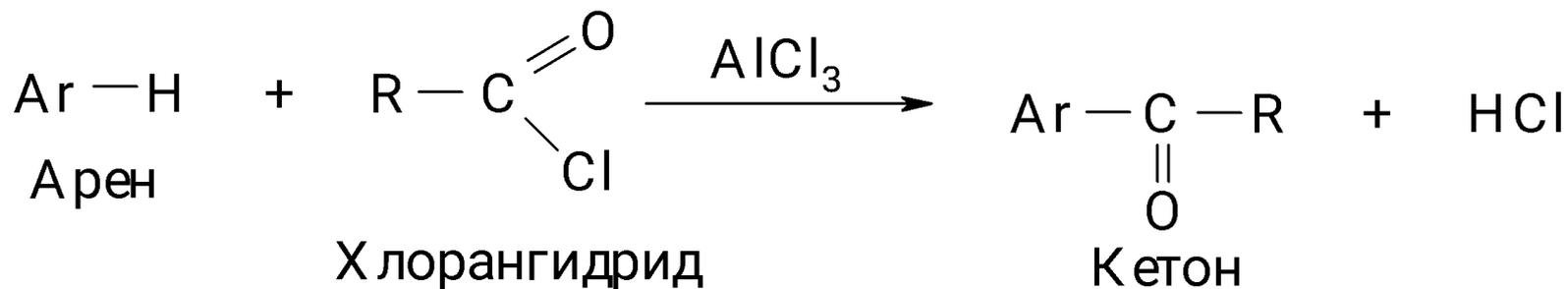
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)



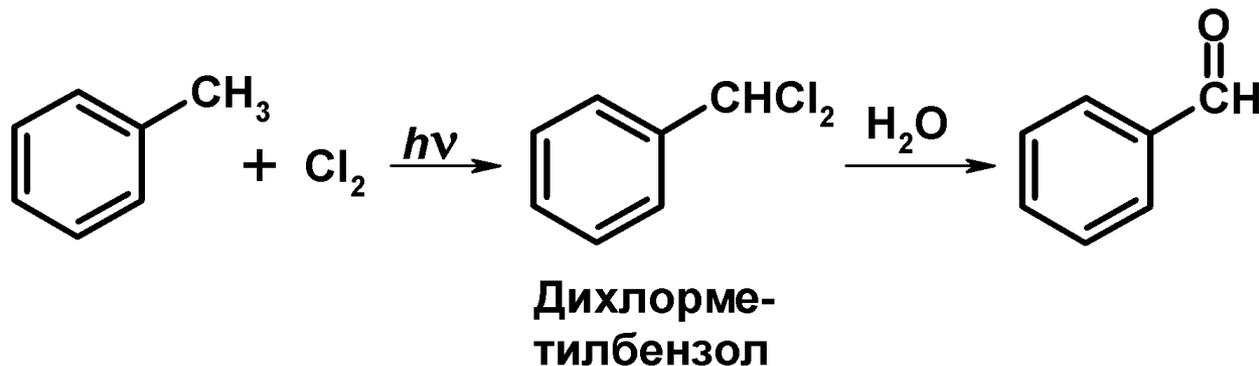
### 3. Ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу



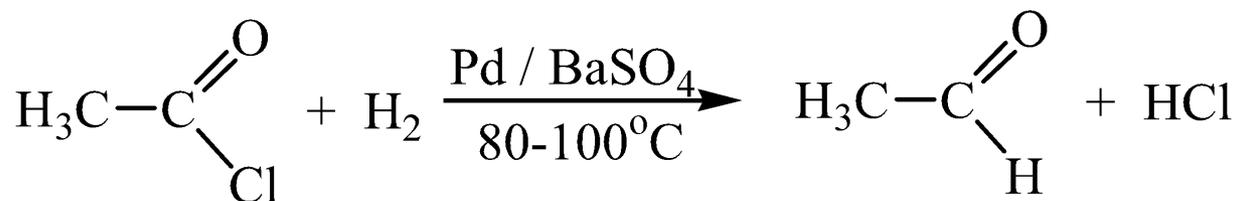
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов



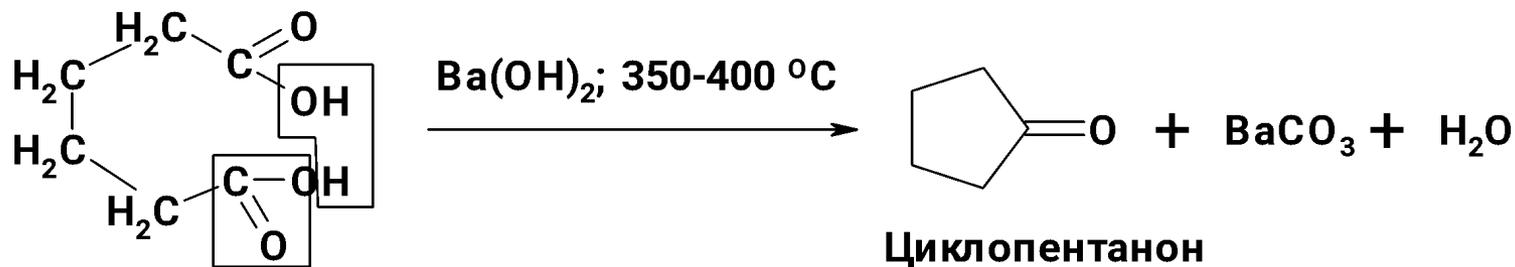
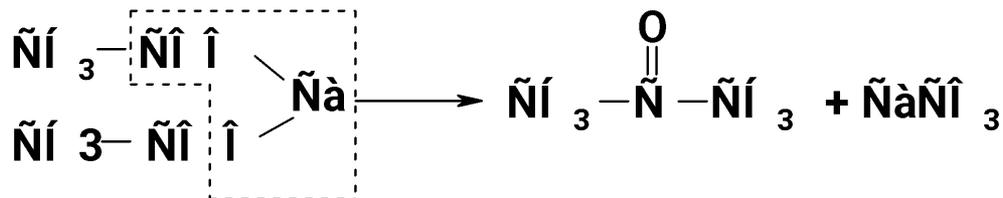
### 5. Восстановление галогенангидридов по Розенмунду-Зайцеву



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 6. Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

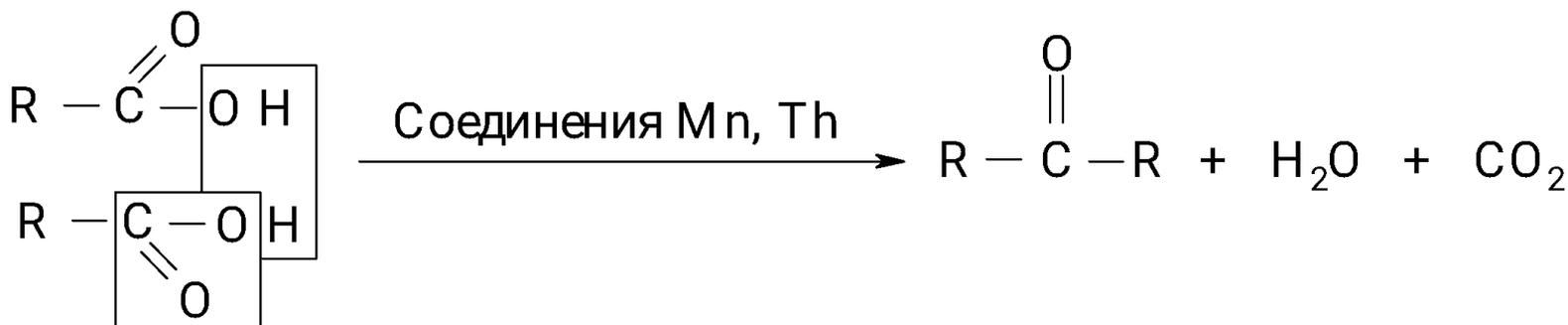


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 6. Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

Для получения альдегидов и кетонов используют пиролиз кислот в виде паров над оксидами некоторых металлов ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) при температуре 400-450 °С.

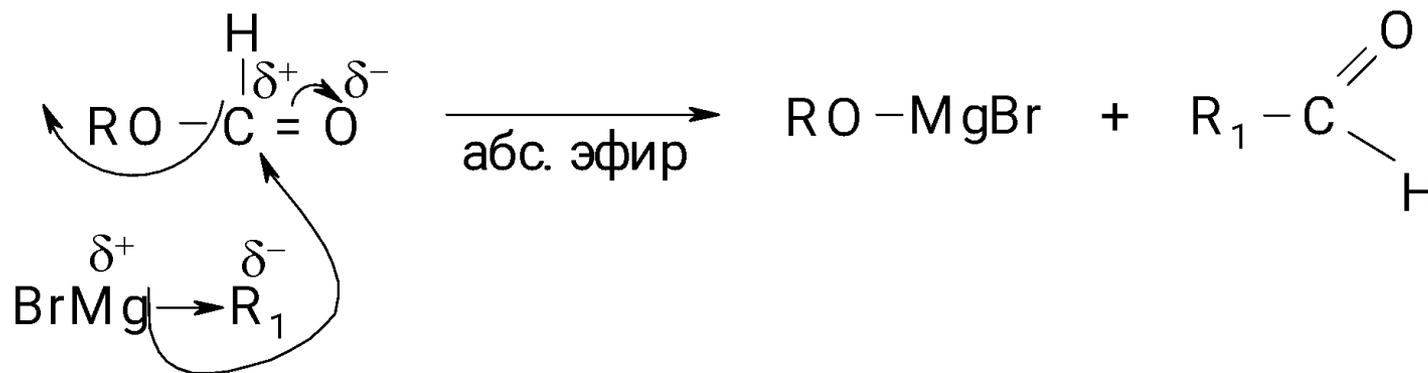


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 7. Взаимодействие сложных эфиров с реактивом Гриньяра

Реакция эфиров муравьиной кислоты с алкил- или арилмагнийгалогенидами дает альдегиды.



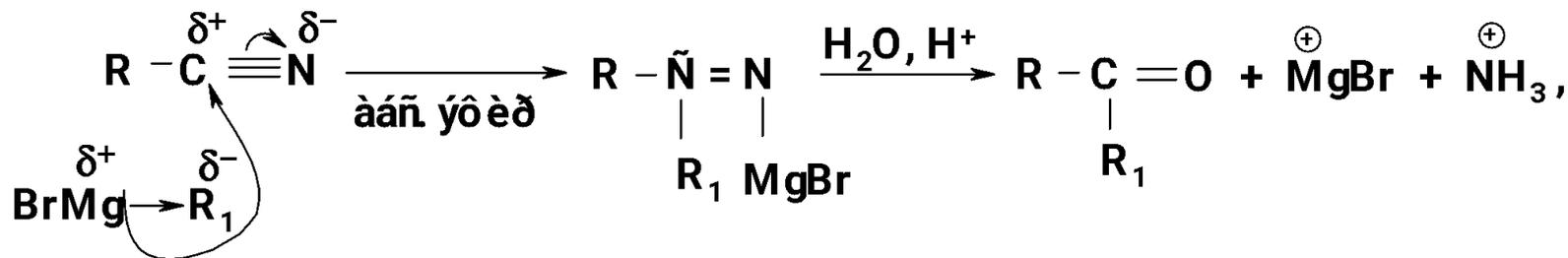
Из эфиров других кислот получают кетоны.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 7. Взаимодействие сложных эфиров с реактивом Гриньяра

Синильная кислота или нитрилы при взаимодействии с реактивом Гриньяра также дают альдегиды или соответственно – кетоны:

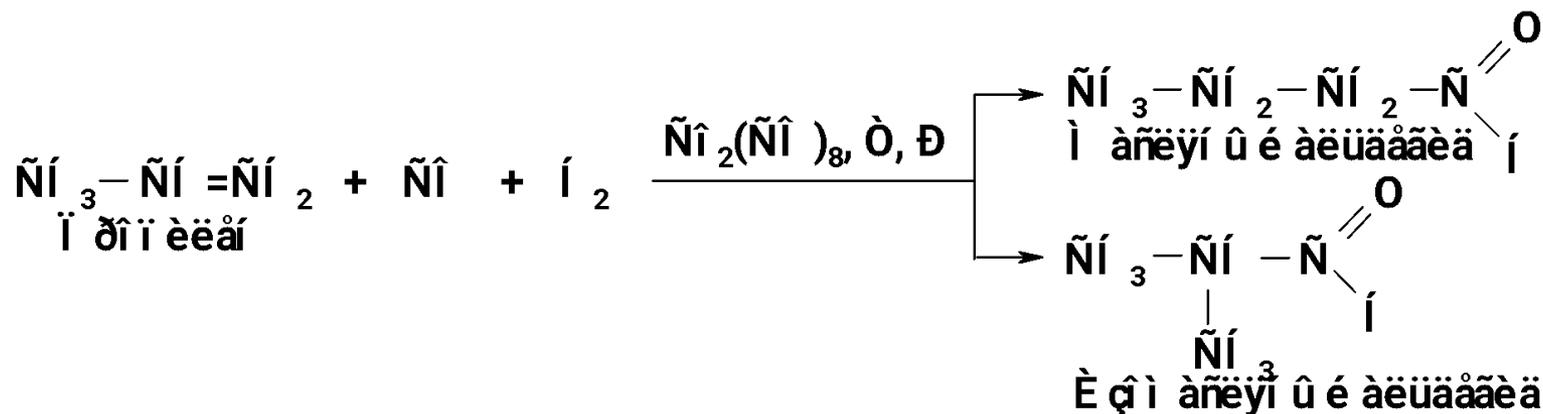


ããå R = H, Alk, Ar

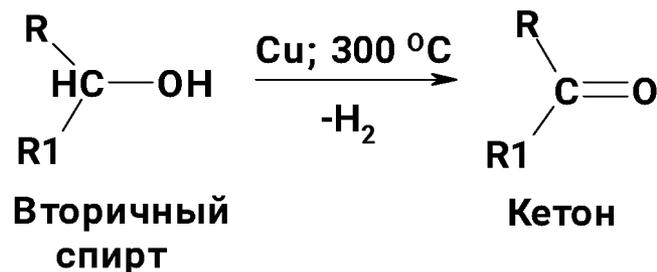
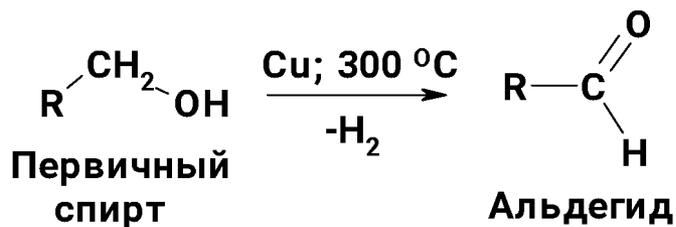
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 8. Гидроформилирование алкенов – оксосинтез



### 9. Дегидрирование спиртов



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

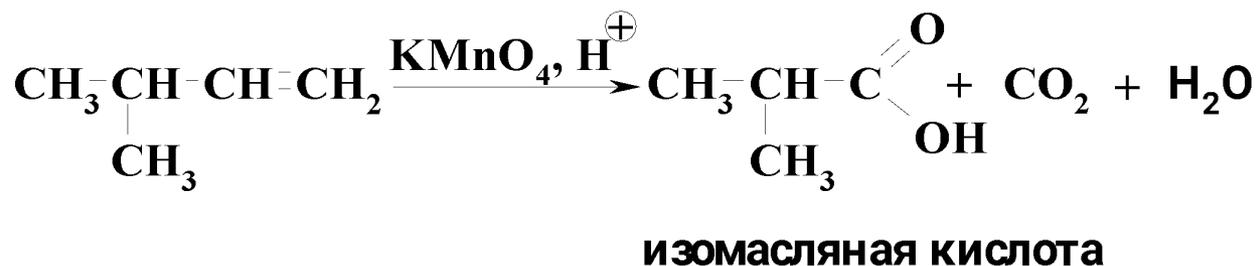
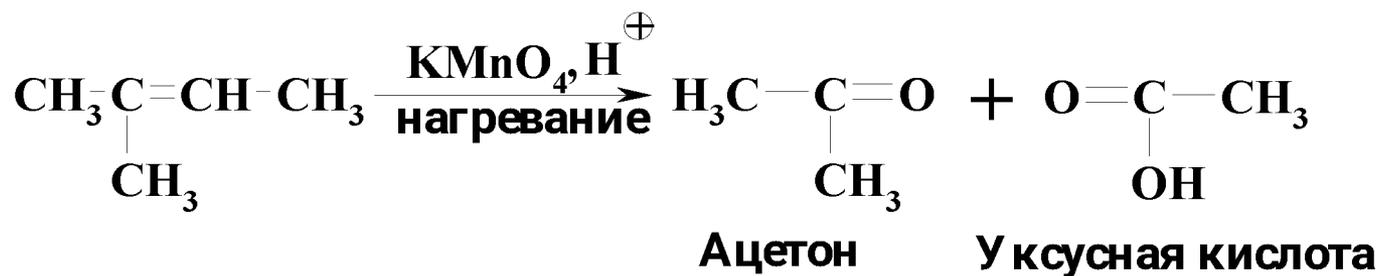
## Способы получения

### 10. Окисление алкенов

Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты;

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон;

Тетразамещенный алкен → два кетона.



