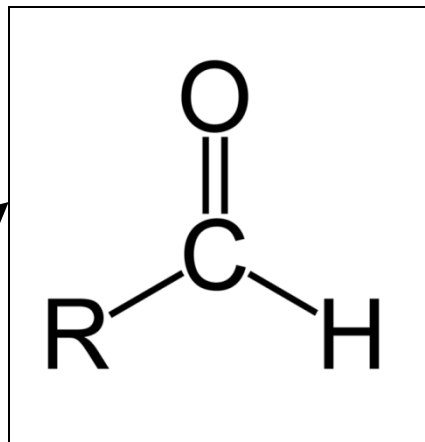
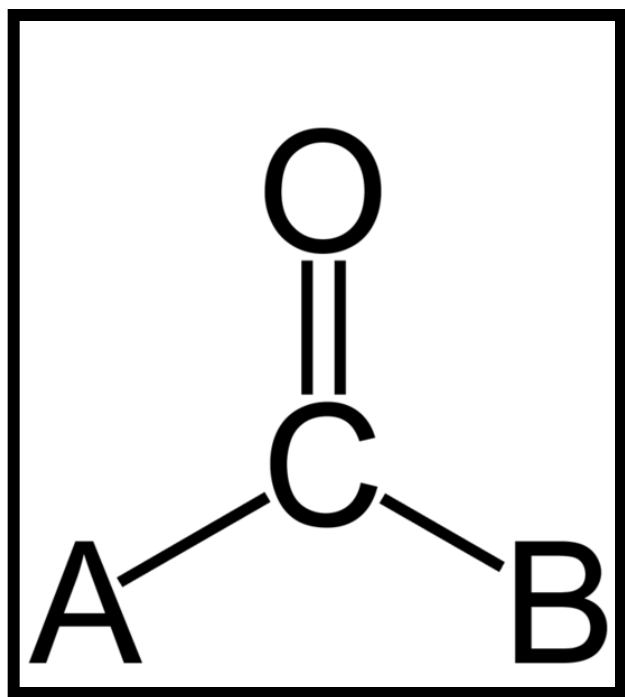


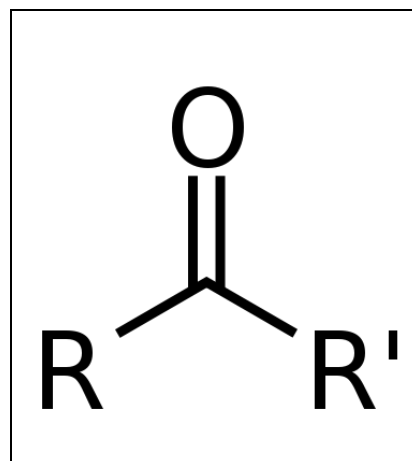


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (Альдегиды и Кетоны)



Альдегиды

содержат
формильную
группу — углерод,
связанный с
кислородом и
водородом.



В **кетонах**
карбонильная
группа содержит
два радикала.

Физические свойства

Так как альдегиды и кетоны – полярные соединения, они имеют более высокие температуры кипения, чем неполярные соединения сравнимого молекулярного веса, но ниже, чем у спиртов, что указывает на отсутствие у оксосоединений существенной молекулярной ассоциации.

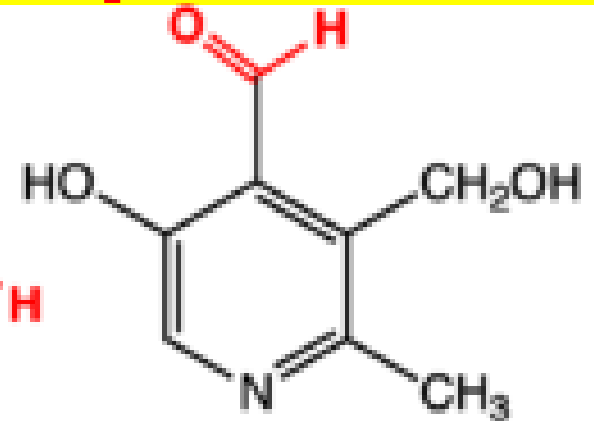
Низшие оксосоединения заметно растворимы в воде, вероятно, вследствие образования водородных связей; обладают резким запахом.

С увеличением размера молекул (начиная с C_5) растворимость резко уменьшается; высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом

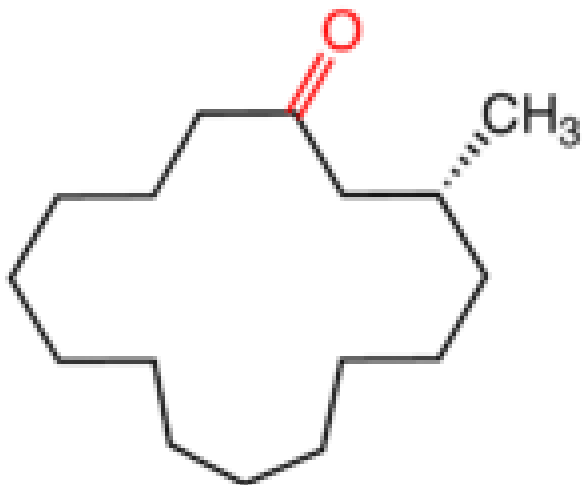
Биологическая роль



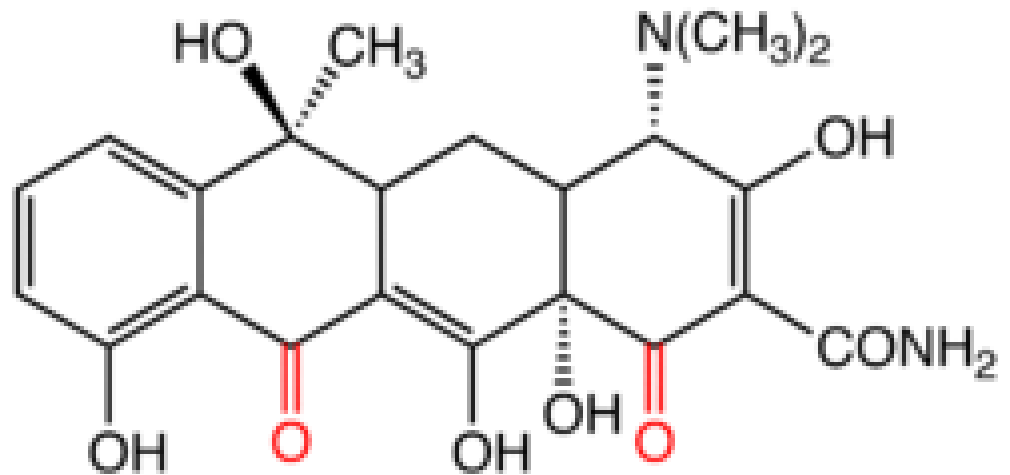
Ретиналь (Вит А)



Вит В6 (метаболизм аминокислот)



Мускон (мускус)

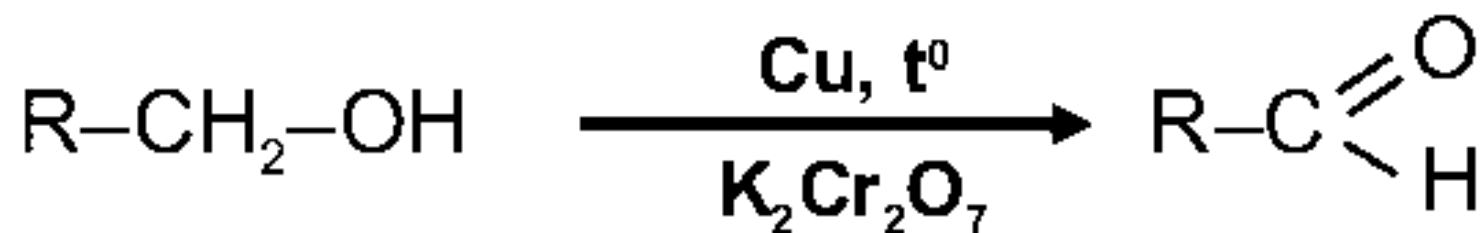


Тетрациклин (антибиотик)

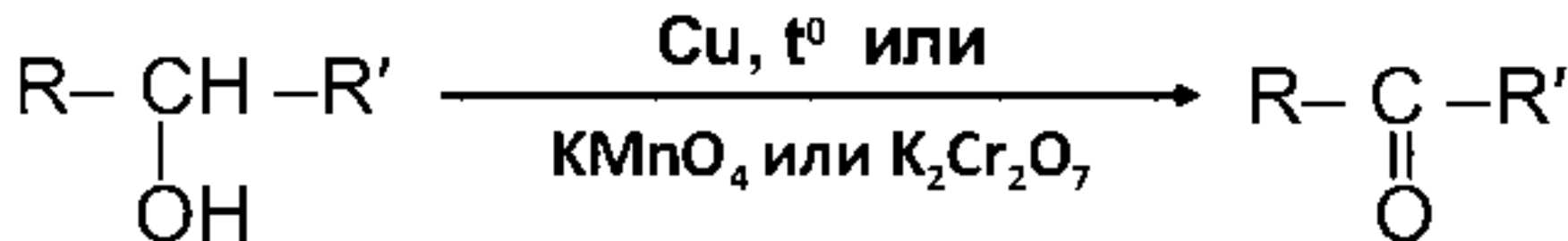
Получение альдегидов и кетонов

1. Окисление спиртов:

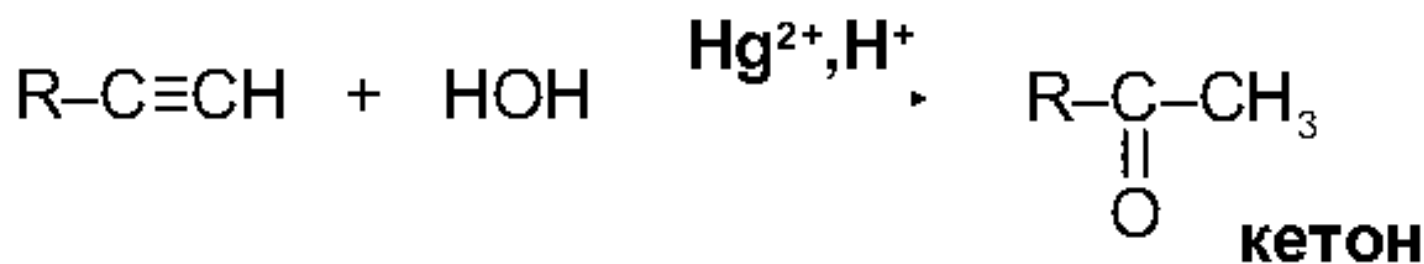
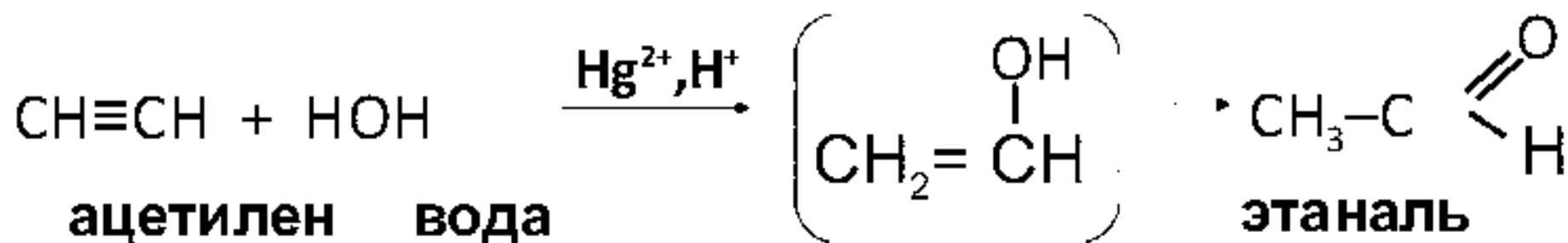
Альдегиды получают из первичных спиртов:



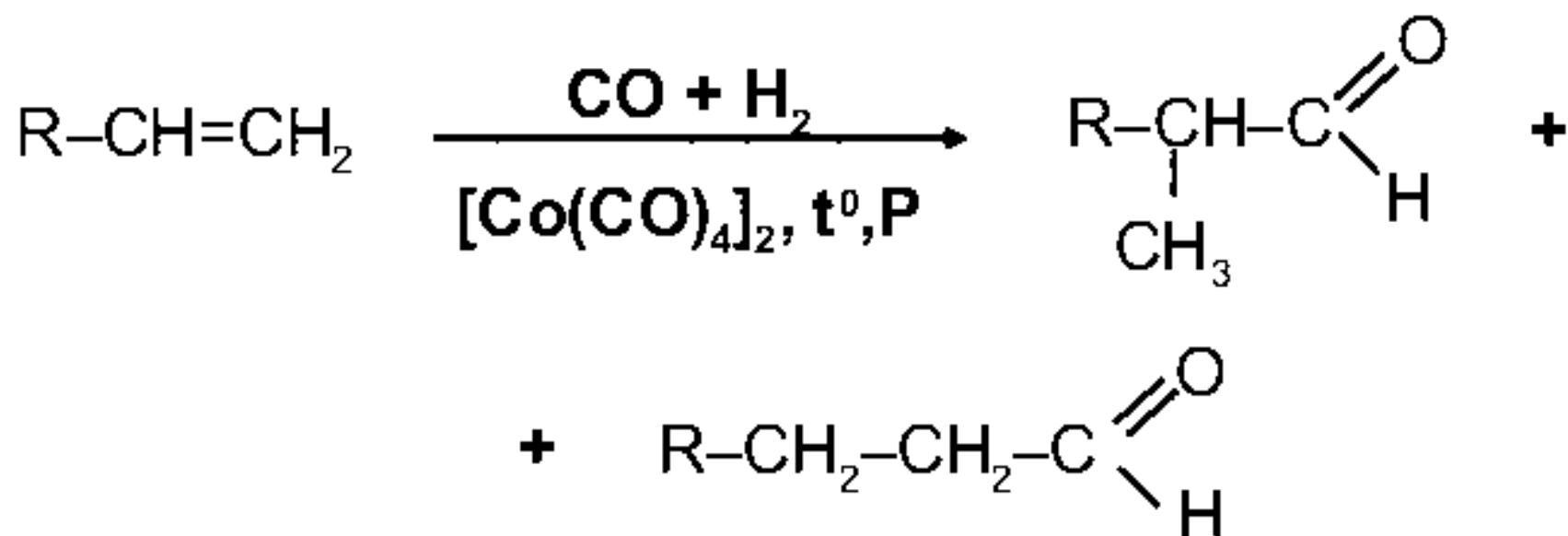
Кетоны получают из вторичных спиртов:



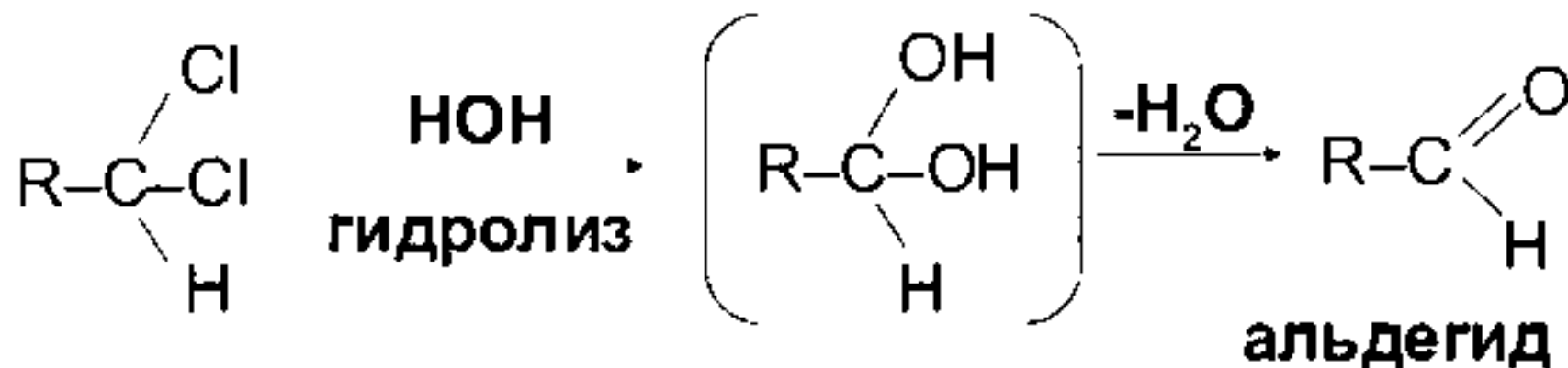
3. Гидратация алкенов (по Кучерову, 1881 г):



4. Присоединение (CO + H₂) к алкенам:



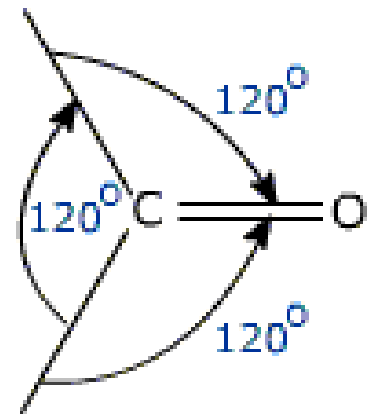
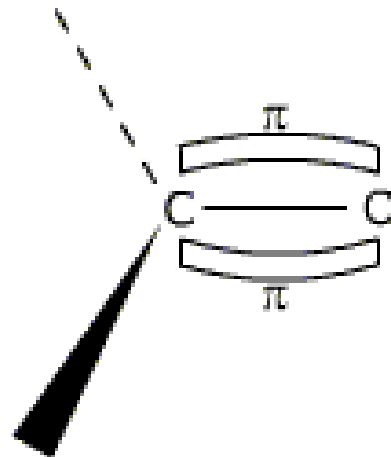
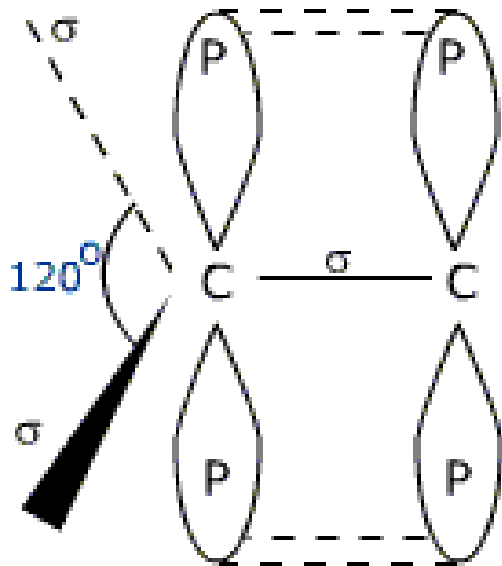
5. Гидролиз дигалогенопроизводных:



Строение Карбонильной группы

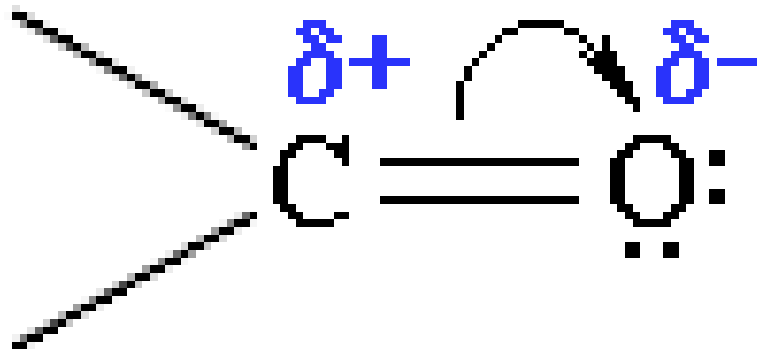
Углерод карбонильной группы находится в sp^2 гибридном состоянии.

Сигма-связи лежат в одной плоскости под углом 120° .



Связь C=O сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи C–O в спиртах (0,70D).

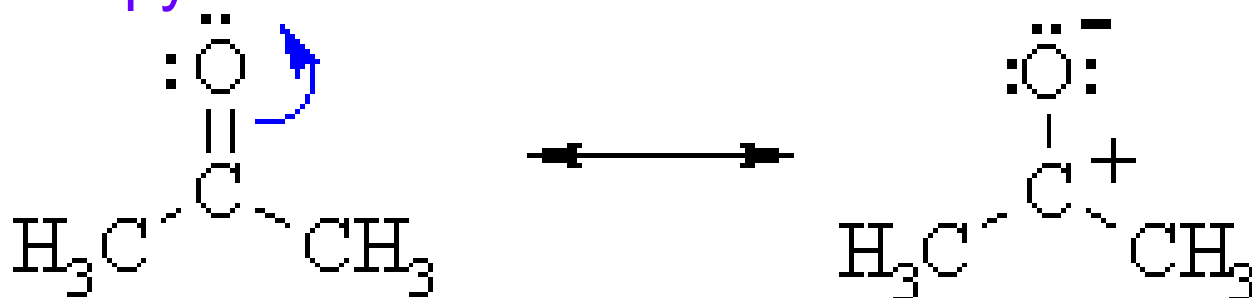
Электроны кратной связи C=O, в особенности более подвижные p-электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд.



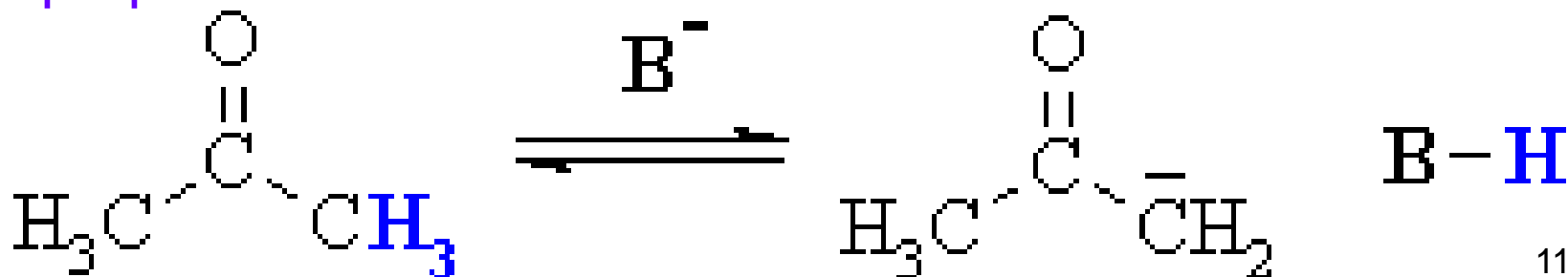
Поэтому углерод подвергается атаке **нуклеофильными** реагентами, а кислород - **электрофильными**, в том числе H^+ .

Химические свойства

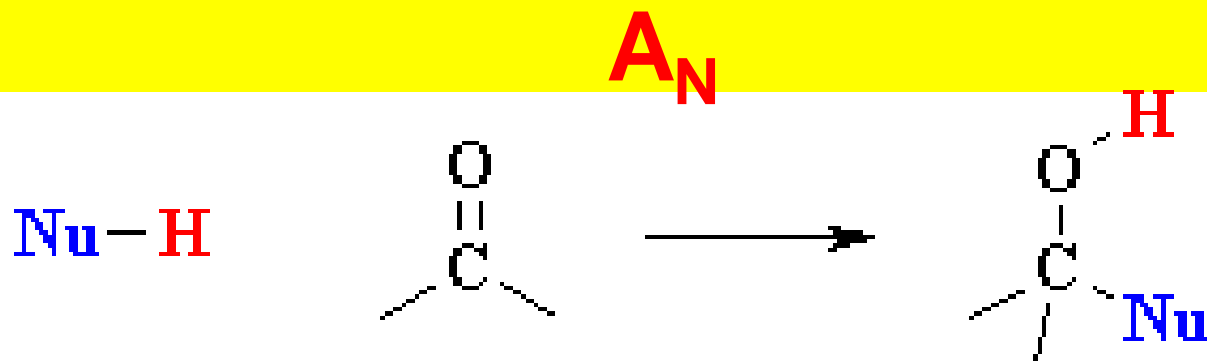
1. Альдегиды и кетоны подвергаются нуклеофильной атаке вследствие электрофильного характера на углероде карбонильной группы.



2. Взаимодействие карбонильных соединений с основаниями приводит к образованию нуклеофильных частиц – енолятов – способных реагировать с электрофилами.



Нуклеофильное присоединение



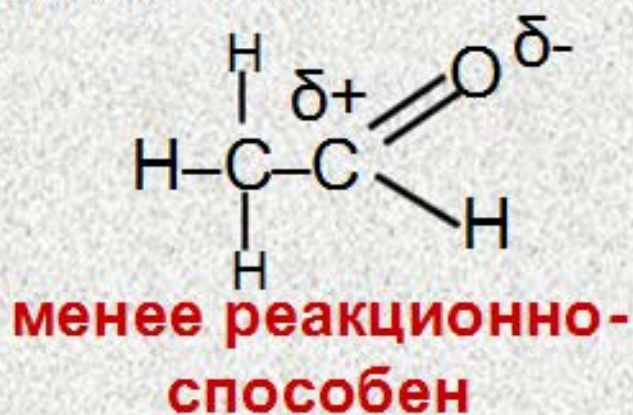
Основные этапы:

- Образование новой сигма-связи между **Nu** и **электрофильным углеродом** $C=O$ группы
- Разрыв пи-связи с кислородом с образованием **алкоксид-иона**
- Протонирование алкоксид-иона с образованием **производного спирта**

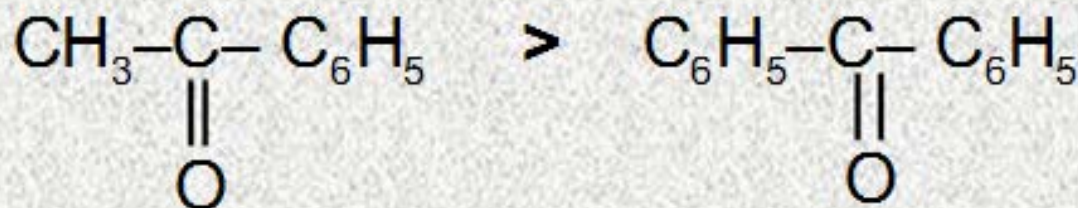
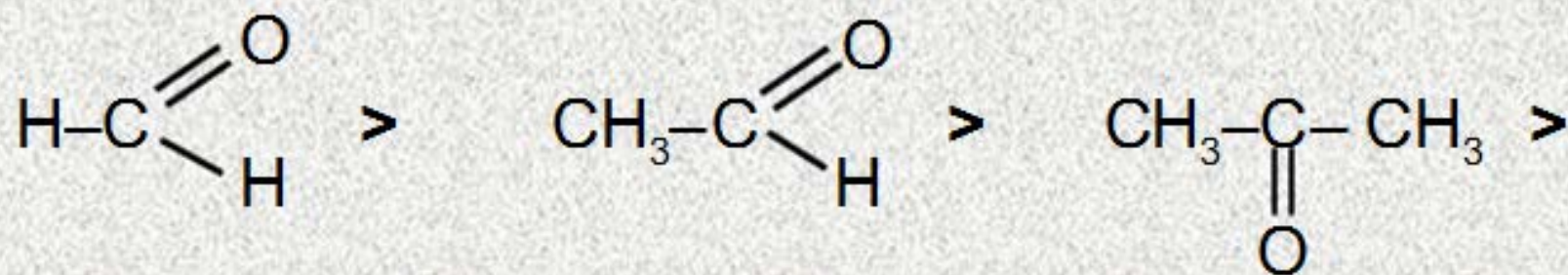
Влияние заместителей на реакционную способность карбонильной группы:

1. Электроноакцепторные заместители увеличивают положительный заряд ($\delta+$) карбонильного углерода, вследствие чего присоединение $:\text{Nu}$ облегчается, скорость реакции увеличивается:

2. Электронодонорные заместители снижают $\delta+$ на карбонильном углероде и поэтому затрудняют присоединение $:\text{Nu}$, скорость присоединения снижается.



