

Лекция 8

Реакции нуклеофильного
присоединения у sp^2 -
гибридного атома
углерода биологически
важных карбонильных
соединений

План

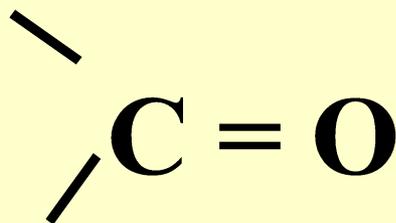
8.1. Общая характеристика оксосоединений (карбонильных соединений)

8.2. Реакции нуклеофильного присоединения в ряду альдегидов и кетонов

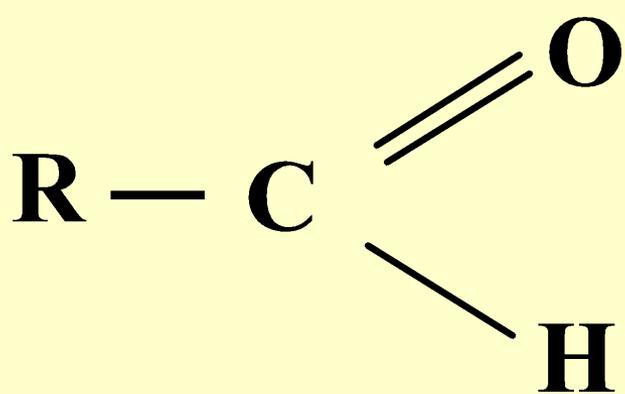
8.3. Реакции окисления и восстановления органических соединений

8.1. *Общая характеристика оксосоединений*

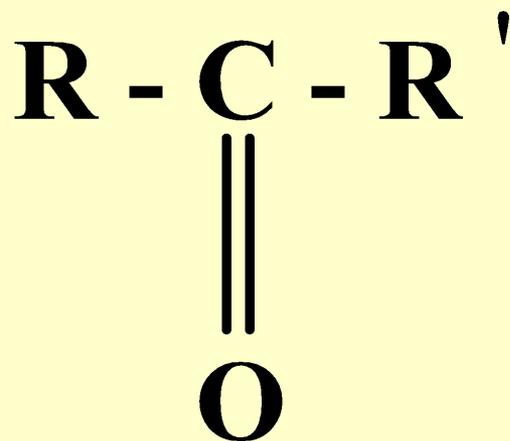
К карбонильным соединениям относятся соединения, содержащие карбонильную группу:



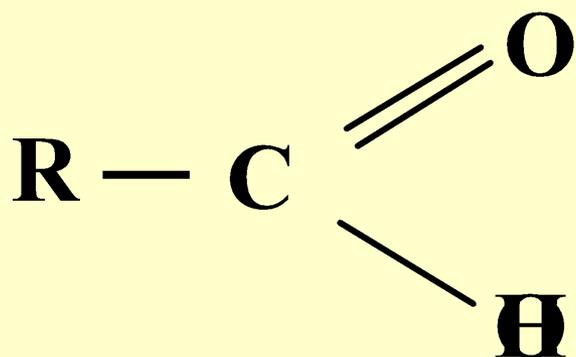
альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты