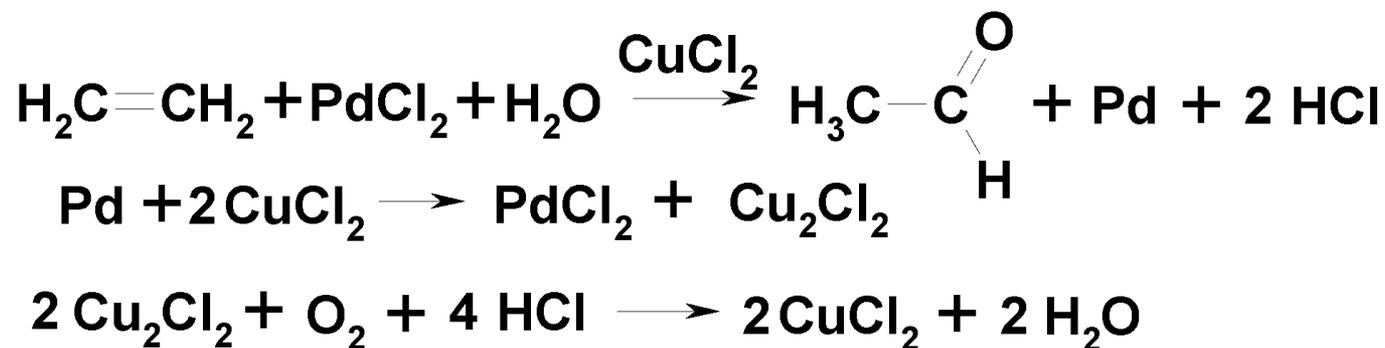
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Способы получения

### 10. Окисление алкенов

Вакер-процесс: каталитическое окисление этена в ацетальдегида.

Основной промышленный способ получения ацетальдегида.





# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Физические свойства альдегидов и кетонов

Формальдегид – газ с резким запахом, растворим в воде. Водный раствор формальдегида называют *формалином*. Другие низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. Растворимость резко уменьшается с увеличением углеводородного радикала до пяти атомов углерода в молекуле и более. Низшие альдегиды имеют резкий неприятный запах, который при сильном разведении становится приятным (напоминает запах плодов). Высшие гомологи имеют запах цветов и фруктов. Кетоны также обладают сильным запахом.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Физические свойства альдегидов и кетонов

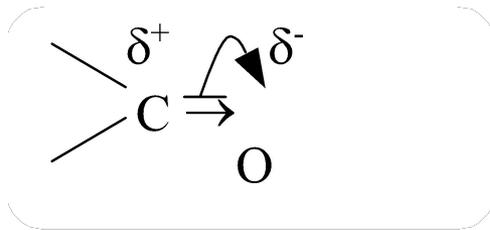
Плотность альдегидов и кетонов меньше единицы.

При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при несколько более высоких температурах, чем альдегиды. Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением углеродной цепи выше, чем соединений изостроения. Альдегиды и кетоны кипят при гораздо более низкой температуре, чем спирты того же состава. Это свидетельствует о слабой диссоциации между молекулами и отсутствии межмолекулярных водородных связей. В то же время температуры кипения карбонильных соединений значительно выше температур кипения углеводородов с той же молекулярной массой, что связано с их высокой полярностью.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Строение карбонильной группы

Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Его конфигурация плоская: валентные углы между тремя  $\delta$ -связями близки к  $120^\circ$ .  $\pi$ -Связь образуется за счет перекрывания  $p_z$  АО углерода и  $p_z$  АО кислорода в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\delta$ -связей:

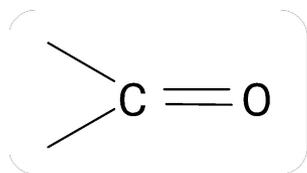


На  $p_y$  АО кислорода находится неподеленная пара электронов (основной центр).

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

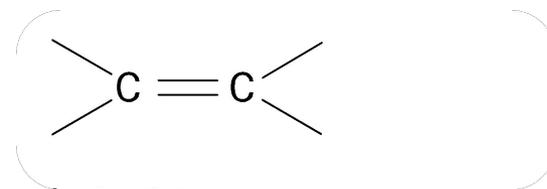
## Строение карбонильной группы

По электронному строению  $\pi$ -связь карбонильной группы имеет аналогию с двойной связью алкенов, однако электронная плотность более компактна и поляризована (смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода).



$$l = 0,121 \text{ нм}$$

$$E = 710 \text{ кДж/моль}$$



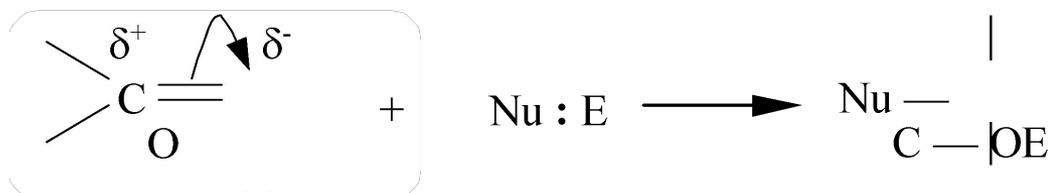
$$l = 0,134 \text{ нм}$$

$$E = 620 \text{ кДж/моль}$$

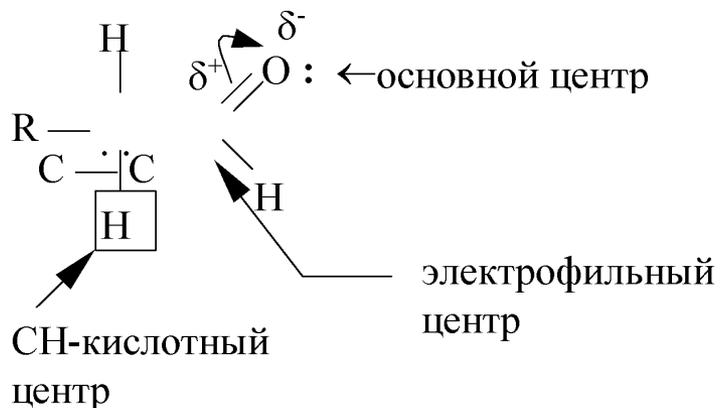
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Строение карбонильной группы

В силу значительной полярности связи  $C = O$  она склонна к гетеролитическому разрыву. Атом углерода имеет электрофильный характер и восприимчив к атаке нуклеофильных реагентов:



*Реакционные центры.* Исходя из электронного строения и электронных эффектов, в молекуле альдегида (кетона) можно выделить следующие реакционные центры, которые определяют их реакционную способность: электрофильный, основной и СН-кислотный центры.



Электронная плотность от атомов водорода смещена на  $\alpha$ -углеродный атом, ЭТИМ вызвана легкость его замещения.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

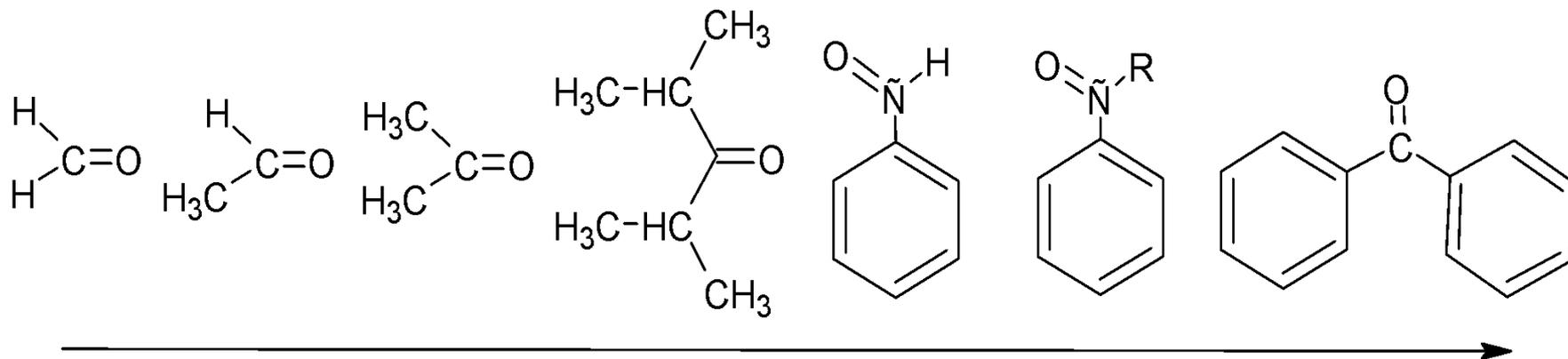
---

## Реакции нуклеофильного присоединения

Реакционная способность карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения определяется пространственными и электронными факторами. Чем больше частичный положительный заряд на атоме углерода, тем активнее карбонильное соединение. Поэтому реакционная способность будет понижаться с увеличением числа заместителей с положительным индуктивным и мезомерным эффектом. Объемные заместители, расположенные у карбонильного атома углерода, будут препятствовать атаке нуклеофилом, следовательно реакционная способность также уменьшается.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Реакции нуклеофильного присоединения



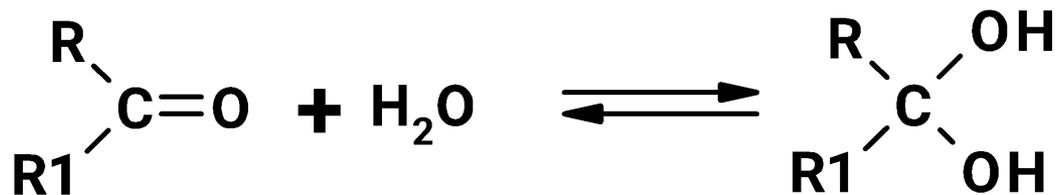
Уменьшение реакционной способности карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 1. Гидратация

Многие карбонильные соединения подвергаются в водном растворе обратимой гидратации:



Продуктами гидратации альдегидов и кетонов являются *неустойчивые* геминальные диолы.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Присоединение O-нуклеофилов

### 1. Гидратация

Гидратация может протекать в условиях как общего кислотного, так и основного катализа, т.е. скорость лимитирующая стадия включает или протонирование карбонильного соединения (кислотный катализ), или превращение  $\text{H}_2\text{O}$  в более сильный нуклеофил  $-\text{OH}$ .

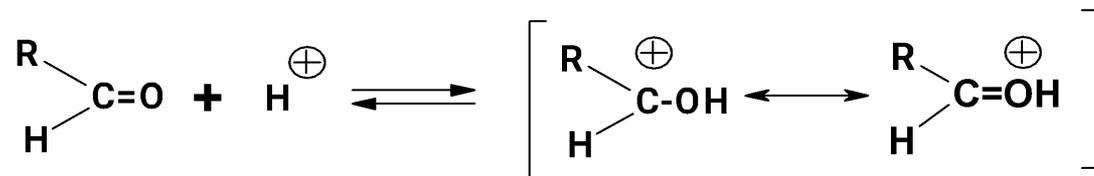
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

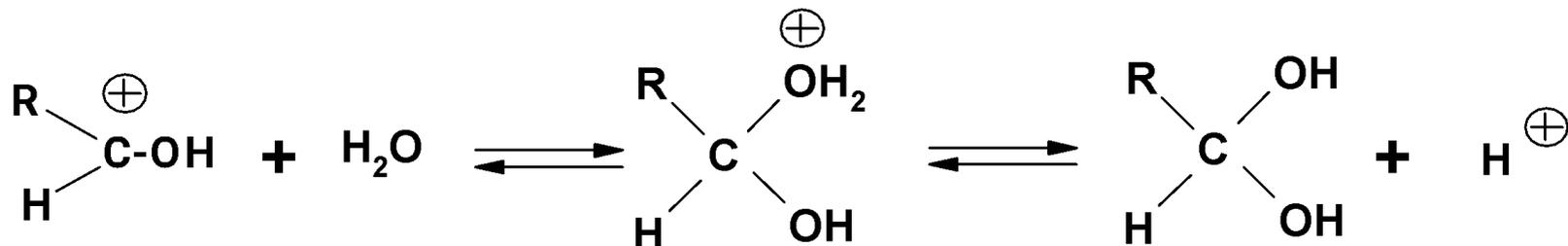
### 1. Гидратация

#### *Кислотно-катализируемая гидратация*

1 стадия – карбонильная группа подвергается быстрому протонированию:



2 стадия - образовавшийся карбокатион быстро реагирует с водой с образованием гидрата альдегида:



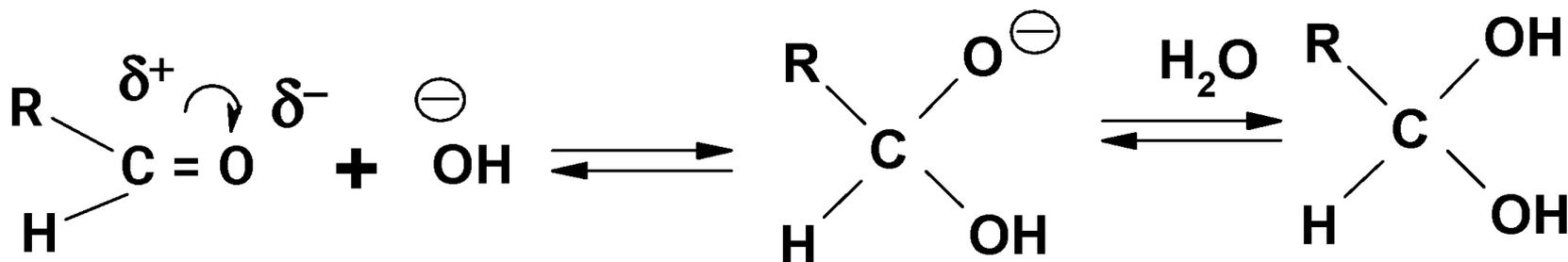
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 1. Гидратация

#### *Гидратация альдегидов в присутствии оснований*

Гидроксид-ион значительно более нуклеофилен, чем молекула воды. Поэтому на первой стадии он быстро присоединяется к атому углерода карбонильной группы:

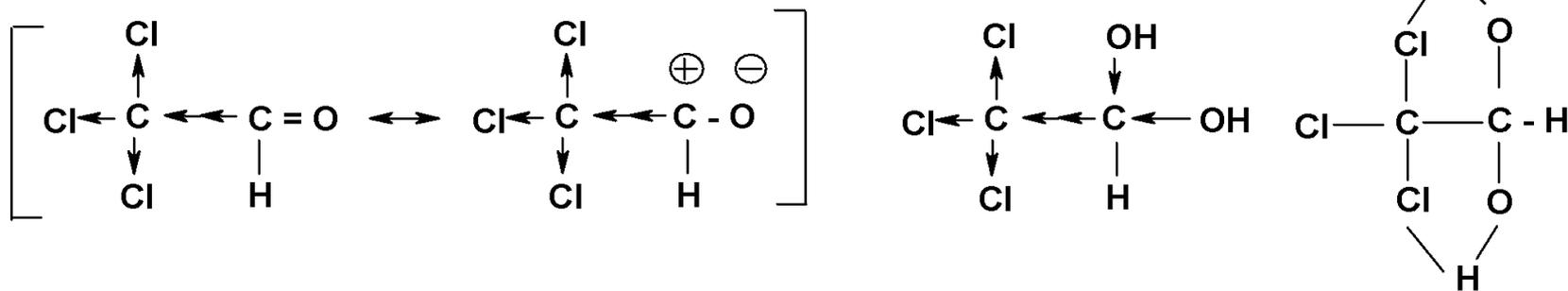


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 1. Гидратация

Электронодонорные заместители ингибируют образование гидрата, тогда как электроноакцепторные заместители активируют его образование. Так, при гидратации трихлорэтанала (хлорала) легко образуется кристаллический гидрат, который можно выделить:



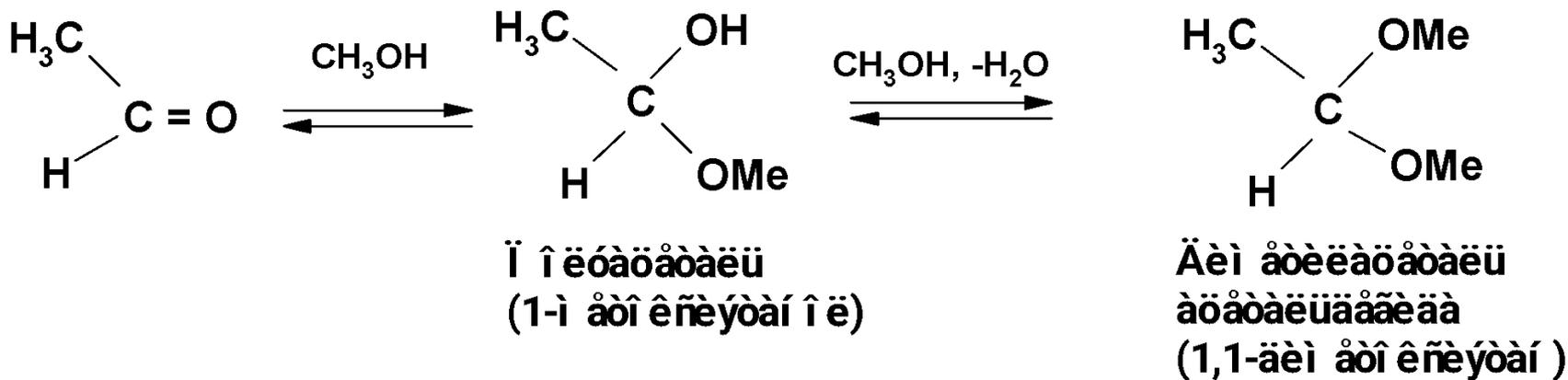
Для превращения гидрата в исходное карбонильное соединение он должен потерять  $^-\text{OH}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ , что затруднительно из-за наличия электроноакцепторных групп. Хлоральгидрат также стабилизирован за счет образования водородных связей.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 2. Реакции со спиртами

Альдегид в безводном спирте, содержащем небольшое количество безводной кислоты, обычно, хлористого водорода, превращается в ацеталь. Присоединение одной молекулы спирта приводит к образованию полуацеталя:

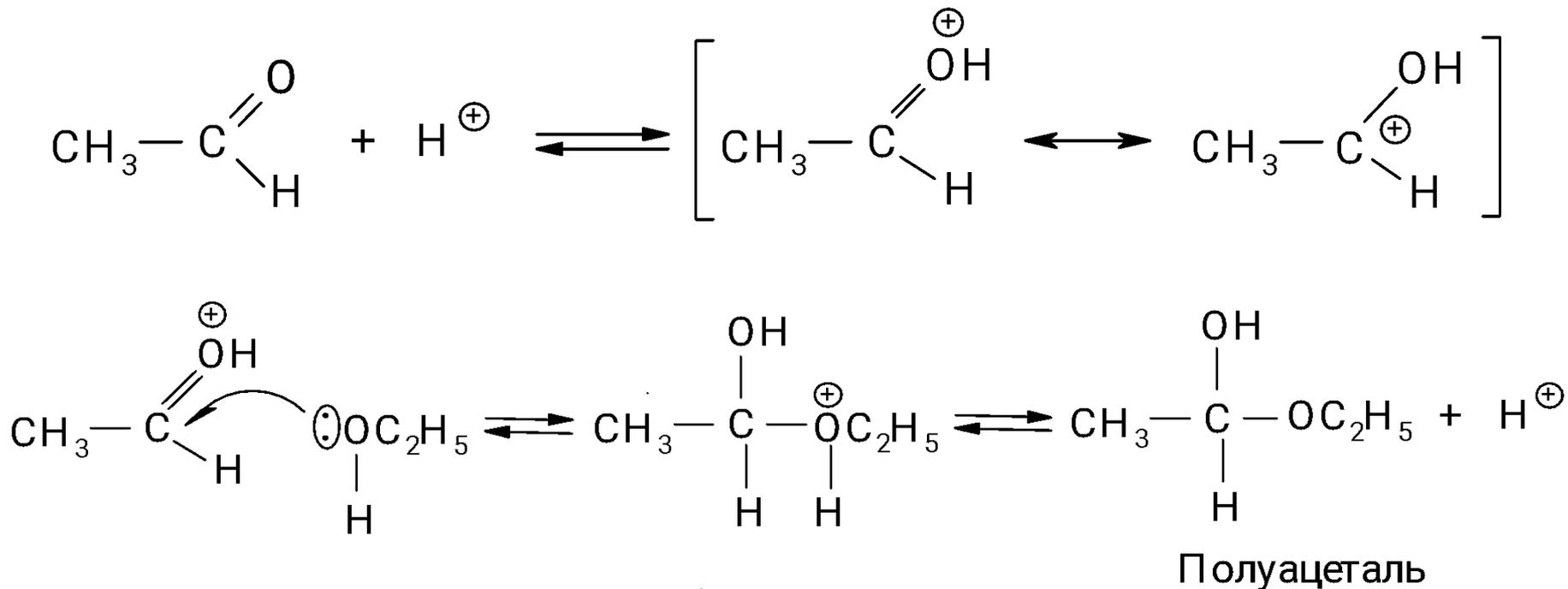


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 2. Реакции со спиртами

Механизм взаимодействия спиртов с карбонильными соединениями с образованием ацеталей следующий:

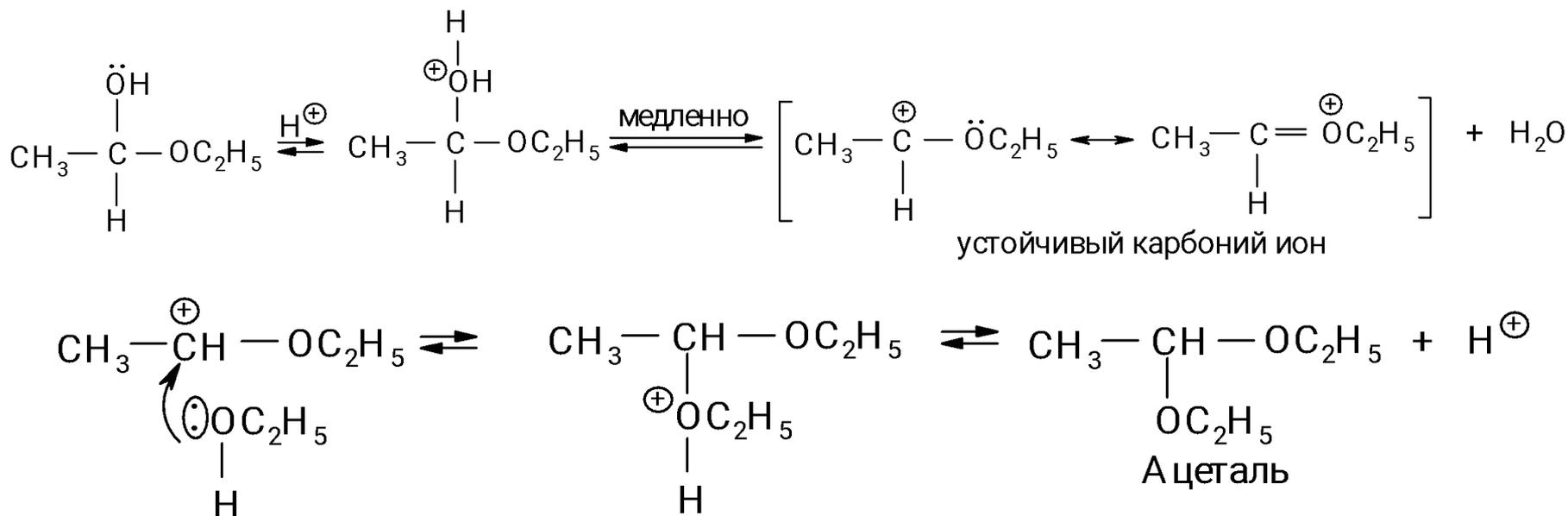


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 2. Реакции со спиртами

Полуацеталь представляет собой спирт и простой эфир одновременно, в присутствии кислот полуацеталь как спирт реагирует со второй молекулой спирта. Образование ацеталей катализируется только кислотами:



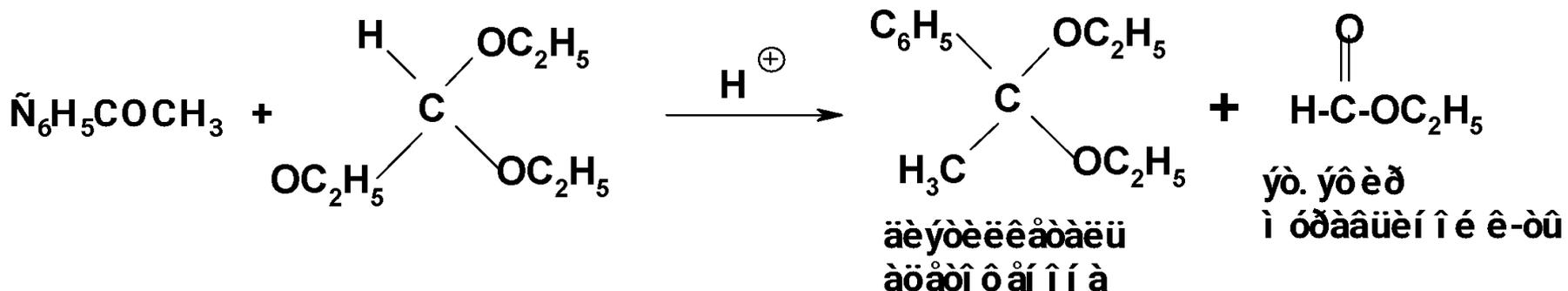
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### 2. Реакции со спиртами

Кетали обычно не могут быть получены с удовлетворительным выходом при взаимодействии спиртов и кетонов вследствие невыгодного положения равновесия в этом случае.

Хорошие результаты получают при реакции кетонов с этилортоформиатом в присутствии кислот:

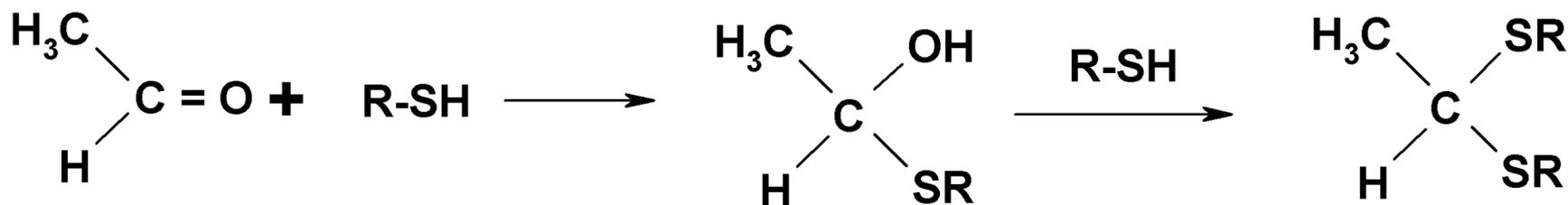


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение S-нуклеофилов

### 2. Реакции с тиолами

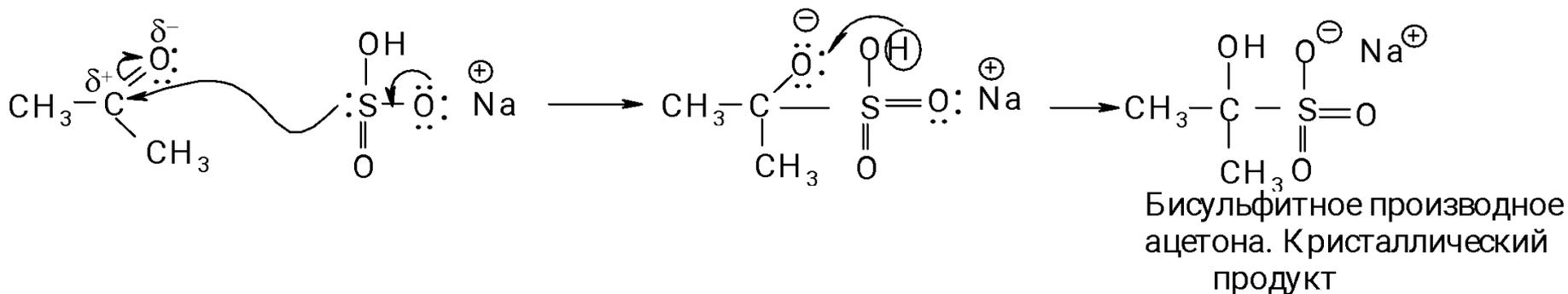
Карбонильные соединения реагируют с тиолами RSH с образованием полутиоацеталей и тиоацеталей гораздо легче, чем со спиртами. Это объясняется большей нуклеофильностью серы по сравнению с кислородом:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение S-нуклеофилов

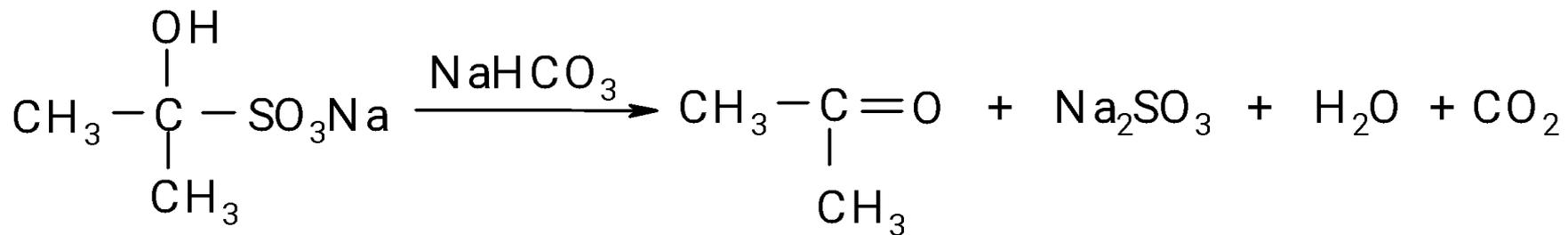
Бисульфит натрия присоединяется к большинству альдегидов и метилкетонов:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение S-нуклеофилов

Эту реакцию используют для очистки карбонильных соединений: полученный кристаллический продукт отделяют от некарбонильных примесей и добавлением кислоты или основания регенерируют карбонильное соединение:

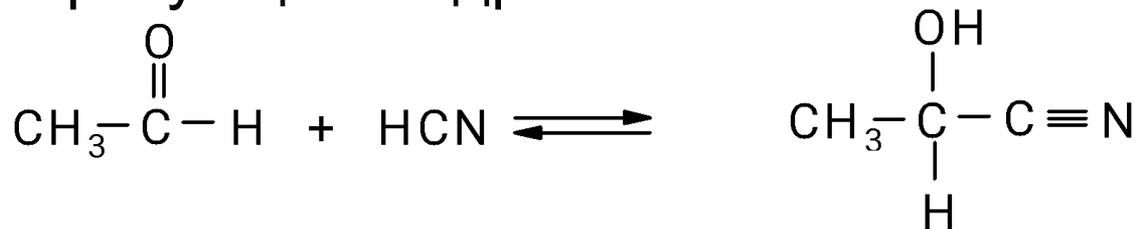


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение С-нуклеофилов

### 1. Присоединение синильной кислоты

Цианистый водород присоединяется ко многим альдегидам и кетонам, образуя циангидрины:



Циангидринацетальдегида,  
2-Гидроксипропанонитрил

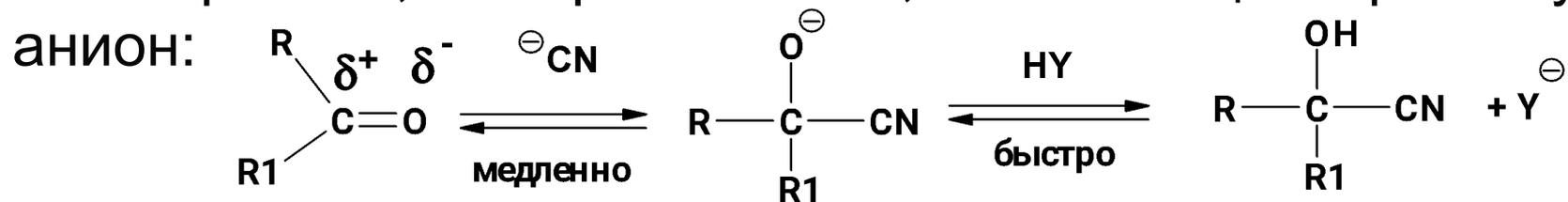
Это первая органическая реакция, для которой был установлен механизм (Лэпворт, 1903 г). Особенностью реакции является необходимость основного катализа. HCN – недостаточно сильный нуклеофил, чтобы атаковать C = O. Для превращения HCN в более сильный нуклеофил –CN реакцию проводят в условиях основного катализа.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение С-нуклеофилов

### 1. Присоединение цианид-иона

Присоединение  $\text{-CN}$  обратимо и в отсутствие донора протонов смещается в сторону исходных веществ. В присутствии донора протонов равновесие смещается вправо, так как равновесие, включающее циангидрин, более благоприятно, чем равновесие, включающее промежуточный анион:



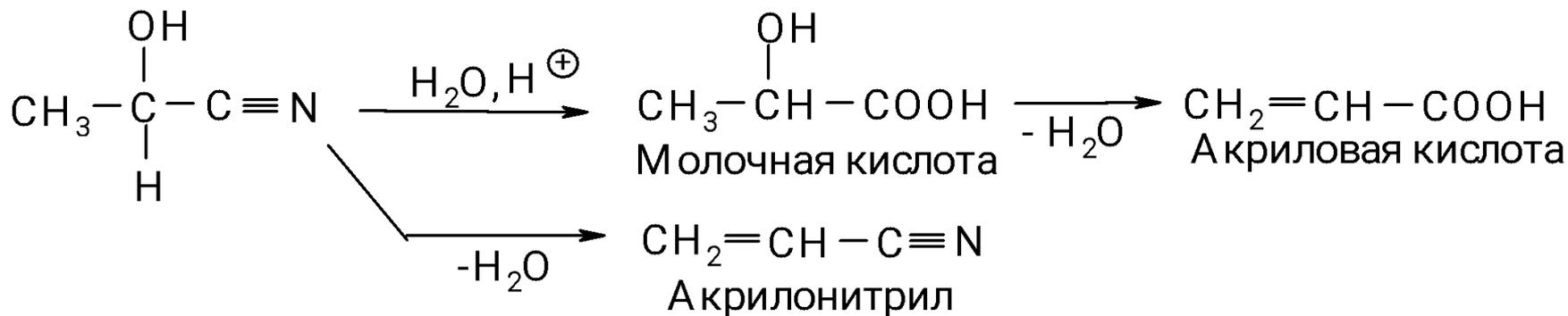
Реакцию проводят, добавляя минеральную кислоту к смеси карбонильного соединения и цианистого натрия для образования цианистого водорода, количество добавляемой кислоты должно быть недостаточно для связывания всех цианид-ионов.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение С-нуклеофилов

### 1. Присоединение синильной кислоты

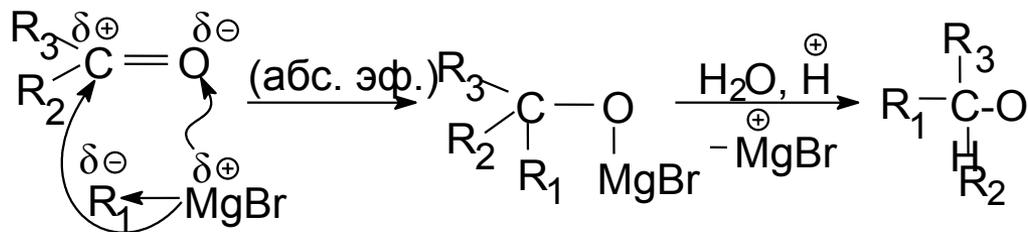
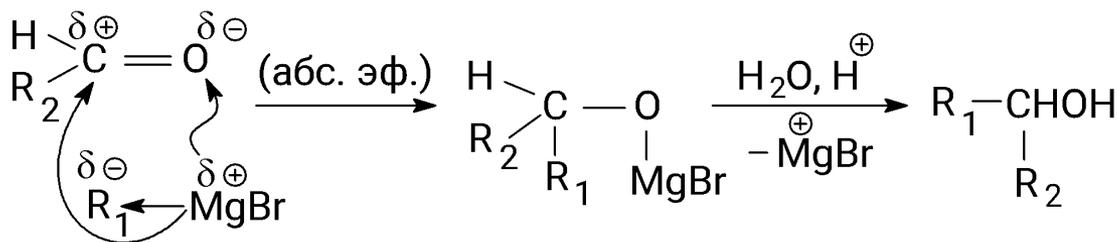
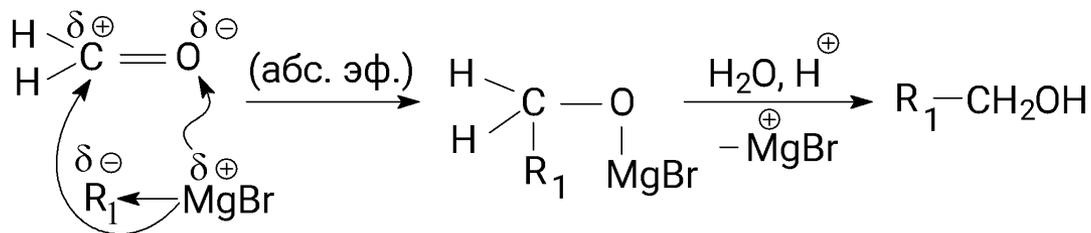
Эти реакции имеют практическое применение для получения  $\alpha$ -оксикислот, цианалкенов и непредельных кислот:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение С-нуклеофилов

### 2. Присоединение реактива Гриньяра

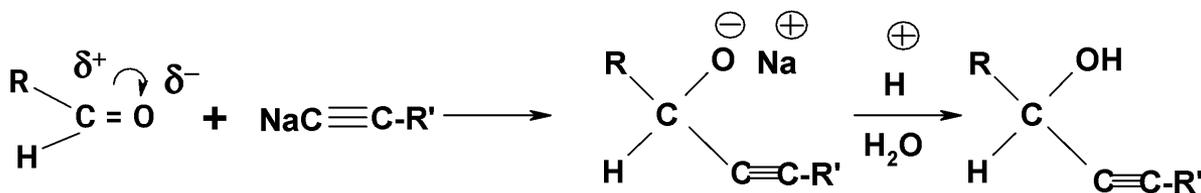


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение С-нуклеофилов

### 3. Присоединение алкинидов

Алкиниды в жидком аммиаке реагируют с альдегидами и кетонами с образованием алкоксидов, гидролизом которых получают соответствующие ацетиленовые спирты:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

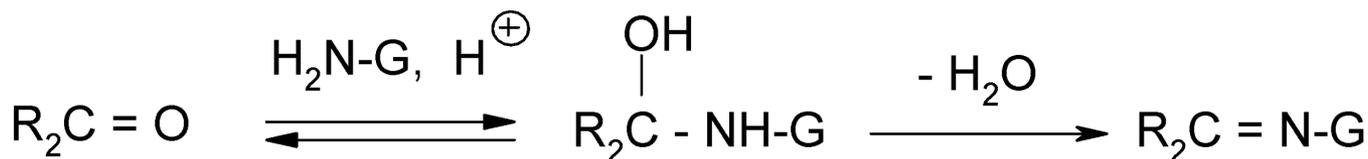
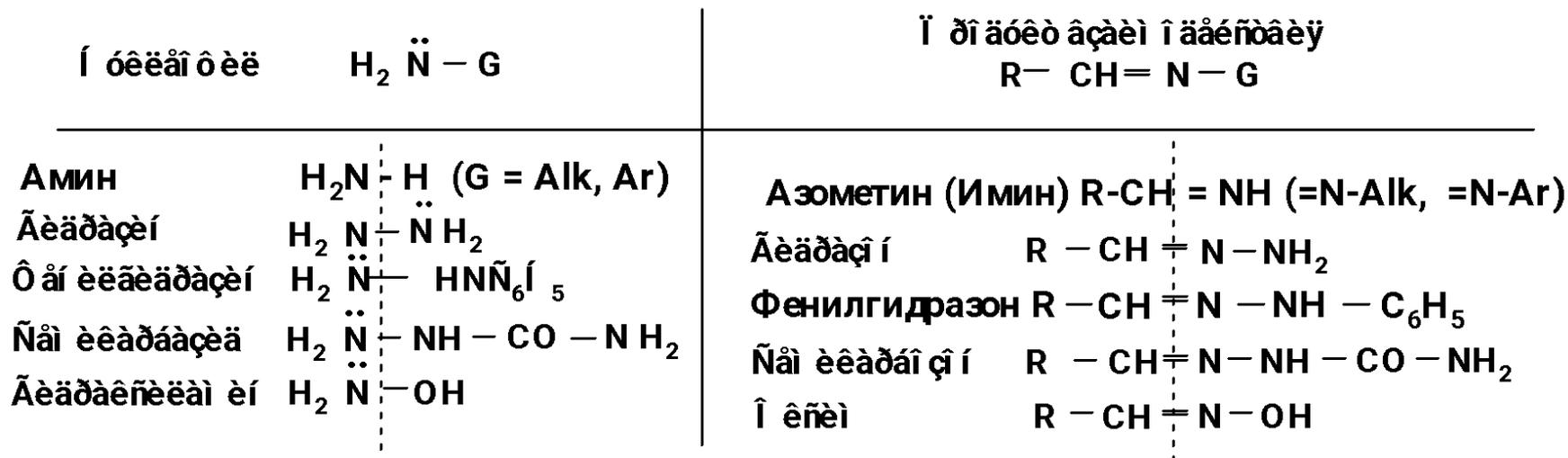
## Нуклеофильное присоединение - отщепление

Известен ряд реакций нуклеофильного присоединения к группе  $C = O$ , в которых присоединяющийся нуклеофил содержит кислый протон, поэтому становится возможным последующее отщепление  $H_2O$ , т.е. происходит замещение атома кислорода. Например, с альдегидами и кетонами взаимодействуют соединения, родственные аммиаку  $C-NH_2$ . В этом случае реакция протекает как нуклеофильное присоединение с последующим отщеплением воды ( $Ad_N, E$ ).

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Нуклеофильное присоединение - отщепление

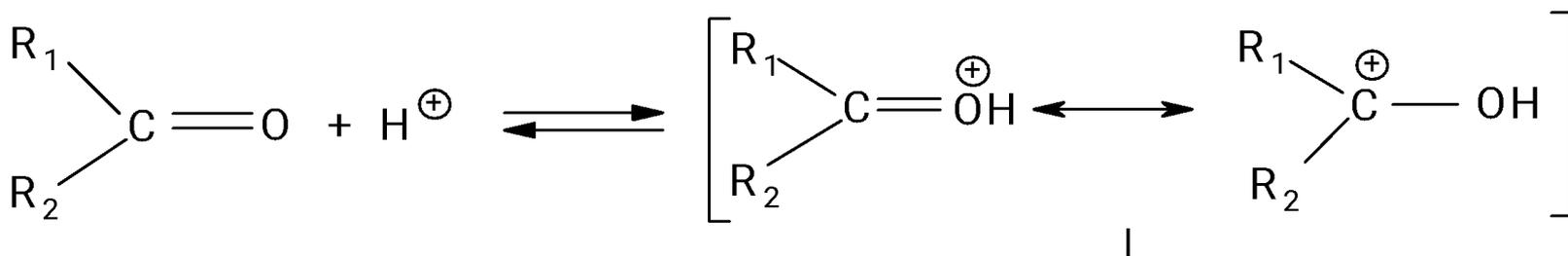
Реакция с N-нуклеофилами представляет собой различные реакции аммиака, первичных и вторичных аминов, гидразина и его производных, гидроксиламина и семикарбазида:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

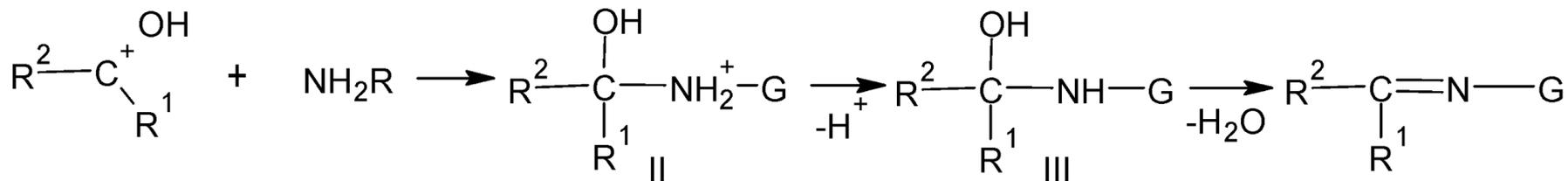
## Нуклеофильное присоединение - отщепление

Поскольку нуклеофил слабый – частица, не имеющая заряда, его присоединение катализируется кислотой. Предварительное протонирование карбонильного соединения делает его более реакционноспособным: на карбонильном углероде увеличивается положительный заряд (I):



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Нуклеофильное присоединение - отщепление



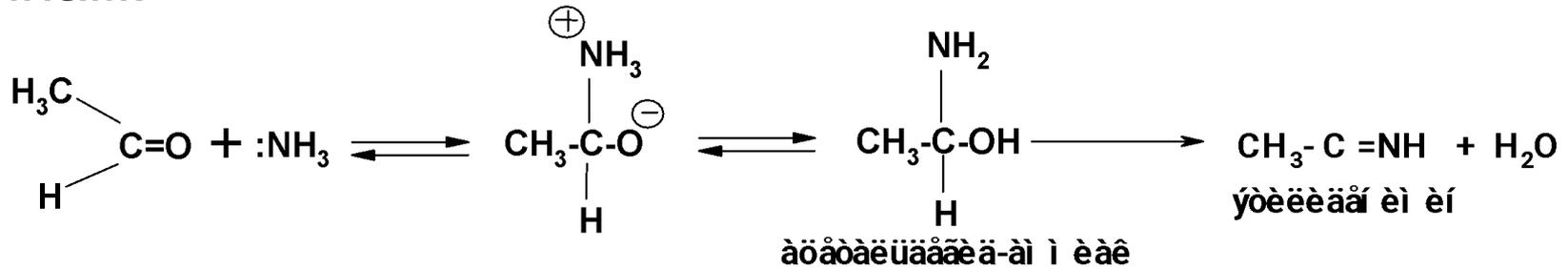
На второй стадии электрофильный атом углерода, несущий положительный заряд, подвергается нуклеофильной атаке НЭП атома азота. Далее образующийся ион II отщепляет протон, образуя нейтральную молекулу – нестабильный гем-аминоспирт III, который отщепляет молекулу воды.