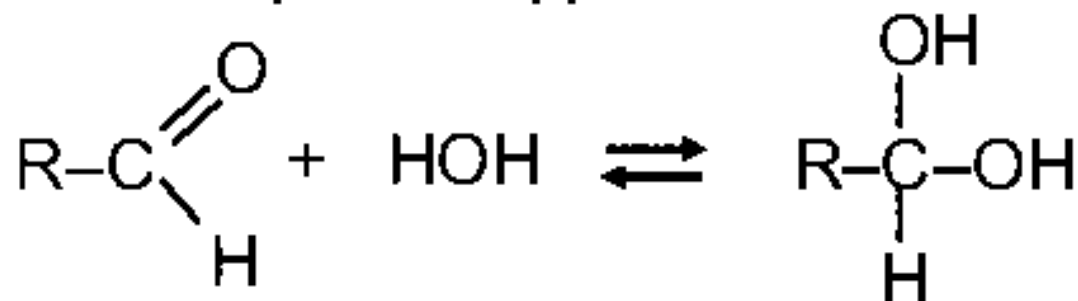
Оксосоединения по убывающей активности их в реакции нуклеофильного присоединения можно расположить в следующий ряд:



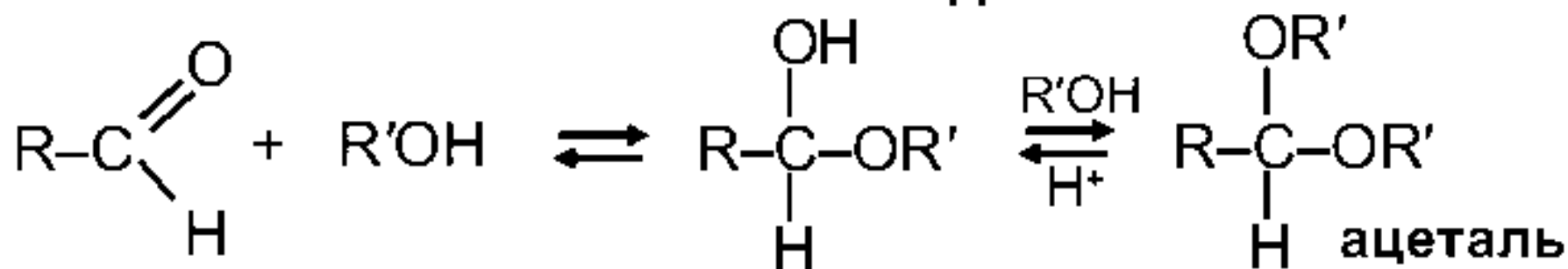
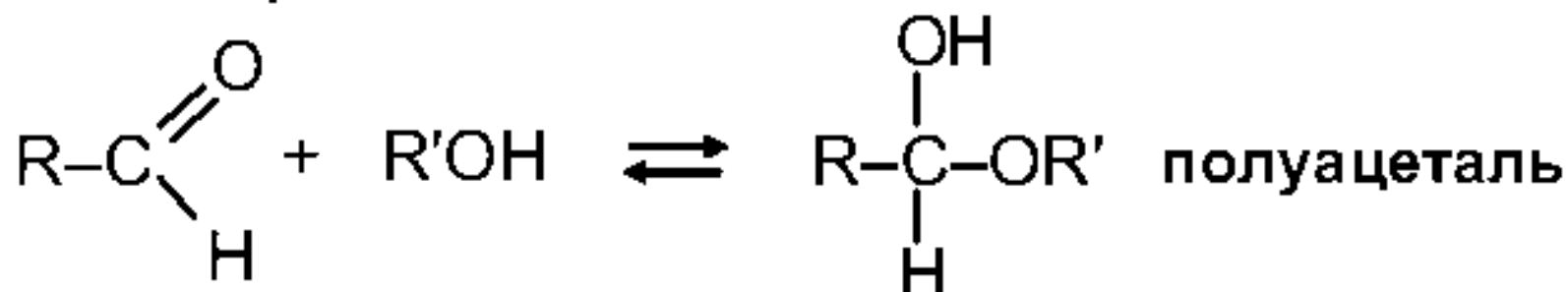
Примечание: кроме электронных факторов надо учитывать и пространственные.

A_N

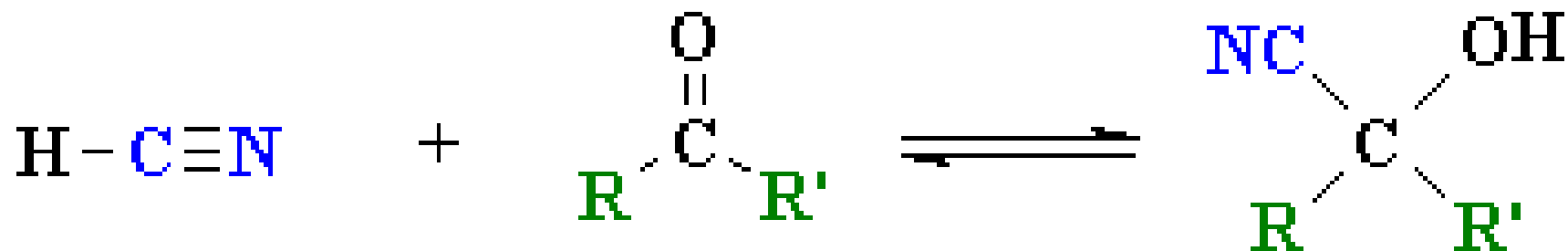
1. Реакции с водой.



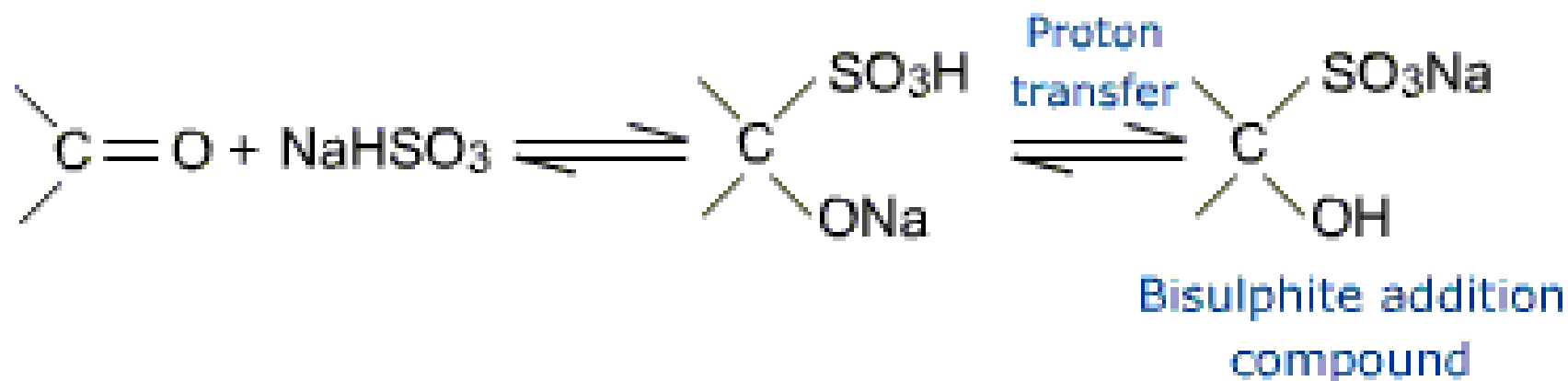
2. Реакция с ROH:



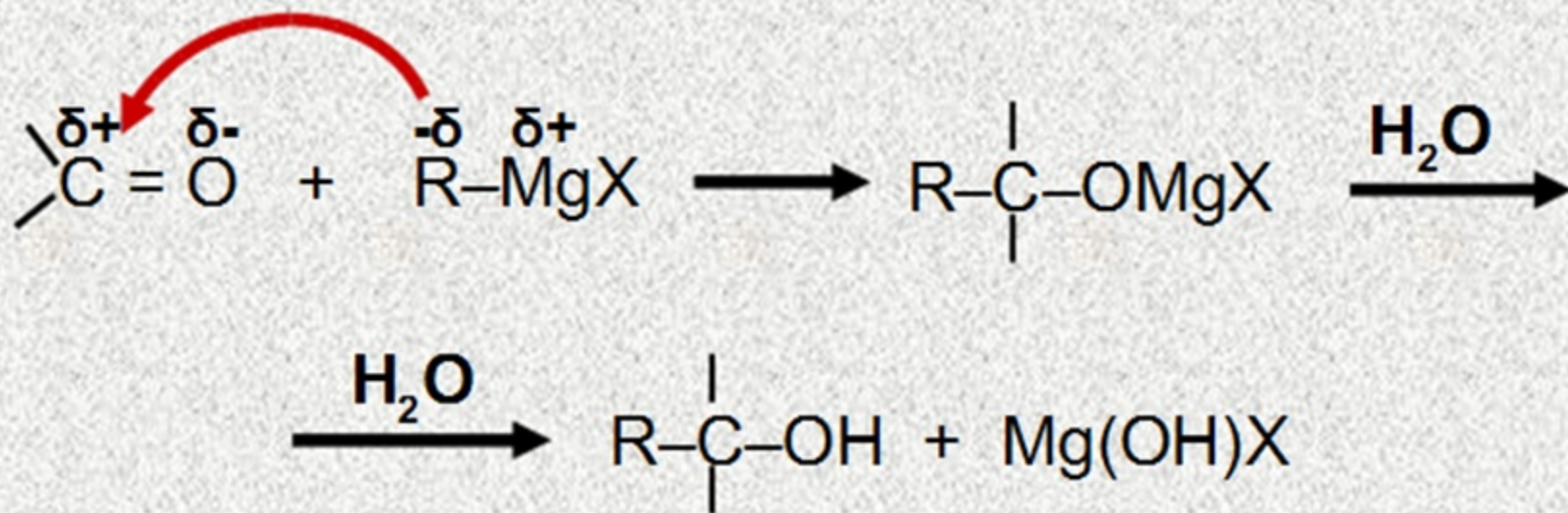
3. Образование циангидрина



4. Присоединение бисульфита натрия (NaHSO₃)



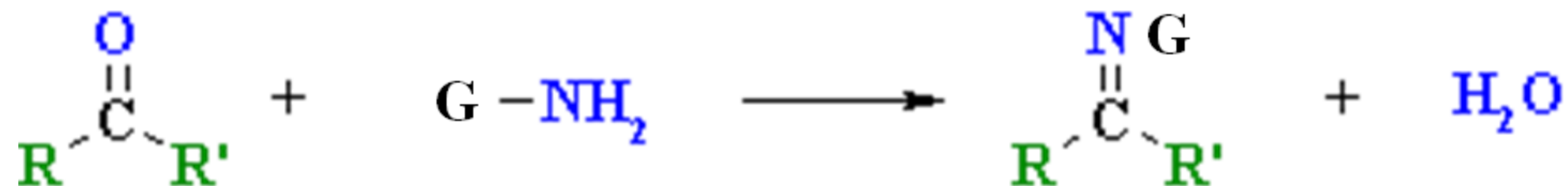
5 . Присоединение магнийорганических соединений $R - MgX$ (это важный синтетический метод получения спиртов!!!)



- а) формальдегид даёт первичные спирты;
- б) остальные альдегиды – вторичные;
- в) кетоны дают третичные спирты.

Нуклеофильное присоединение-отщепление (A_N-E)

Реакции с азотсодержащими соединениями

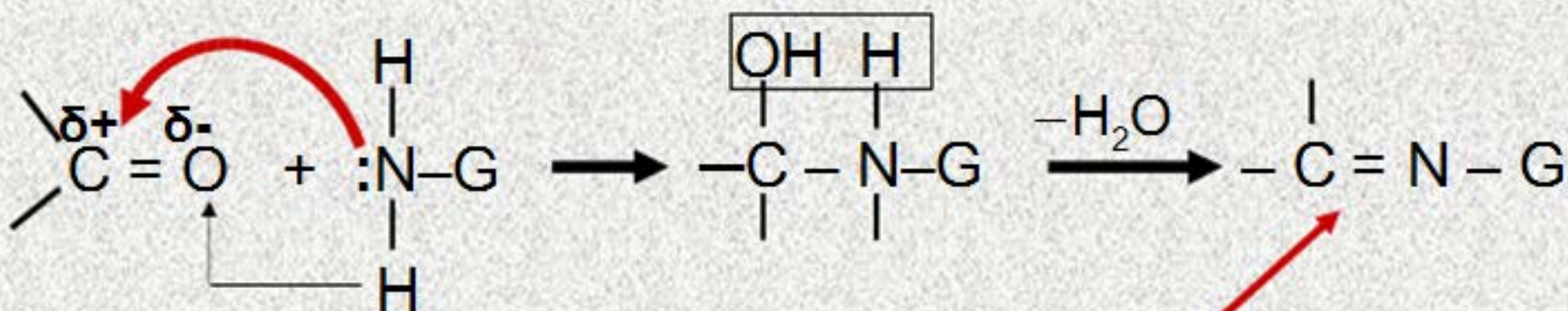


Механизм: реакция идёт в две стадии

первая стадия – присоединение аммиака (или его производного) по карбонильной группе с образованием нестойкого аддукта.

вторая стадия – отщепление аддуктом воды.

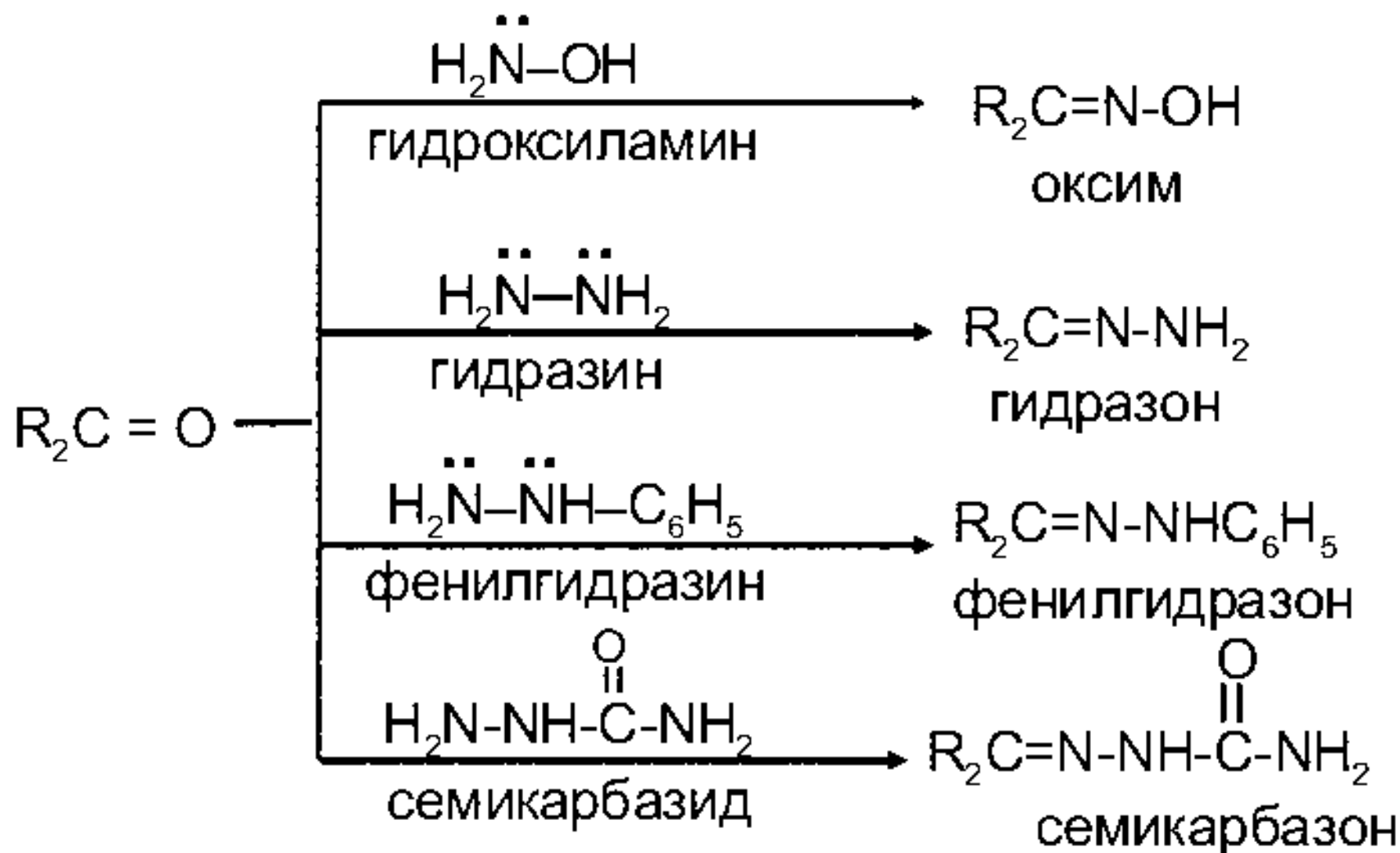
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АММИАКА. МЕХАНИЗМ:



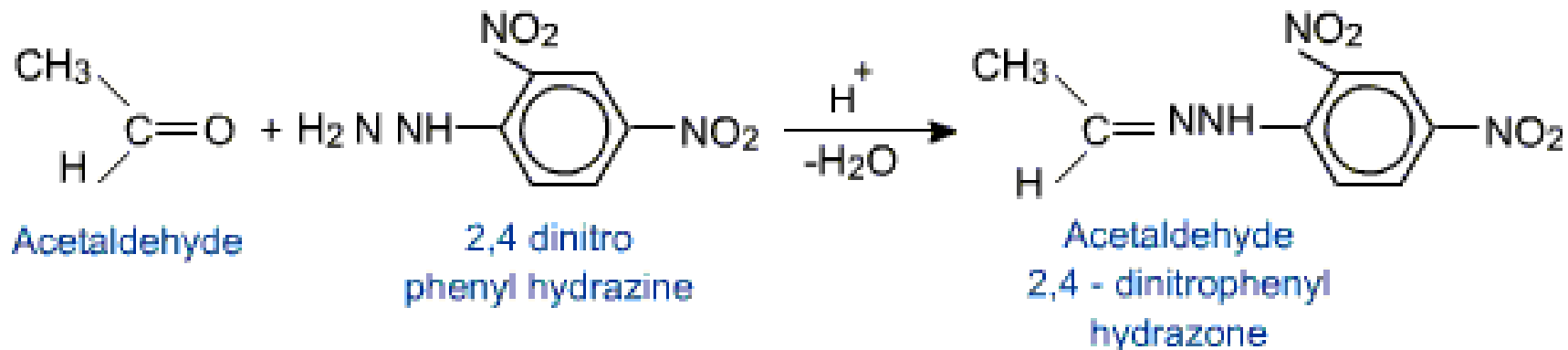
Основание Шиффа
(если $G = R, H$)

$G = H, R, OH, NH_2$ и др.

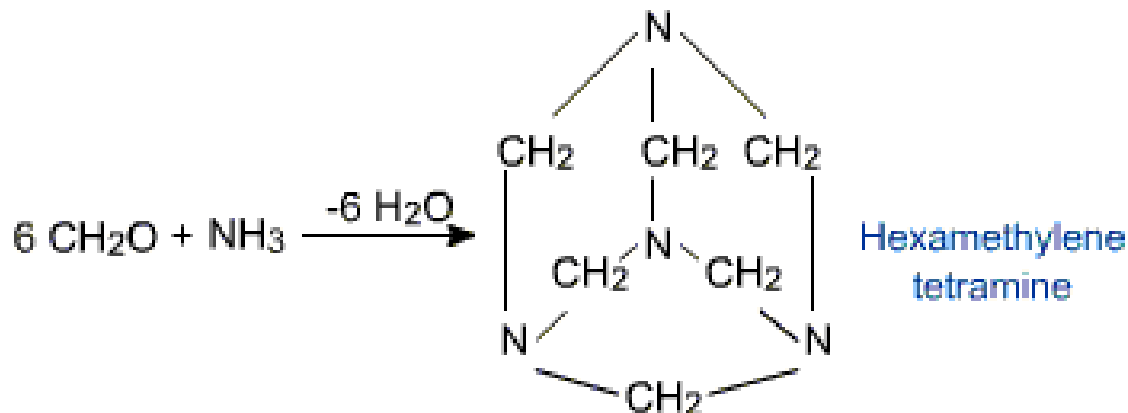
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ – ОТЩЕПЛЕНИЯ



Альдегиды и кетоны реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) с образованием 2,4-динитрофенилгидразона известного как Реагент Бреди (Brady's reagent) – Это качественная реакция на карбонильные соединения.



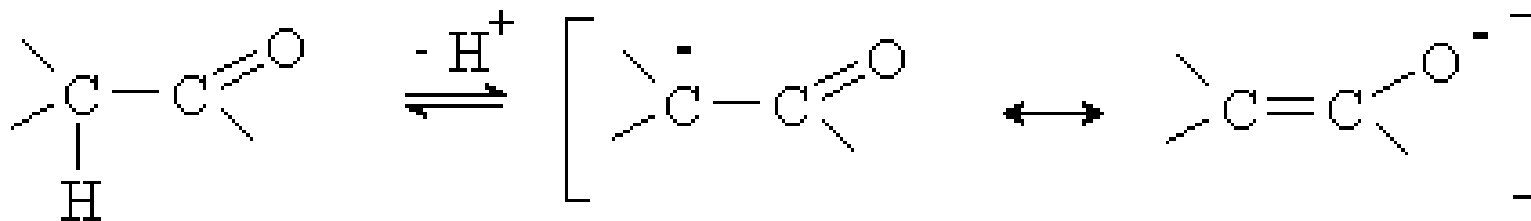
Формальдегид взаимодействуя с аммиаком образует гексаметилентетраамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ – УРОТРОПИН, используемый для лечения инфекций мочеполовой системы.



Реакции по α-углеродному атому

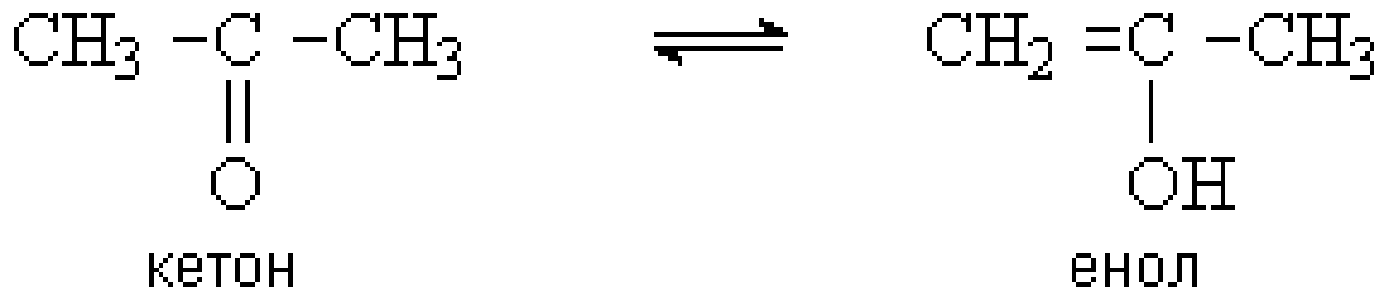
- **КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ**

- Водород в α -положении к карбонильной группе обладает кислотными свойствами, так как образующийся при его отщеплении анион стабилизируется за счет резонанса



енолят - анион

Результатом протонной подвижности атома водорода в α -положении является способность карбонильных соединений к образованию енольных форм за счет миграции протона из α -положения к атому кислорода карбонильной группы.



- Кетон и енол являются *таутомерами*. Таутомеры – это изомеры, способные быстро и обратимо превращаться друг в друга за счет миграции какой-либо группы (в данном случае – протона). Равновесие между кетоном и енолом называют **кето-енольной таутомерией**.
- Процесс енолизации катализируется кислотами и основаниями.
- Большинство карбонильных соединений существуют преимущественно в кетонной форме.

В этой реакции одна молекула альдегида участвует своей **карбонильной группой** (**карбонильный компонент**), другая – **α -водородом** (**метиленовый компонент**).

МЕХАНИЗМ КОНДЕНСАЦИИ

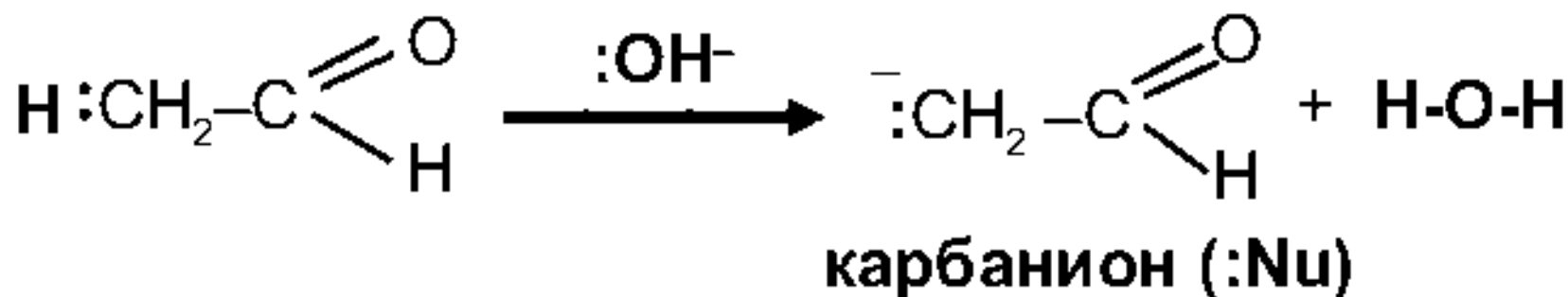
(на примере уксусного альдегида)

Реакция относится к типичным реакциям нуклеофильного присоединения:

Роль **:Nu** играет карбанион, образующийся при отщеплении **α -водорода** от молекулы альдегида:

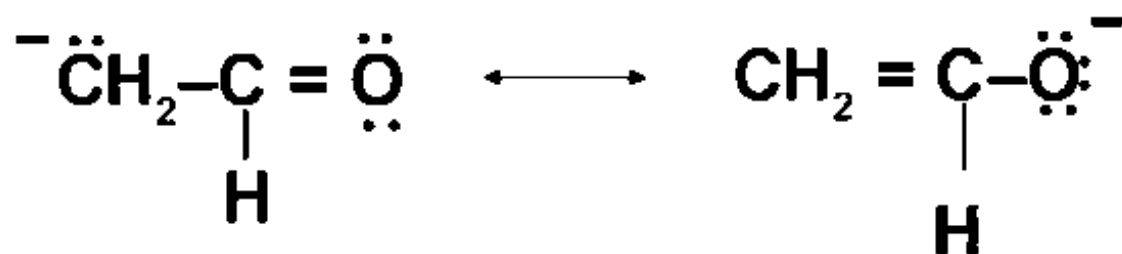
МЕХАНИЗМ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

1-ая стадия: образование карбаниона (нуклеофила):

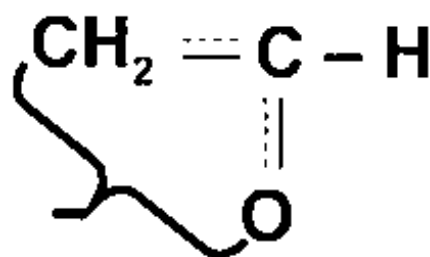


Атомы водорода, стоящие у соседнего с карбонильной группой углерода под влиянием карбонильной группы приобретают повышенные кислотные свойства.

Карбанион, образующийся после отщепления α -водорода (но не β или δ -водорода) способен к делокализации заряда (резонансный эффект):

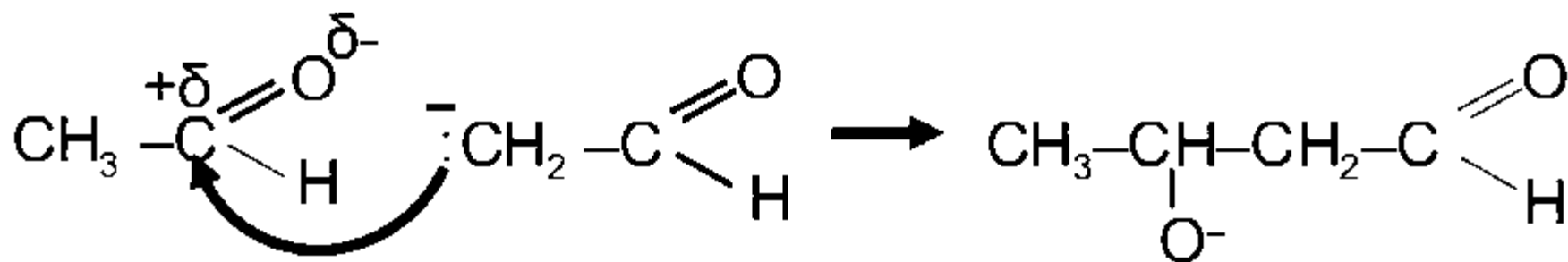


или



резонансный гибрид

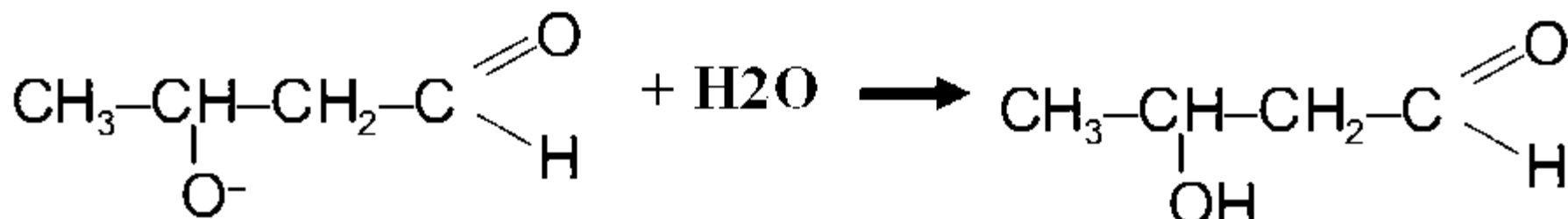
2 ая стадия нуклеофильное присоединение:



**карбонильный
компонент**

**метиленовый
компонент**

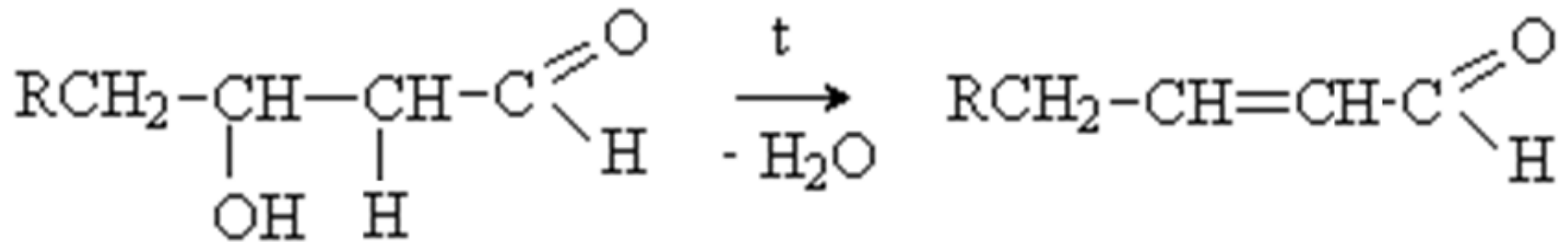
анион



анион

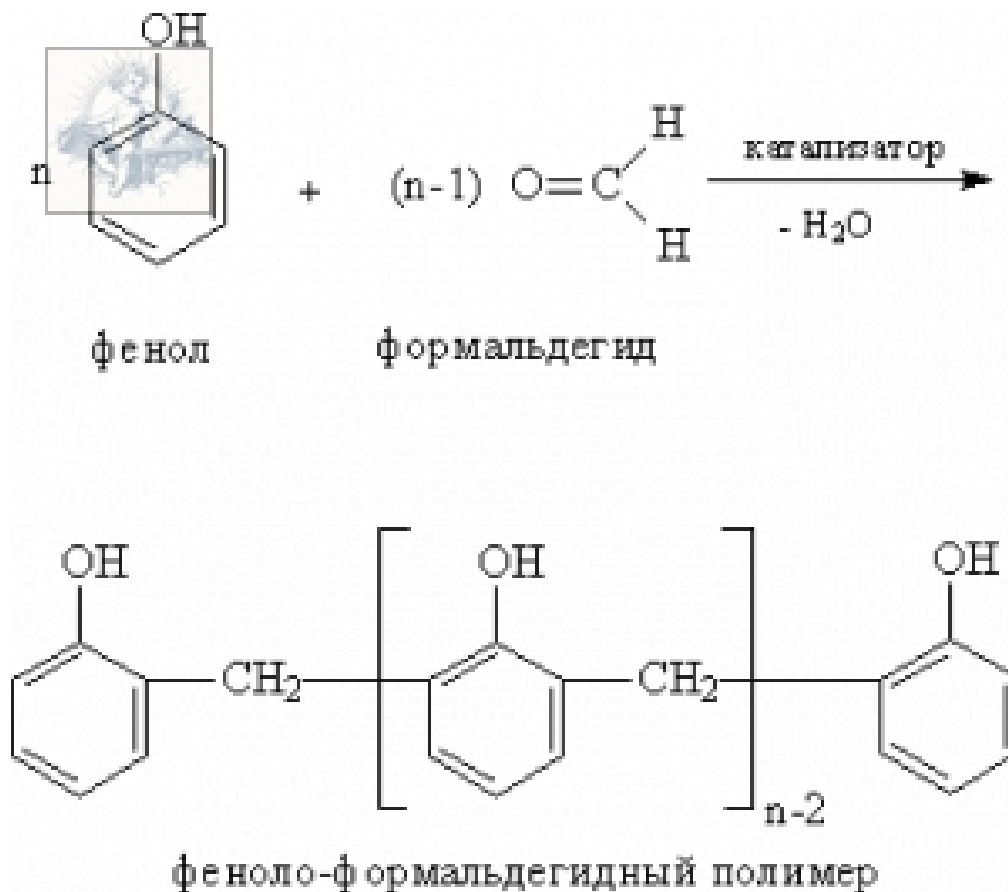
альдоль

При нагревании реакционной смеси продукт легко дегидратируется с образованием непредельного карбонильного соединения



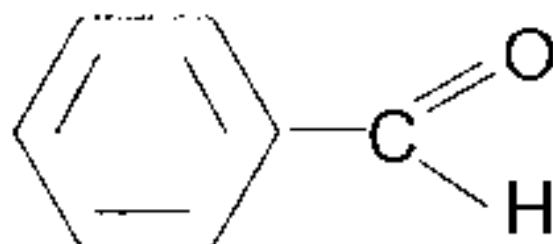
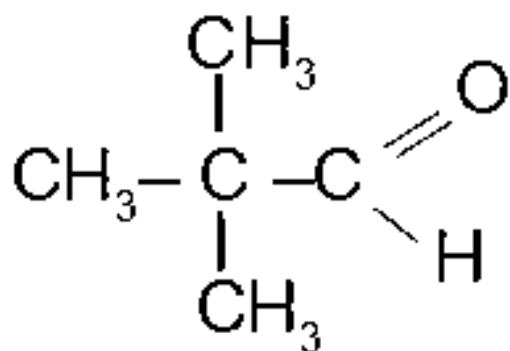
Такой тип конденсации носит название *критоновой* (по названию продукта конденсации ацетальдегида – кротонового альдегида).