Альдегиды



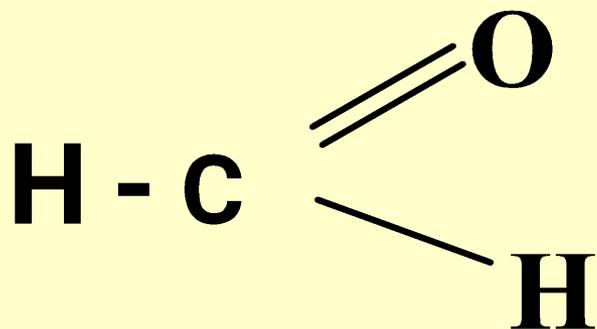
Кетоны



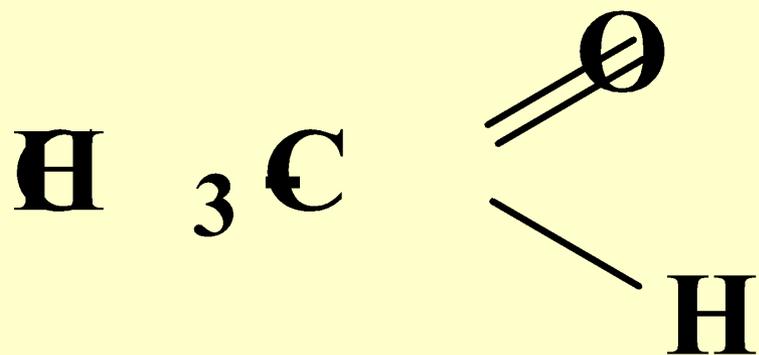
Карбоновые кислоты

Классификация альдегидов

Предельные альдегиды

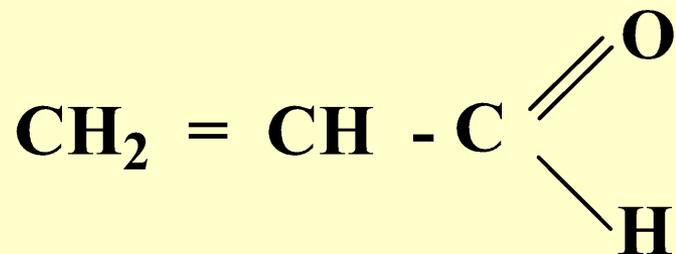


Метаналь, муравьиный альдегид, формальдегид

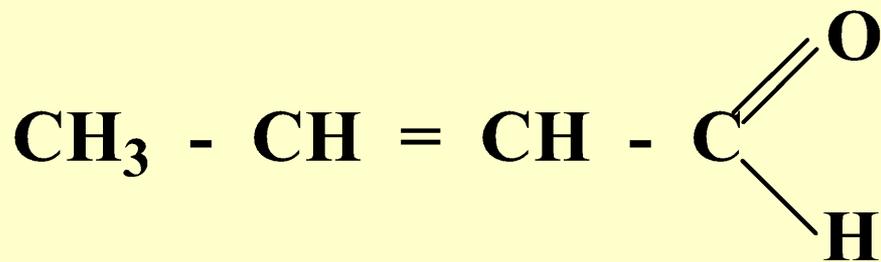


Этаналь, уксусный альдегид, ацетальдегид

Непредельные альдегиды

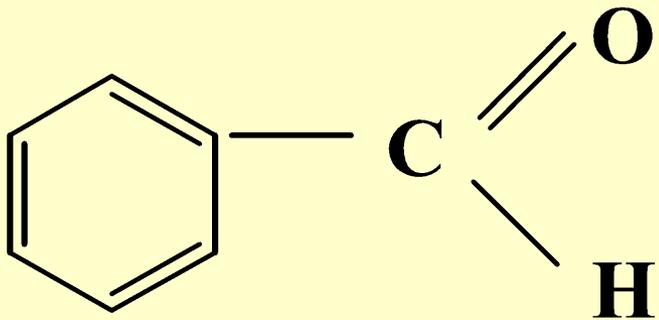


Пропеналь, акролеин

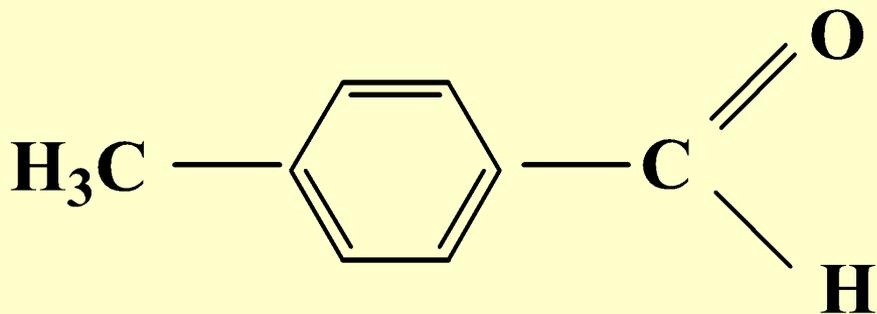


**Бутен-2-аль,
кротоновый альдегид**