Наличие стадий присоединения и отщепления воды определило название приведенного механизма – присоединение-отщепление.

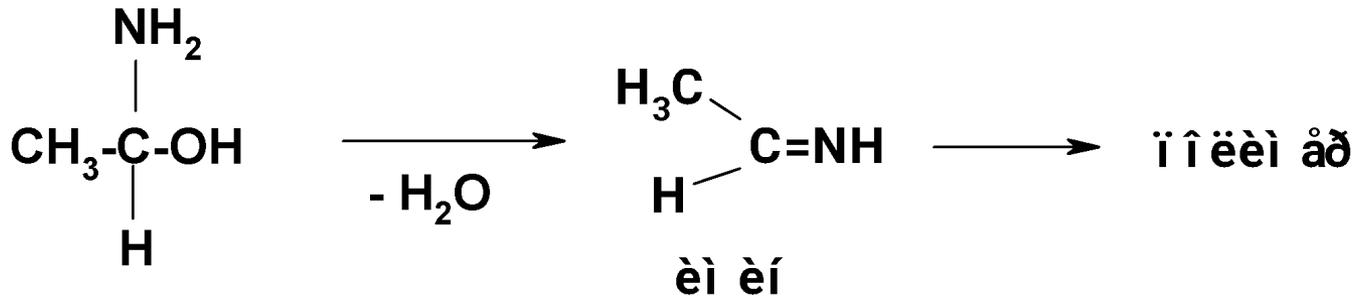
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение аммиака

Аммиак энергично присоединяется ко многим альдегидам и не требует кислого катализатора. Эти реакции приводят к иминам:



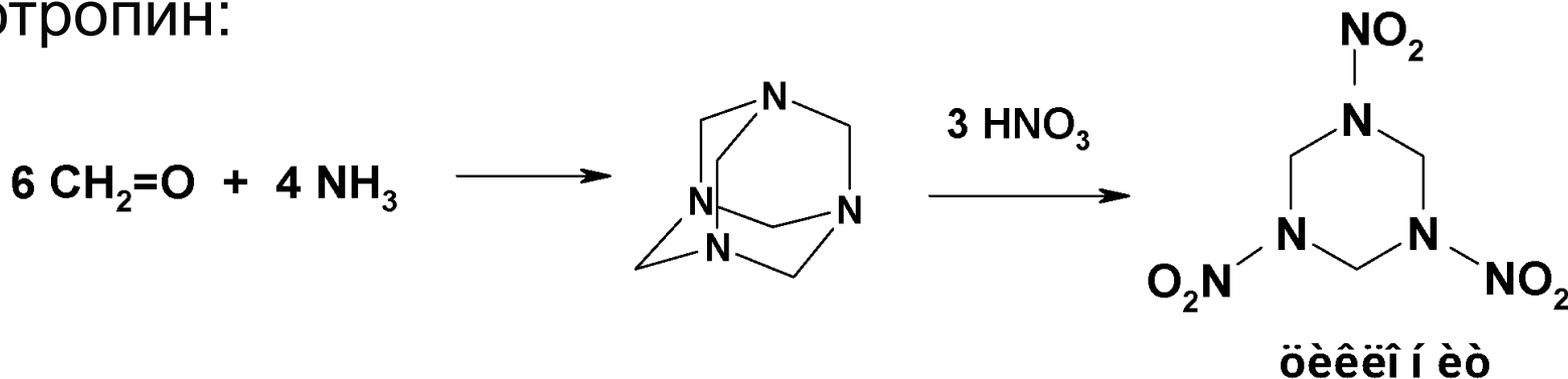
Азометины (имины) обычно малоустойчивы и легко подвергаются реакциям дегидратации и полимеризации:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение аммиака

Метиленимин  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  (метанимин) существует только в разбавленных растворах. Он легко превращается в уротропин:



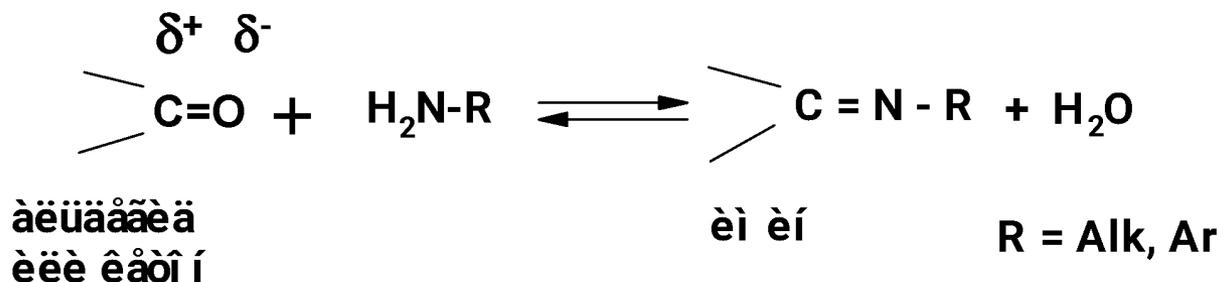
Впервые получен русским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году.

Антисептический препарат (кальцекс), добавка-консервант (код E239), часто применяется в сыроделии, а также для консервации икры, «Сухое горючее», в аналитической химии, в производстве взрывчатых веществ (гексоген), в качестве ингибитора коррозии.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение первичных аминов

Реакции альдегидов и кетонов с первичными аминами ведет к получению N-замещенных иминов, которые являются более стабильными соединениями, нежели производные аммиака:

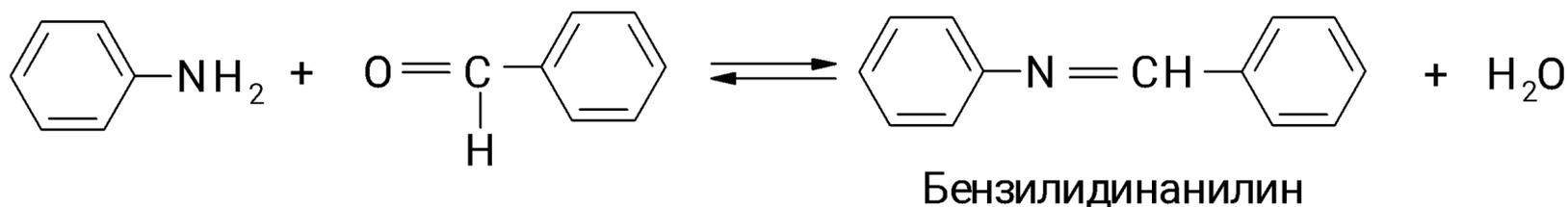


Кетоны реагируют медленнее, чем альдегиды, для смещения равновесия отгоняют воду.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение первичных аминов

Первичные ароматические амины взаимодействуют с ароматическими альдегидами с образованием *оснований Шиффа*:

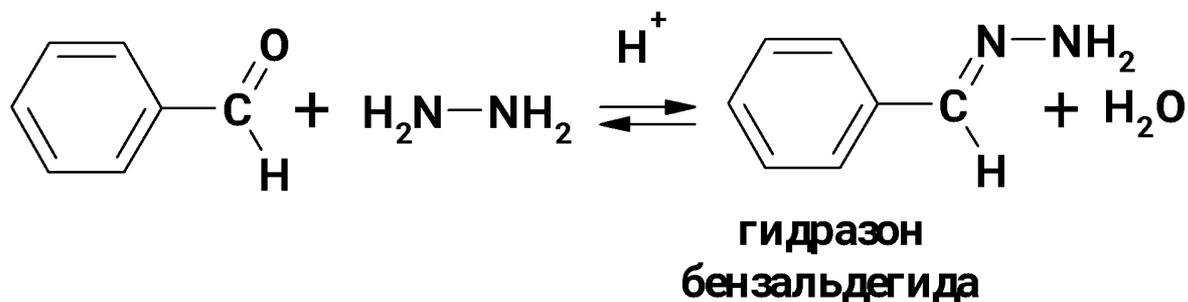


Эти реакции не требуют катализатора.

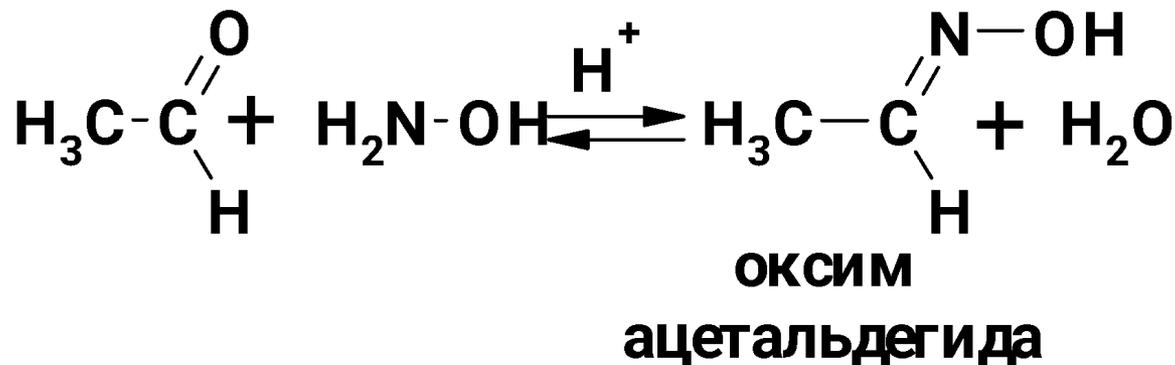
Шиффовы основания, образовавшиеся при взаимодействии первичных ароматических аминов с алифатическими альдегидами, неустойчивы и легко полимеризуются.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение гидразина

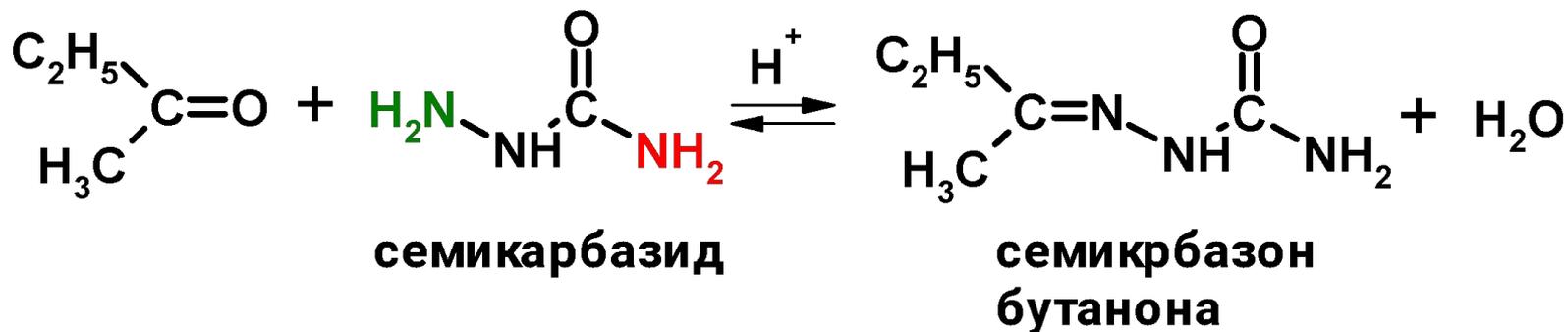


## Присоединение гидроксиламина



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

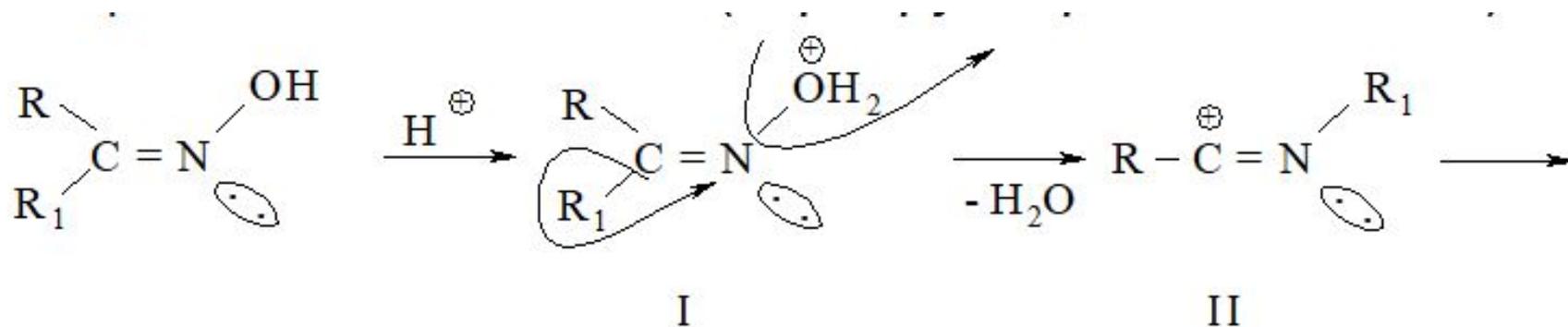
## Присоединение семикарбазида



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

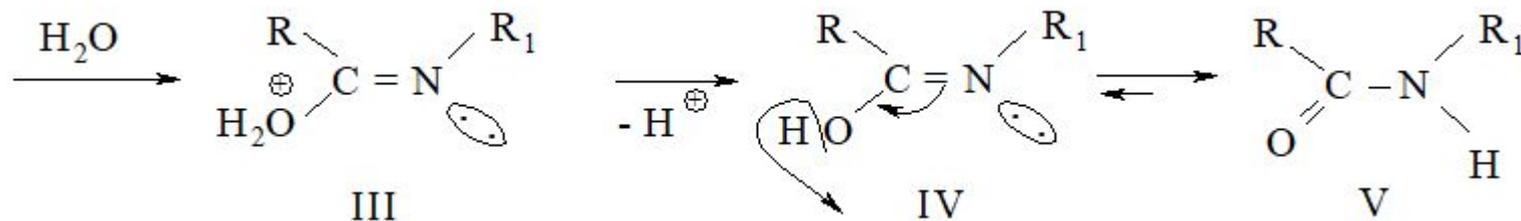
## Перегруппировка Бекмана

Оксимы при действии на них кислот превращаются в замещенные амиды кислот (*перегруппировка Бекмана*):



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Перегруппировка Бекмана

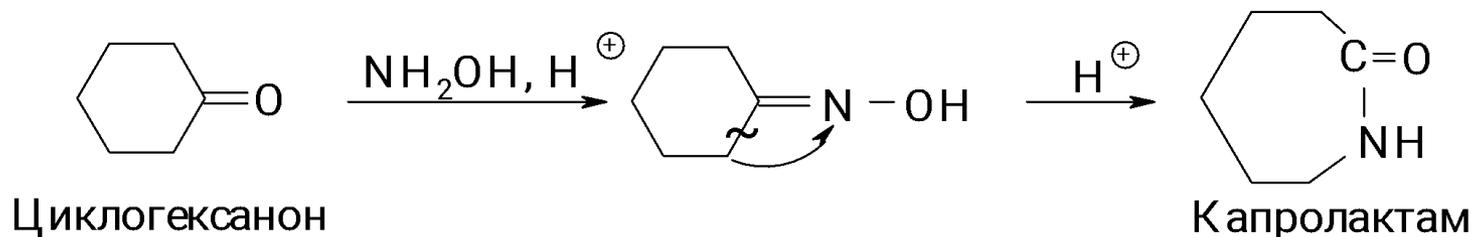


Сначала происходит протонирование оксима (I) и отщепление воды. Синхронно с отщеплением воды к атому азота из анти-положения мигрирует радикал R1. Карбокатион (II) захватывает молекулу воды с образованием оксоний-иона (III). Промежуточное соединение с гидроксилом у углерода при двойной связи (IV) перегруппировывается в амид (V).