- Конденсация альдегидов и кетонов с фенолами идет с удалением карбонильного атома O (в виде воды), а метиленовая группа CH_2 или замещенная метиленовая группа (CHR либо CR_2) встраивается между двумя молекулами фенола. Наиболее широко эту реакцию применяют для получения **фенолоформальдегидных СМОЛ**



РЕАКЦИЯ АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

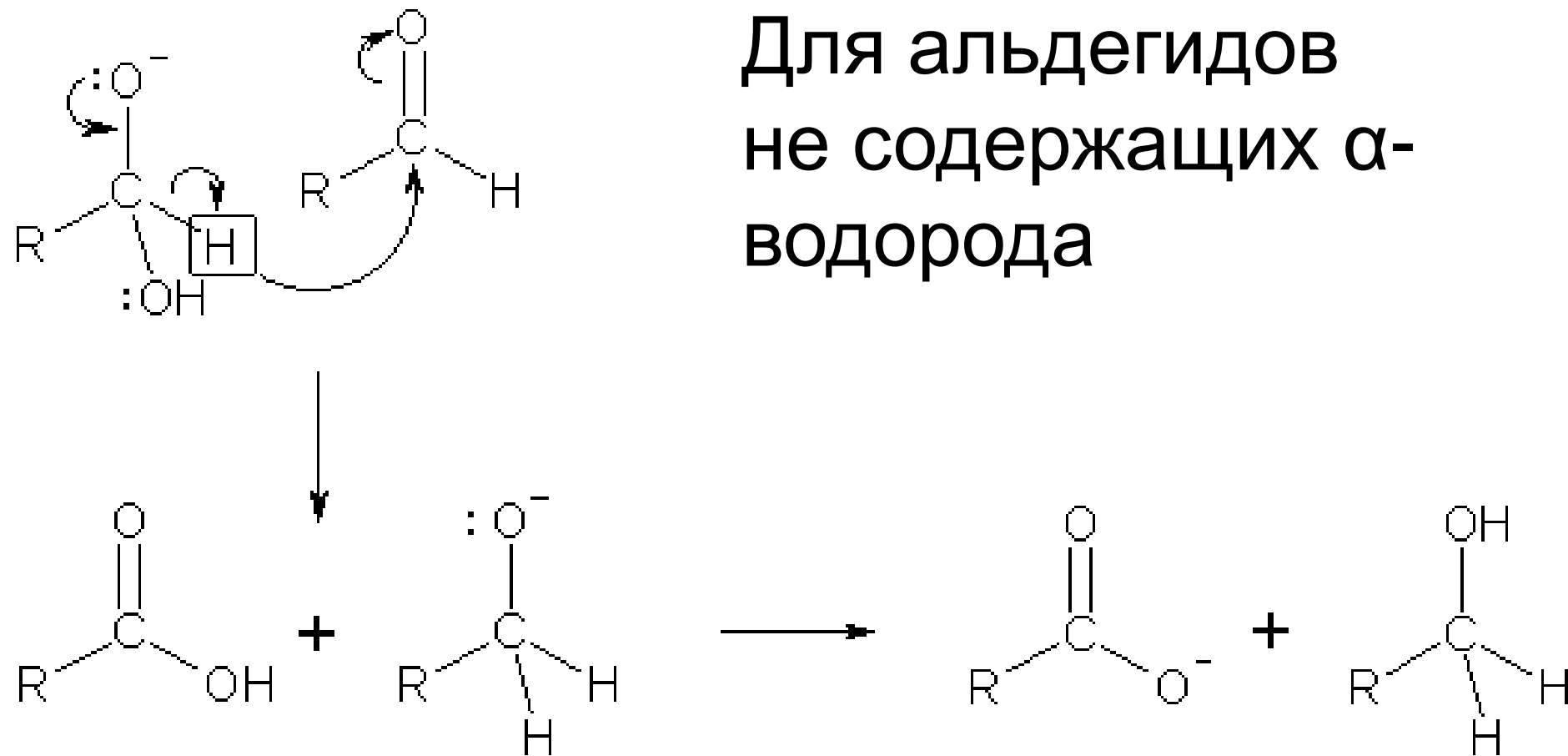
Альдегиды не содержащие α -водорода к альдольной конденсации не способны:



Реакция Канниццаро

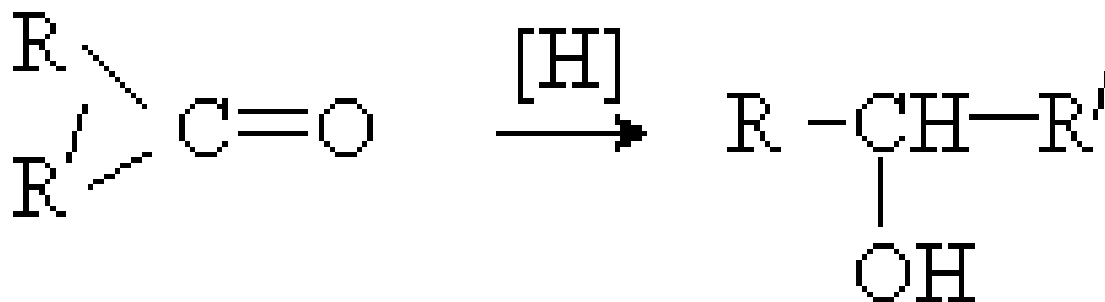
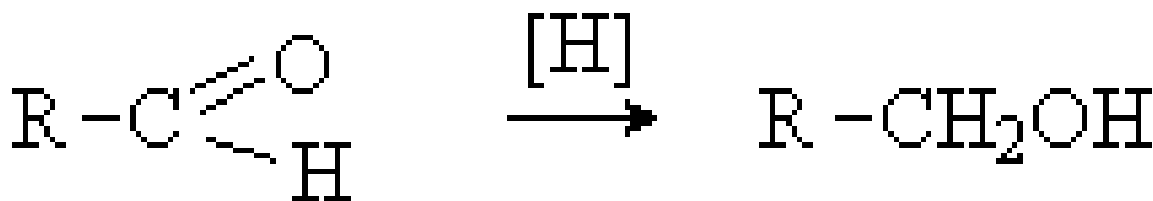
(Диспропорционирования, Дисмутация)

Для альдегидов
не содержащих α -
водорода



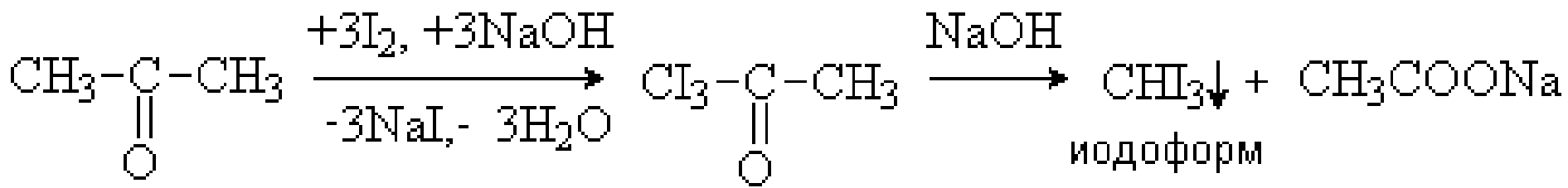
Восстановление

Карбонильные соединения восстанавливаются до спиртов в результате каталитического гидрирования или под действием восстановителей, которые являются донорами гидрид-анионов. [H]: $\text{H}_2/\text{кат.}$, кат. Ni, Pt, Pd; LiAlH_4 .



Галогенирование

Если карбонильное соединение содержит несколько α -водородных атомов, то замещение каждого последующего происходит быстрее, чем предыдущего, вследствие увеличения их кислотности под действием электроноакцепторного влияния галогена. В щелочной среде ацетальдегид и метилкетоны дают тригалогенпроизводные, которые затем расщепляются под действием избытка щелочи с образованием тригалогенметанов (**галоформная реакция**).



Кетоны устойчивы к действию окислителей в нейтральной среде. В кислой и щелочной средах под действием сильных окислителей (KMnO_4) они окисляются с разрывом связи C-C. Расщепление углеродного скелета происходит углерод-углеродной связи чаще так, чтобы карбонильная группа осталась с меньшим радикалом – **правило Попова**. При этом образуется смесь продуктов, содержащая карбоновые кислоты или карбоновые кислоты и кетоны.