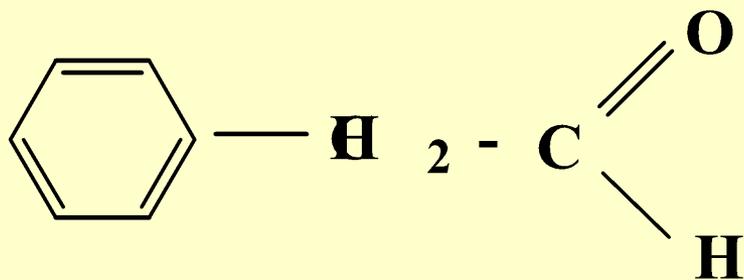
Ароматические альдегиды



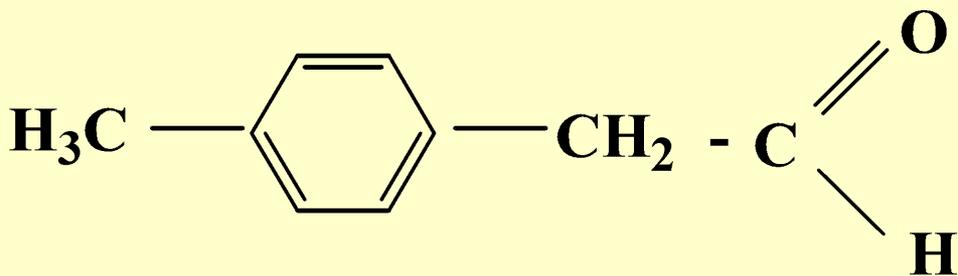
Бензойный альдегид



p-толуиловый альдегид

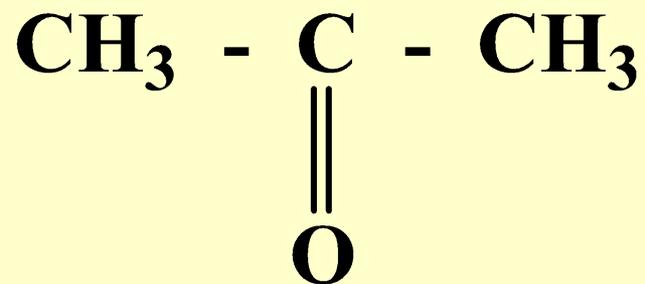


**Фенилуксусный
альдегид**



**p-толилуксусный
альдегид**

Алифатические кетоны

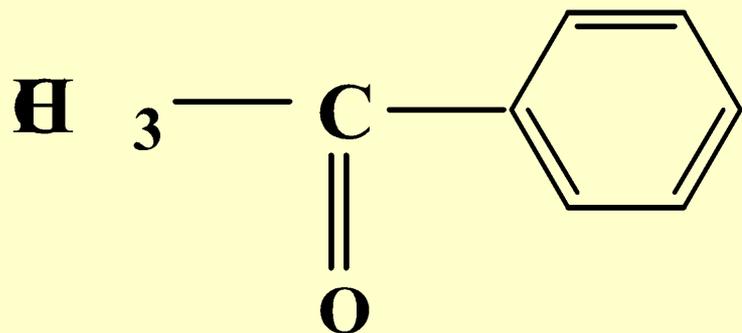


**Пропанон,
диметилкетон, ацетон**

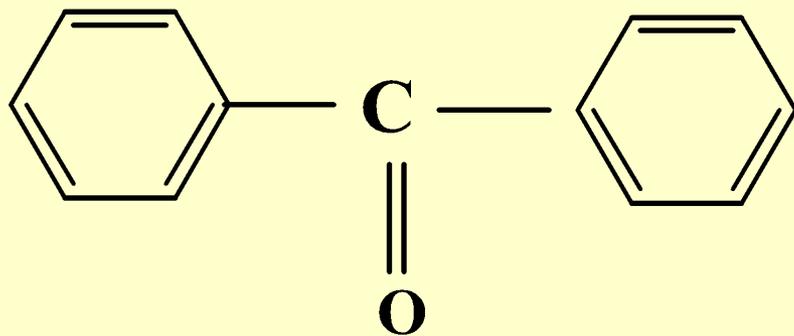


**Бутанон,
метилэтилкетон**

Смешанные жирноароматические и жирноароматические и ароматические кетоны ароматические кетоны