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Перегруппировка Бекмана

Бекмановская перегруппировка имеет промышленное значение при получении капролактама, используемого для получения высокомолекулярного поликапроамида – капрона (найлон-6):



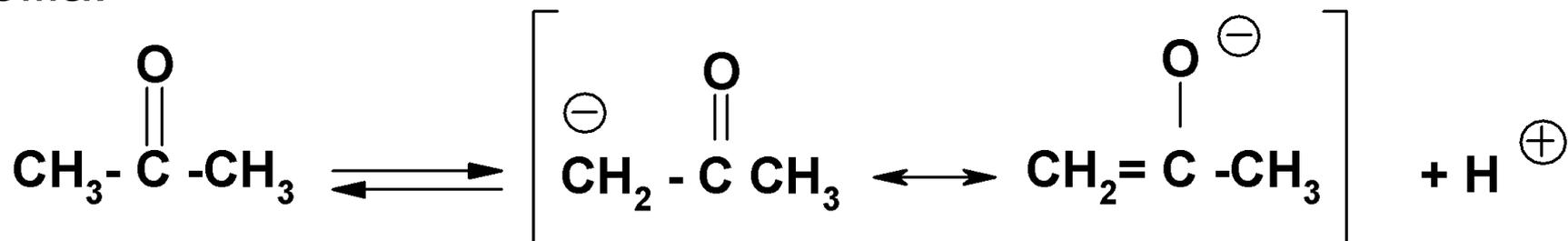
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Реакции енольных форм альдегидов и кетонов

### СН-Кислотность и кетоенольная таутомерия

Под влиянием карбонильной группы атомы водорода, находящиеся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, приобретают кислый характер, т.е. проявляют СН-кислотность.

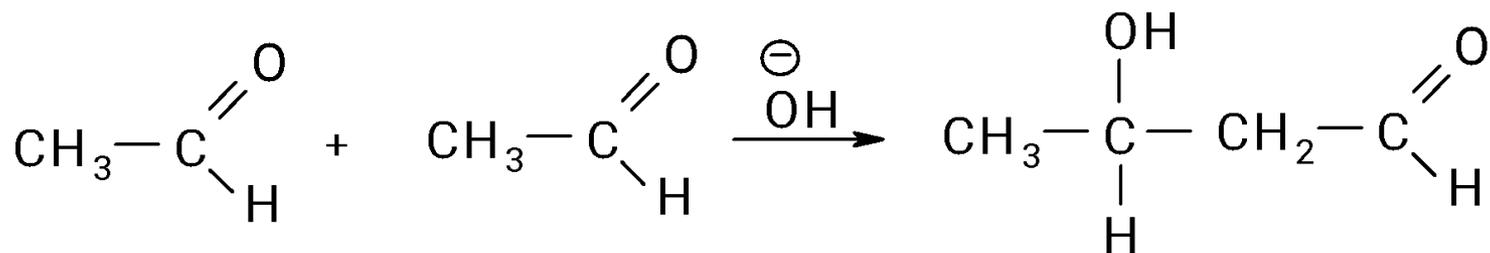
Этот эффект относится только к  $\alpha$ -С – Н –связям. Это можно объяснить в терминах резонансной стабилизации карбаниона, образующегося при отщеплении протона у  $\alpha$ -углеродного атома:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение, нуклеофил – карбанион. Альдольная конденсация.

Альдольная конденсация - это реакция, в которой карбонильное соединение является одновременно и субстратом, подвергающимся атаке нуклеофилом по карбонильной группе - группе, и источником карбанионов – нуклеофилов:

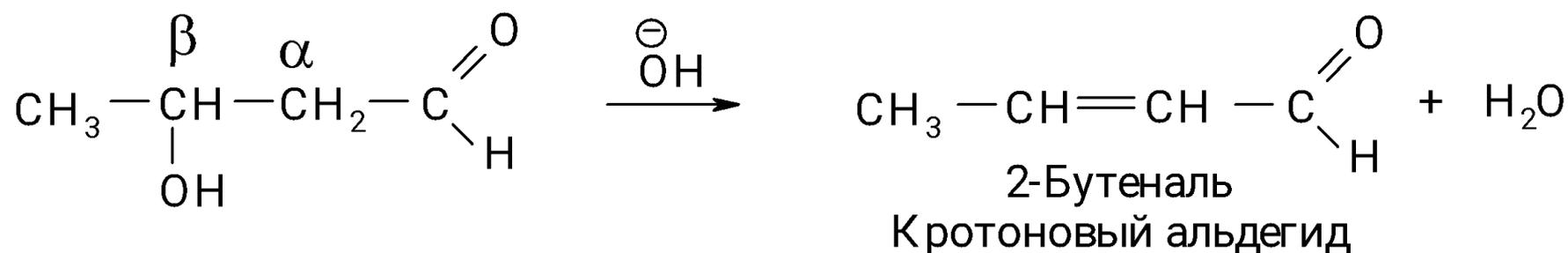


Альдоль  
3-Гидоксибутаналь

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Кротоновая конденсация

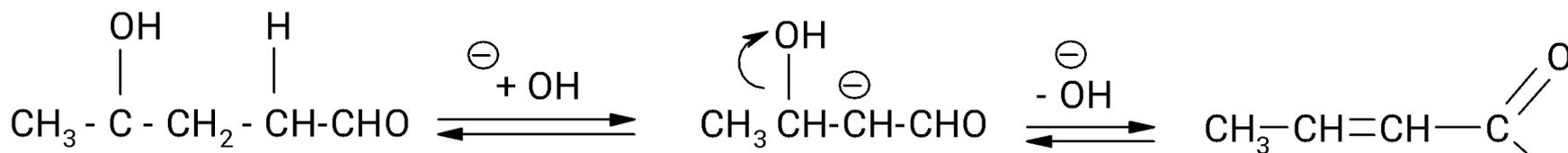
При нагревании реакционной смеси альдолъ дегидратируется в ненасыщенный альдегид:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Кротоновая конденсация

Протекание реакции дегидратации можно объяснить тем, что альдоль содержит  $\alpha$ -H-атомы, которые могут легко отщепляться основанием с образованием карбаниона, имеющего достаточно хорошо уходящую группу  $-OH$  у соседнего ( $\beta$ ) атома углерода:

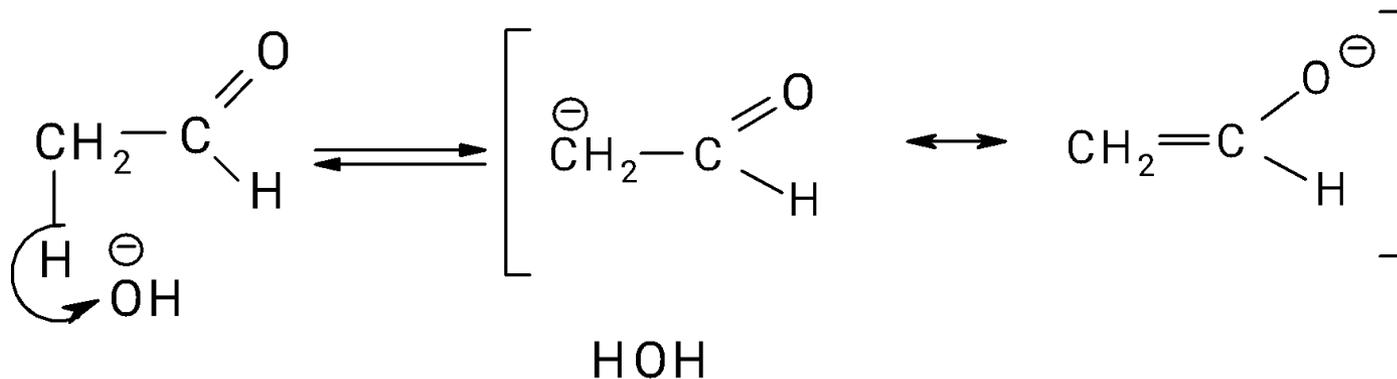


Легкость протекания и направление реакции дегидратации также обусловлены устойчивостью образующегося алкена: двойная углерод–углеродная связь сопряжена с двойной углерод-кислородной связью карбонила. В тех случаях, когда в образующихся алкенах в систему сопряжения включено ароматическое кольцо, альдоль выделить не удастся.

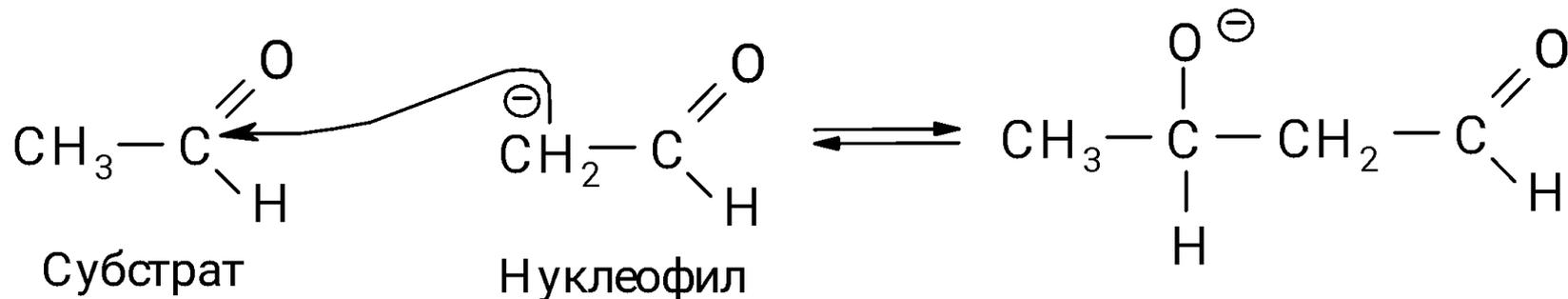
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Альдольная конденсация

1 стадия – образование карбаниона – нуклеофила



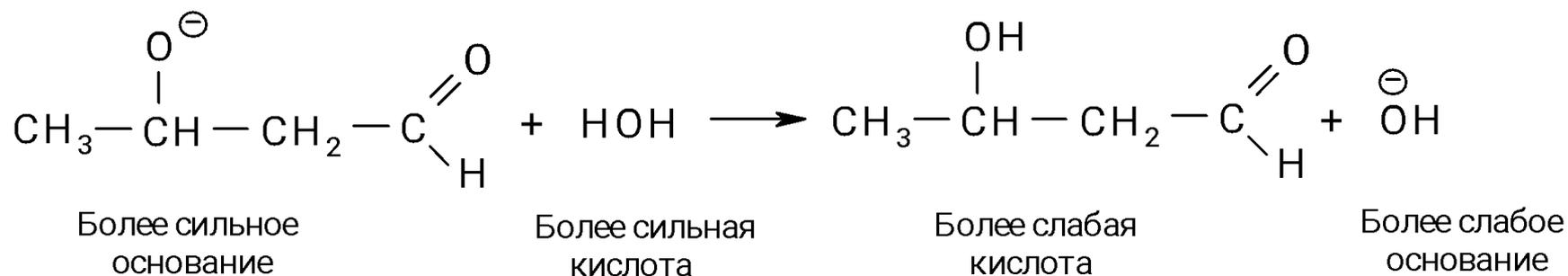
2 стадия – нуклеофильное присоединение



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Альдольная конденсация

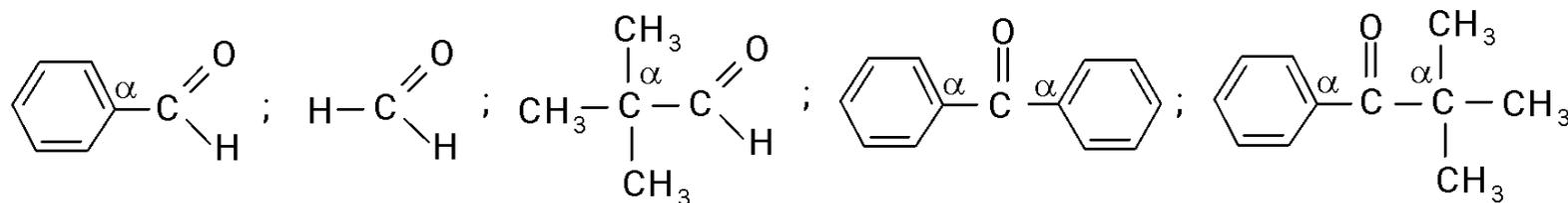
3 стадия – стабилизация алколюлят-иона за счет отрыва протона от воды



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Альдольная конденсация

Если карбонильное соединение не содержит  $\alpha$ -водородного атома, то простой альдольной конденсации не происходит:



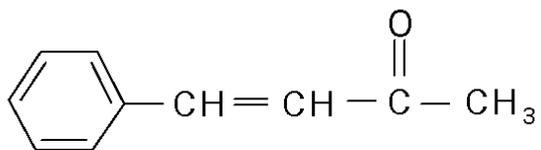
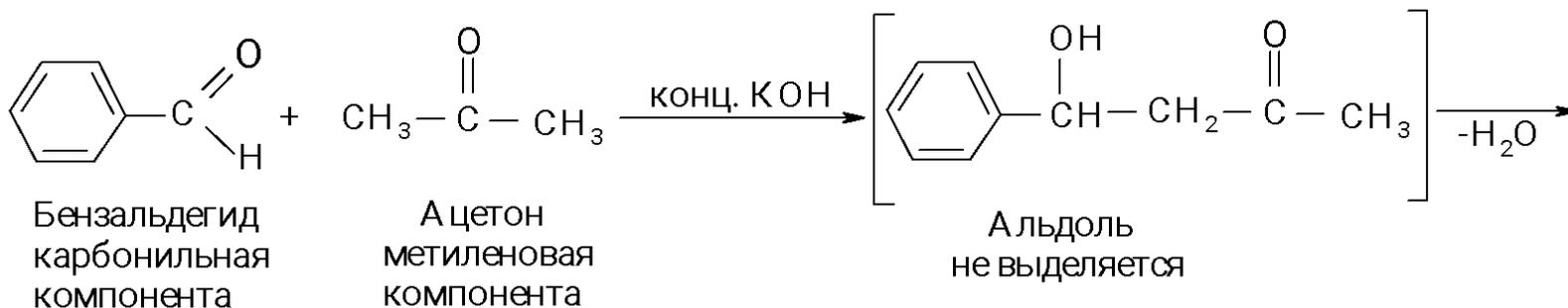
↓ NaOH (разб.)