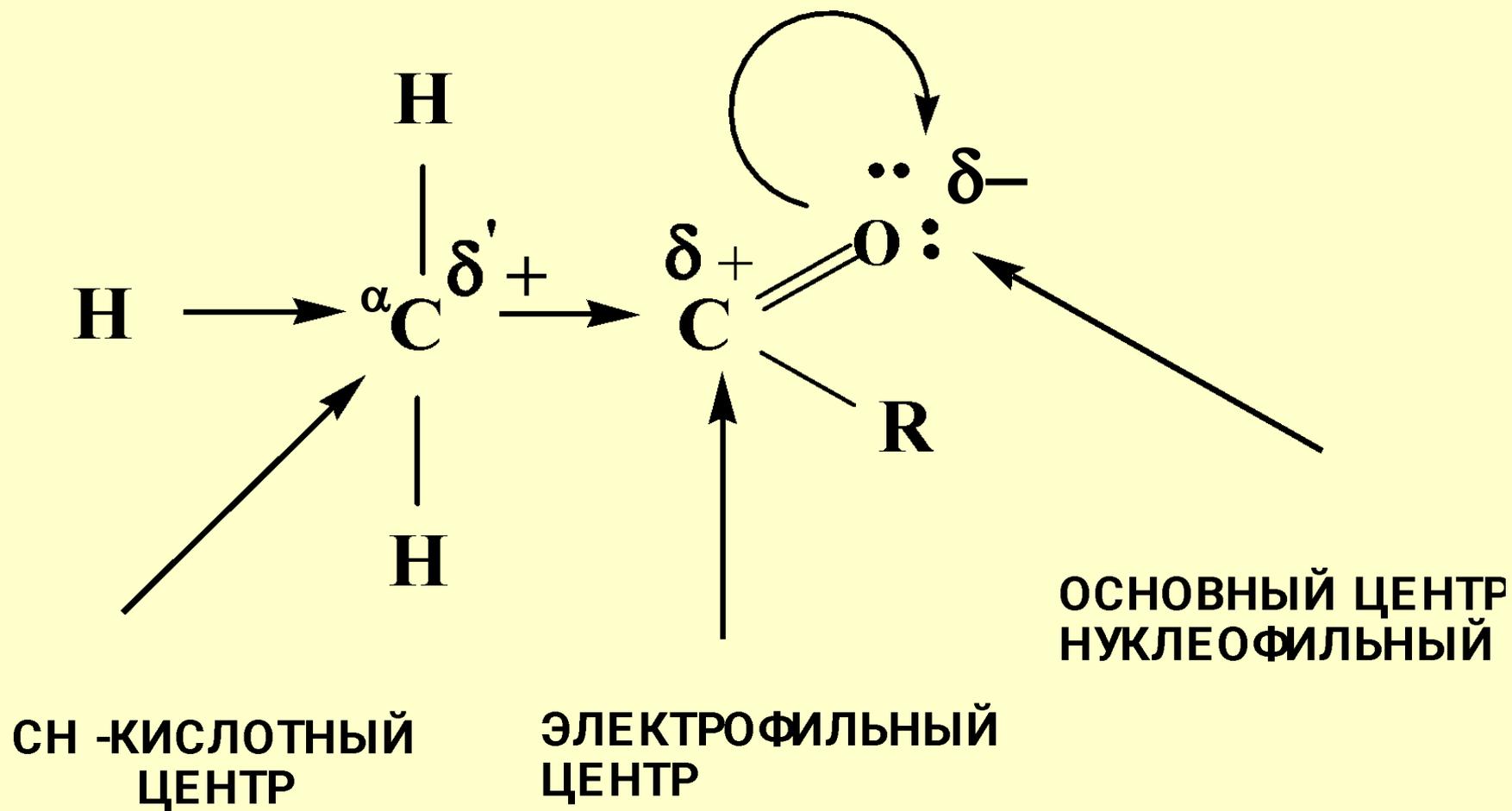


**Метилфенил кетон,
ацетофенон**



Дифенилкетон

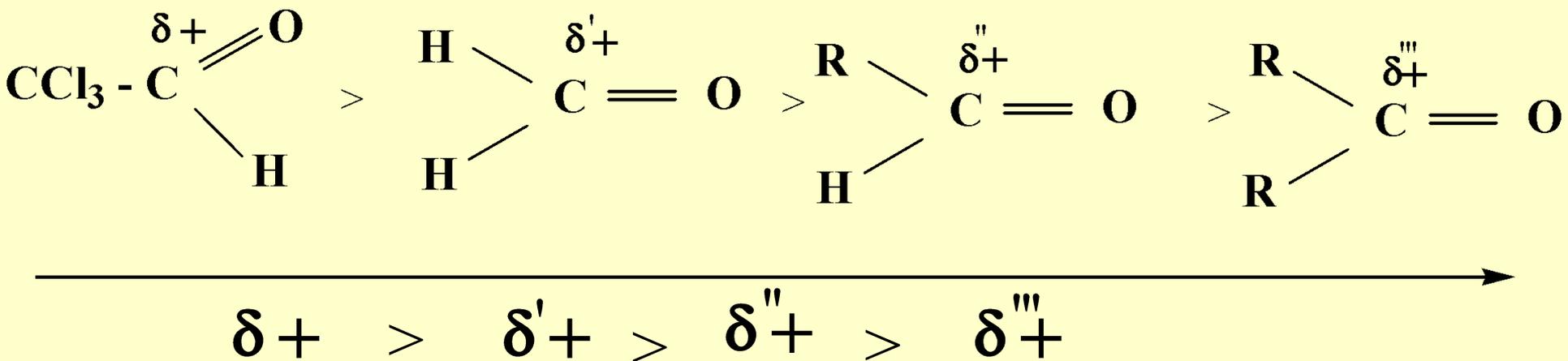
Реакционные центры в молекулах альдегидов и кетонов



**Атом углерода карбонильной
группы является
электрофильным центром и
представляет собой удобный
центр для атаки нуклеофилом**