Альдольной конденсации не происходит,  
отсутствуют водородные атомы у  $\alpha$ -углерода

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Перекрестная альдольная конденсация

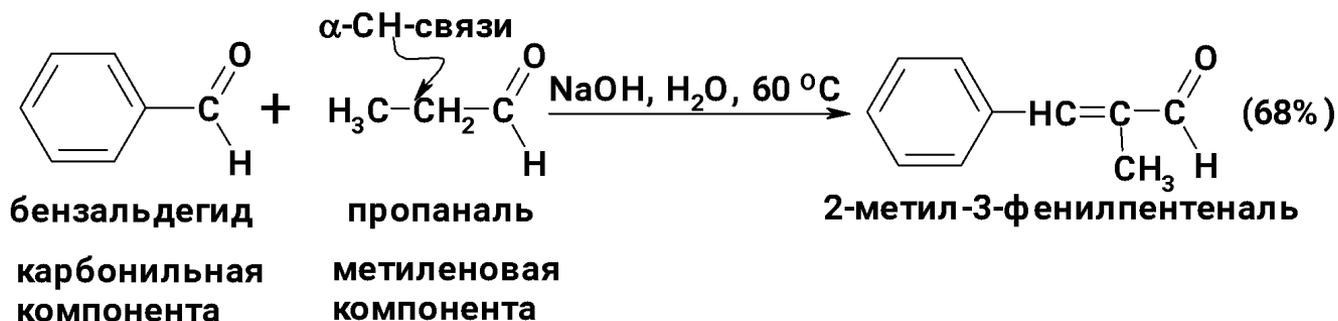
Это альдольная конденсация двух различных карбонильных соединений, одно из которых не содержит  $\alpha$ -водородного атома:



4-Фенил-3-бутен-2-он

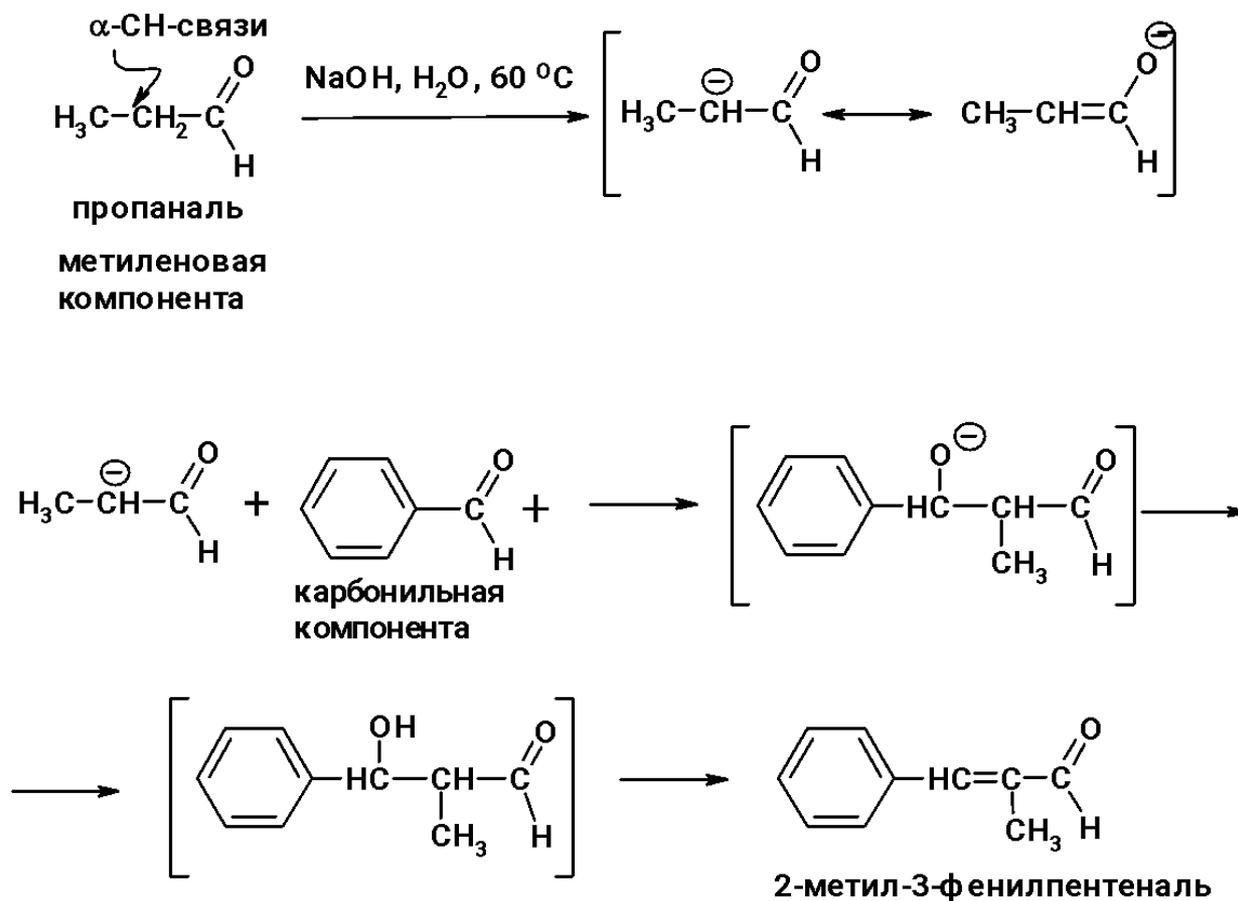
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Перекрестная альдольная конденсация



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

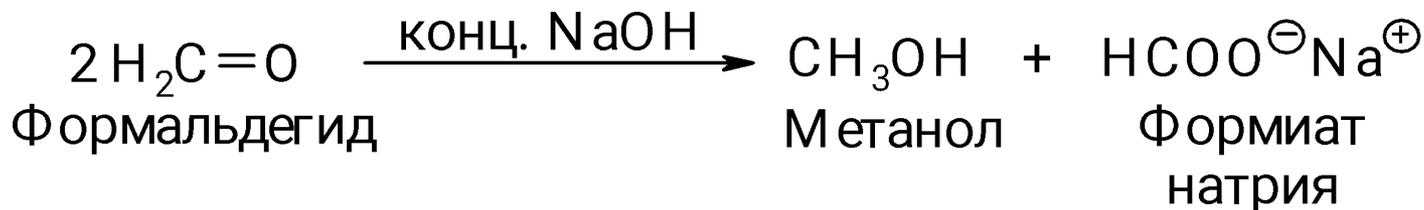
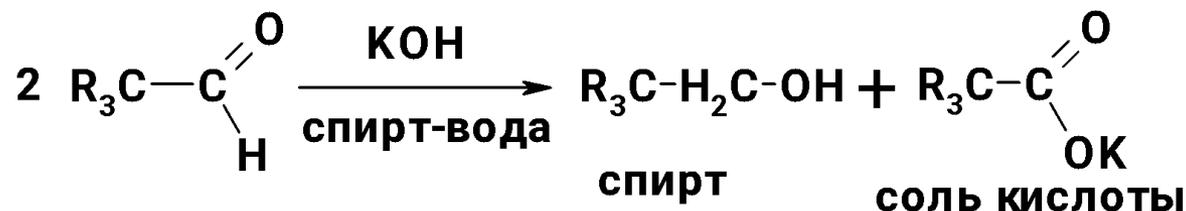
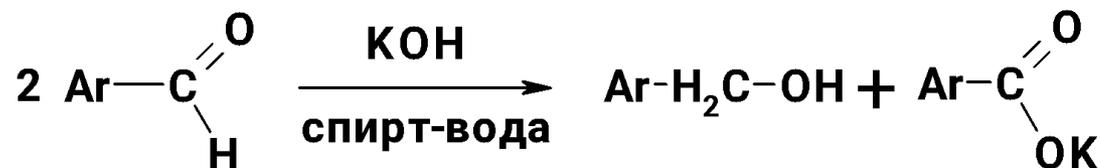
## Перекрестная альдольная конденсация



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Реакция Канниццо

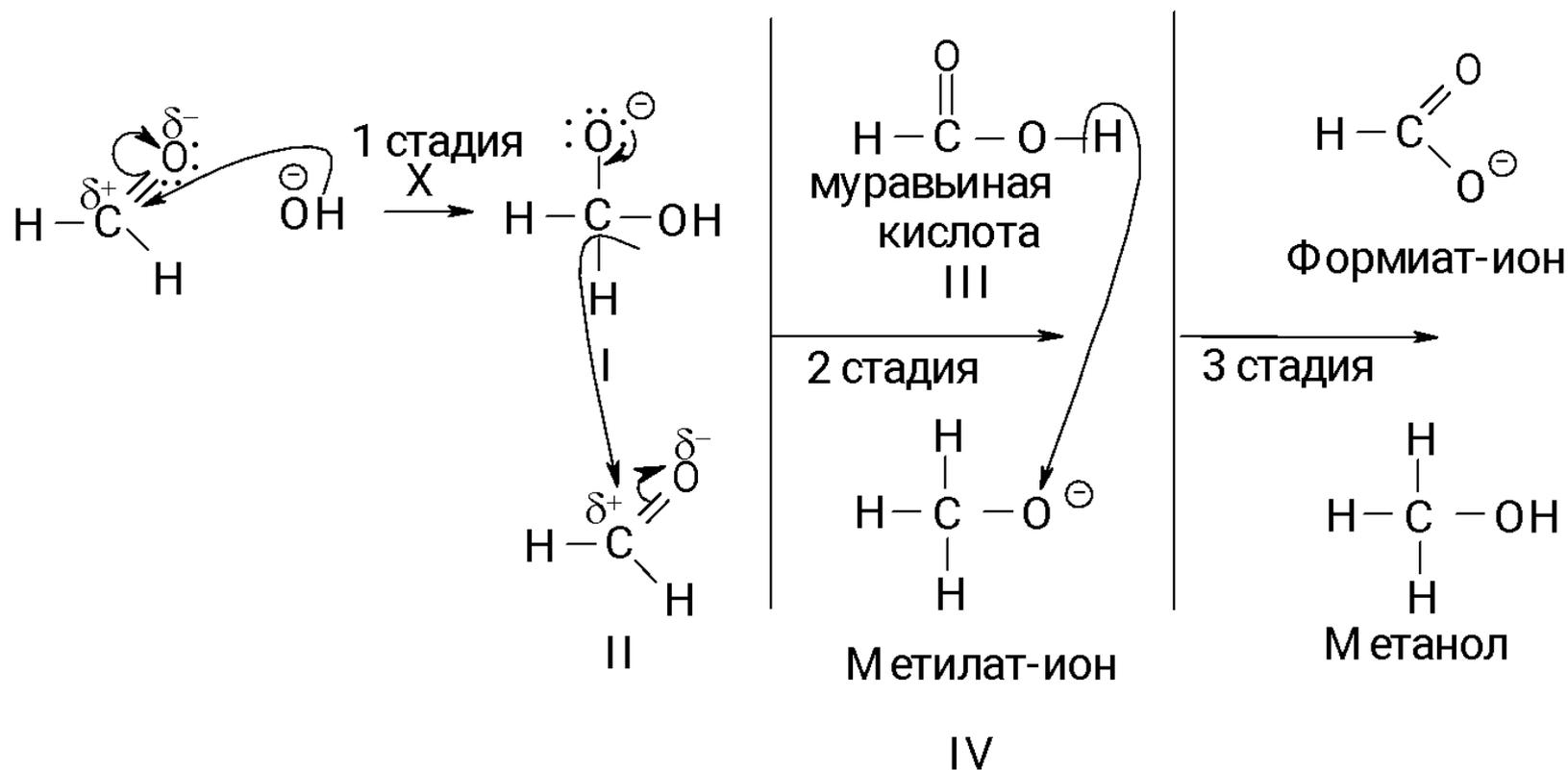
Альдегиды, в которых отсутствуют  $\alpha$ -водородные атомы, вступают в реакцию окисления-восстановления в присутствии сильного основания:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Нуклеофильное присоединение

Несмотря на кажущееся отличие этого превращения от рассмотренных ранее, реакция Канниццаро представляет собой ряд последовательных стадий нуклеофильного присоединения:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Нуклеофильное присоединение

1 стадия – нуклеофильное присоединение иона  $\text{OH}^-$  с образованием промежуточного соединения (I);

2 стадия – превращение иона (I) в молекулу кислоты путем отщепления от него гидрид-иона  $\text{H}^-$ , который является нуклеофилом в реакции присоединения ко второй молекуле альдегида (II), анион (I) превращается в муравьиную кислоту (III);

3 стадия – перенос протона от более слабого основания формиат-иона к более сильному метилат-иону (IV).

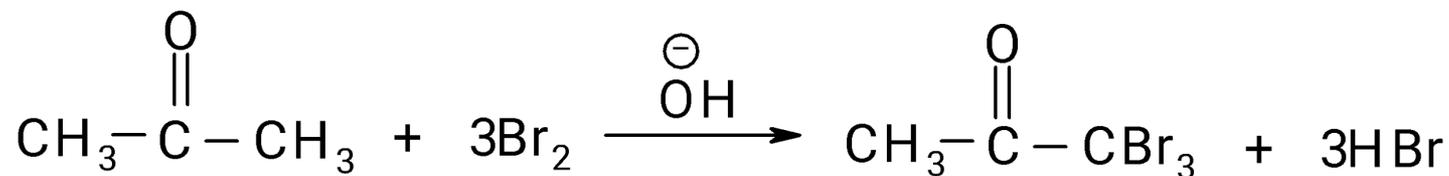
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Галогенирование кетонов

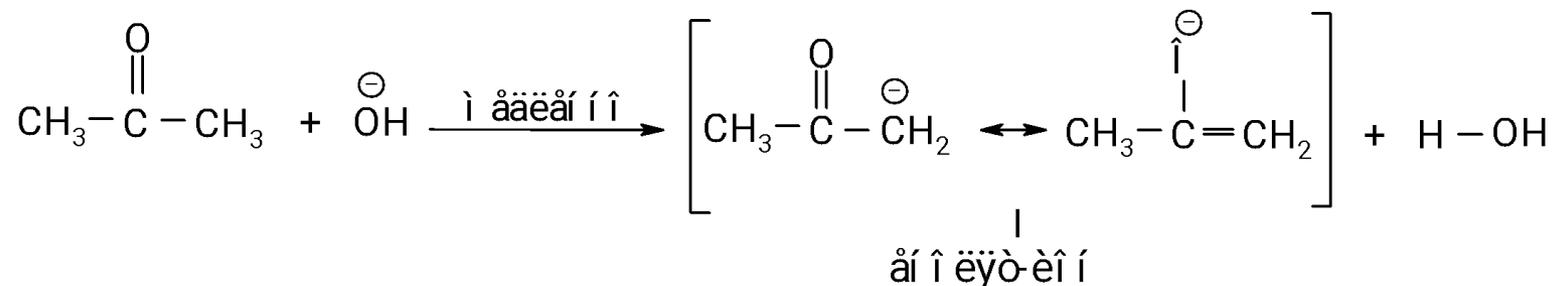
Галогенирование кетонов происходит путем замещения исключительно  $\alpha$ -водородного атома:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Галогенирование кетонов

1. стадия – медленная: основание отрывает протон от ацетона, образуя карбанион (I):

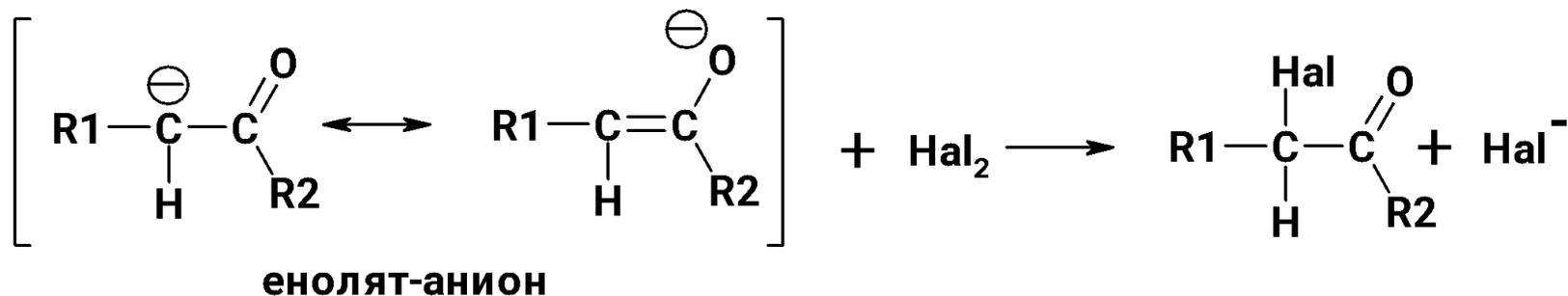
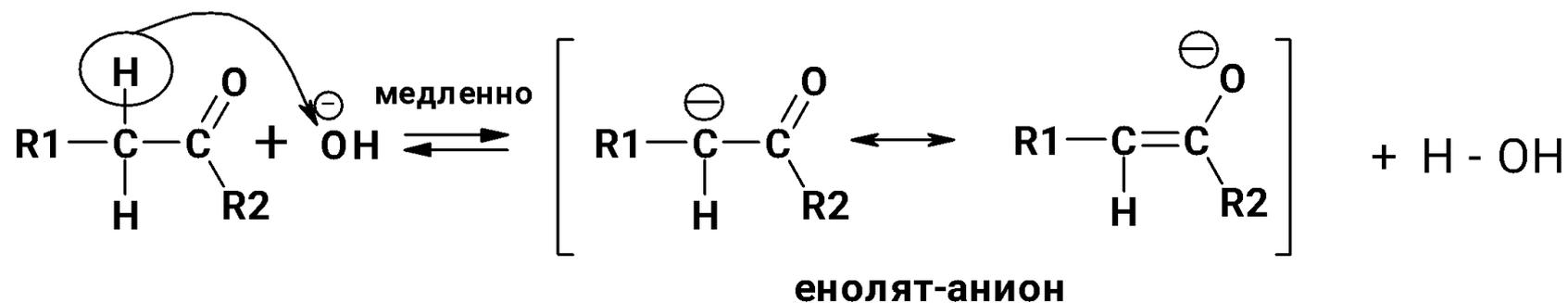


2. стадия – быстрая: анион (I) взаимодействует с молекулой брома, поляризованной под влиянием отрицательного заряда карбаниона:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Галогенирование кетонов

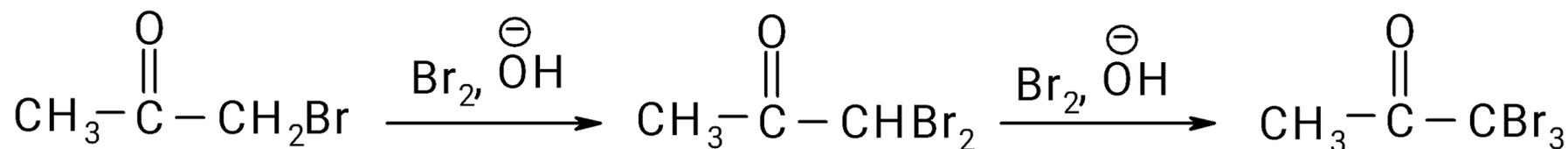


# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Галогенирование кетонов

Скорость реакции зависит от концентрации ацетона и основания, но не зависит от концентрации брома; скорость галогенирования не зависит также от природы галогена, будь то хлор, бром или иод.

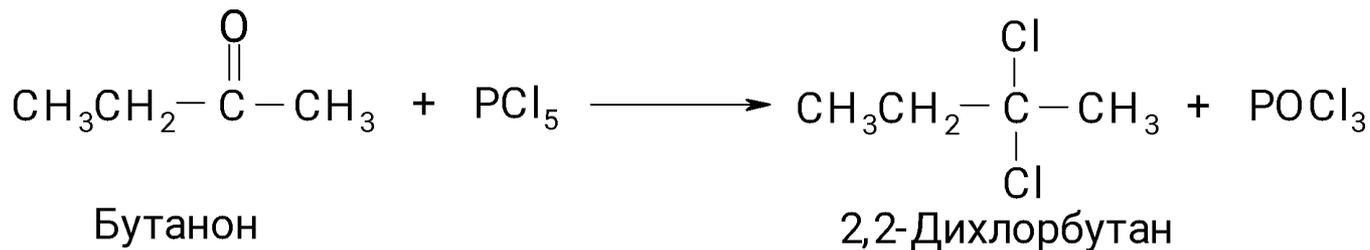
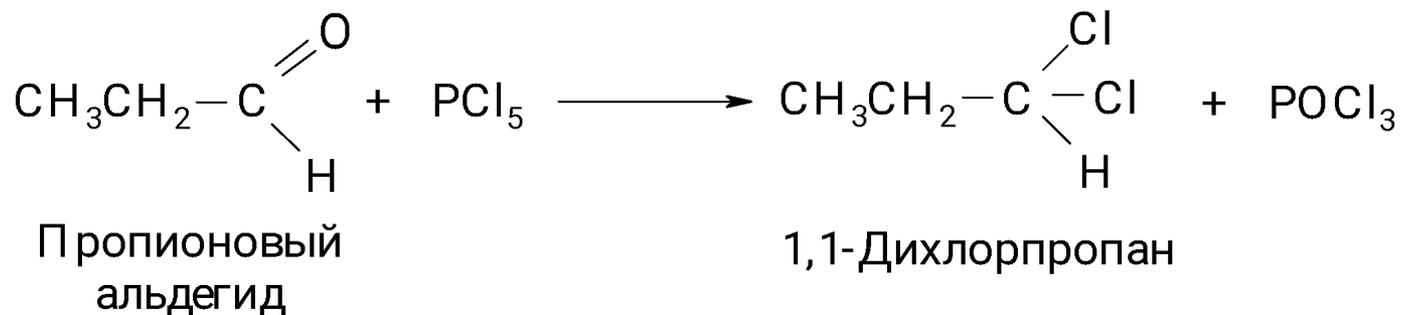
Последующее замещение атомов водорода протекает быстрее:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Взаимодействие альдегидов и кетонов с пентахлоридом фосфора

Альдегиды и кетоны при взаимодействии с  $\text{PCl}_5$  обменивают атом кислорода на два атома хлора, что используется для получения геминальных дихлоралканов (оба атома хлора присоединяются к одному и тому же атому углерода:





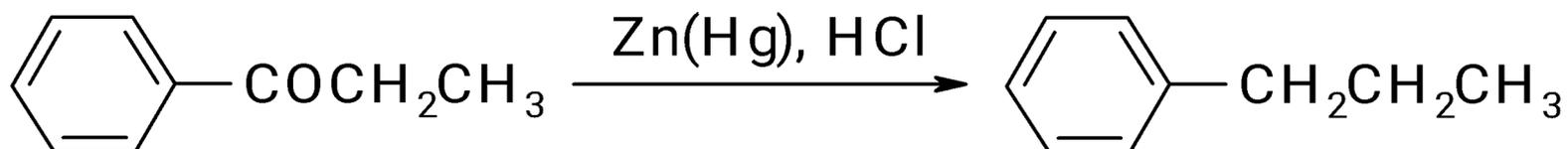
# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Восстановление

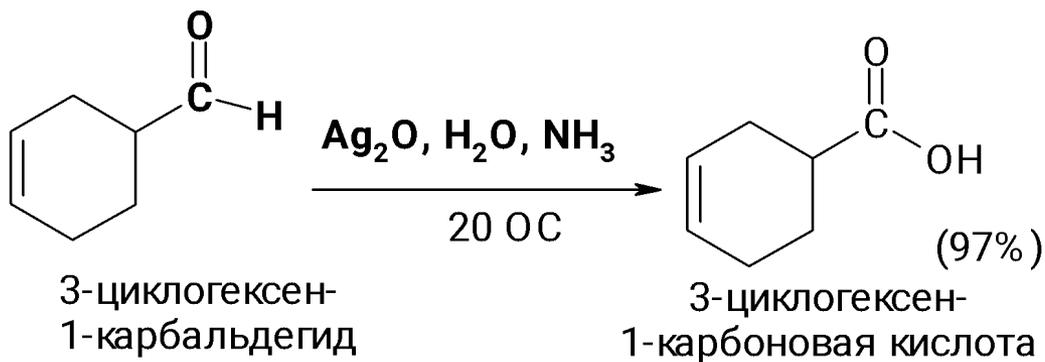
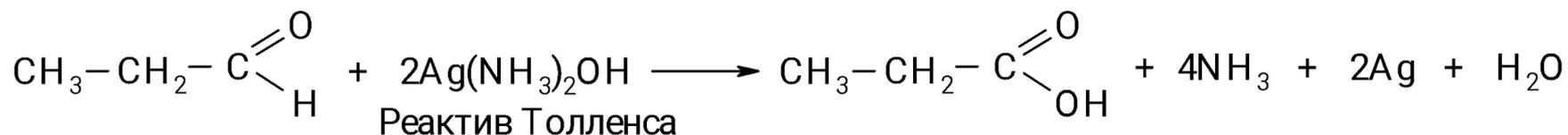
Восстановление по Клеменсону:



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Окисление

Альдегиды легко окисляются даже при действии таких слабых окислителей, как ион серебра:

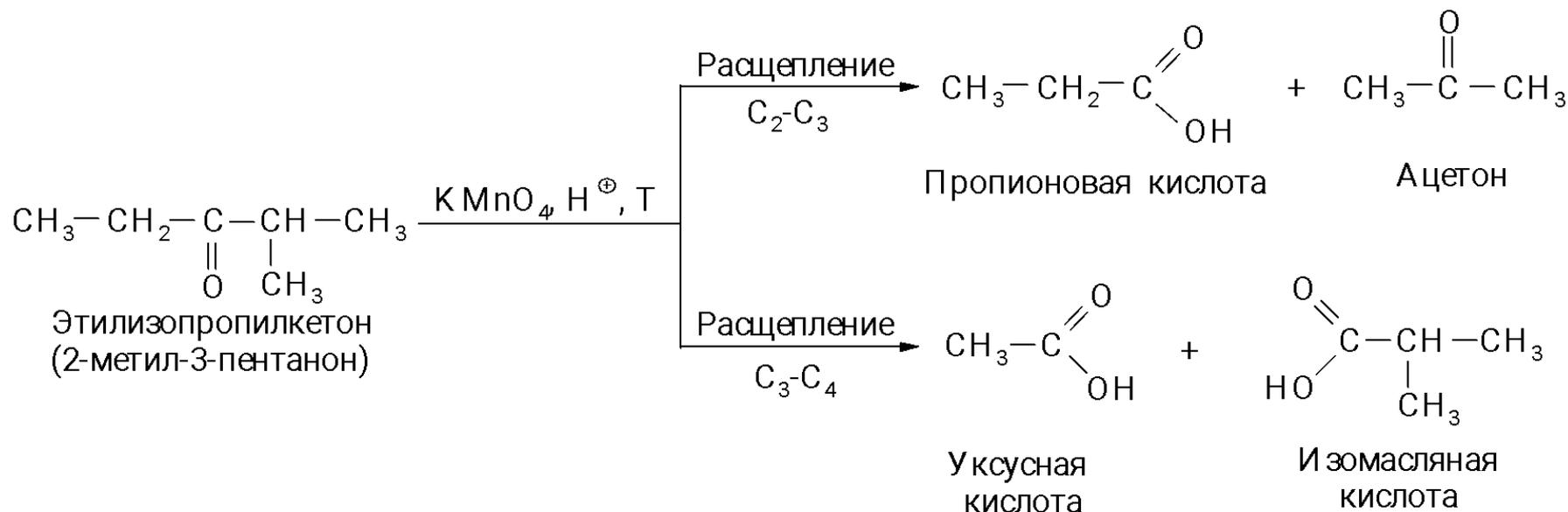


Реакция «серебряного зеркала».

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Окисление

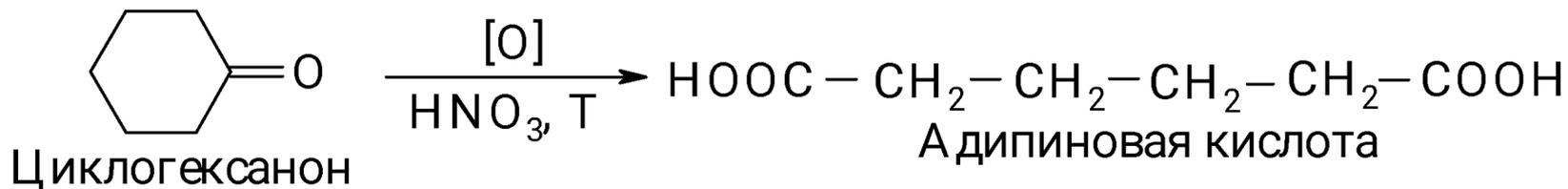
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в довольно жестких условиях (исключение составляет галоформная реакция):



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Окисление

Важное значение имеет окисление циклических кетонов, которое приводит к дикарбоновым кислотам



# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Полимеризация альдегидов

При пропускании формальдегида над карбонилем железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) образуется полимер:



Параформ (полиоксиметилен)  $n=6-100$

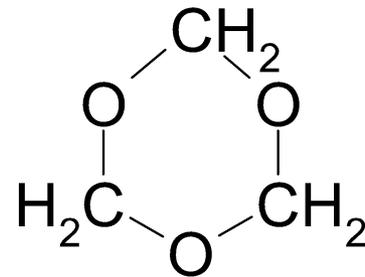
Это вещество при нагревании регенерирует формальдегид, поэтому служит удобным источником газообразного формальдегида

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### Полимеризация альдегидов

При нагревании с разбавленной кислотой, пароформ, образует твердый тример – триоксиметилен (т.пл 61 °С):



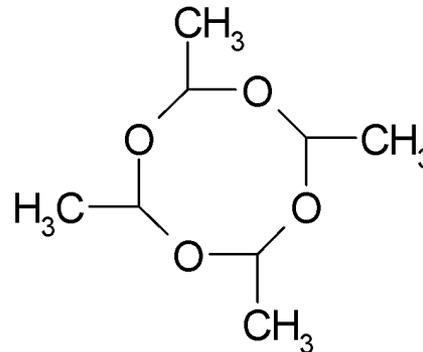
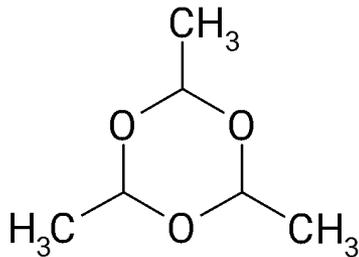
Полимеры формальдегида нашли в последнее время большое значение в качестве пластических масс. Для получения более стабильных полимеров защищают концевые гидроксильные группы путем алкилирования или ацилирования. Фирма Дюпон выпускает полимер «Делрин», обладающий исключительной прочностью и легко формующийся.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Присоединение O-нуклеофилов

### Полимеризация альдегидов

Ацетальдегид полимеризуется под действием кислот в циклический тример (паральдегид) и тетрамер (метальдегид)



Паральдегид используется в качестве малотоксичного снотворного.

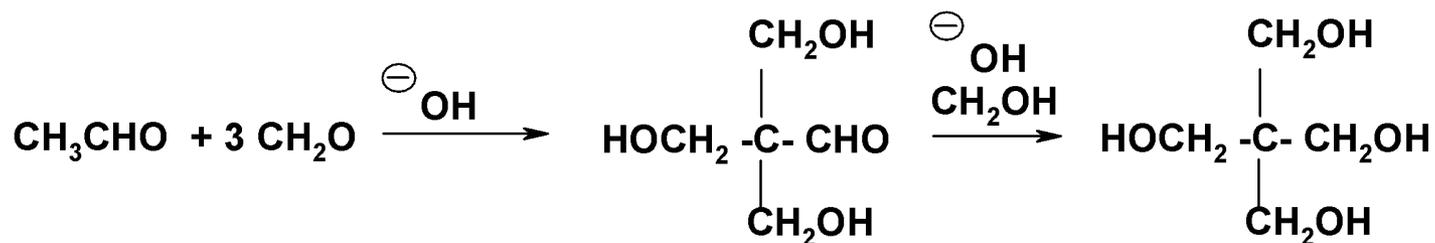
Метальдегид (Снарол), используется для борьбы с улитками и слизнями.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Отдельные представители

### Муравьиный альдегид

Муравьиный альдегид (формальдегид) – бесцветный газ с резким запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в воде (40 % р-ор формалин). Получают в промышленности неполным окислением метана и каталитическим окислением метанола при 650-700 °С на серебряном катализаторе. Используется для получения фенолформальдегидных смол, уротропина, пентаэритрита:



При нитровании получают пентаэритриттетранитрат – ВВ.

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

---

---

## Отдельные представители

### Уксусный альдегид

Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена, дегидрированием этилового спирта, изомеризацией окиси этилена. Используется для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, альдоля, этилового спирта, этилацетата и других эфиров.

### Ацетон

Ацетон получаю кислотным разложением гипериза, окислением или дегидрированием изопропилбензола, ацетон-бутанольным брожением углеводов, из надсмольной воды при сухой перегонке древесины. Ацетон широко используется в качестве растворителя, для получения метилметакрилата.