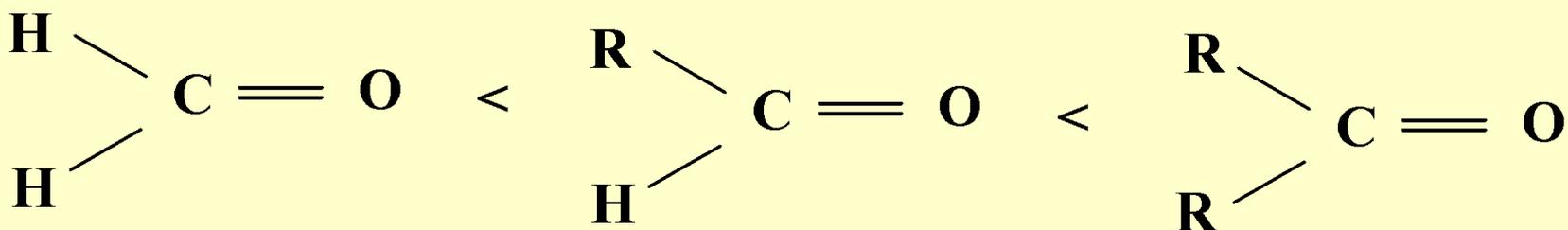
Легкость нуклеофильной атаки зависит:

- 1) от величины эффективного
положительного заряда на
карбонильном атоме углерода**
- 2) от пространственной доступности
атома углерода в карбонильной
группе**
- 3) от кислотно-основных свойств
среды**



Уменьшение эффективности положительного заряда

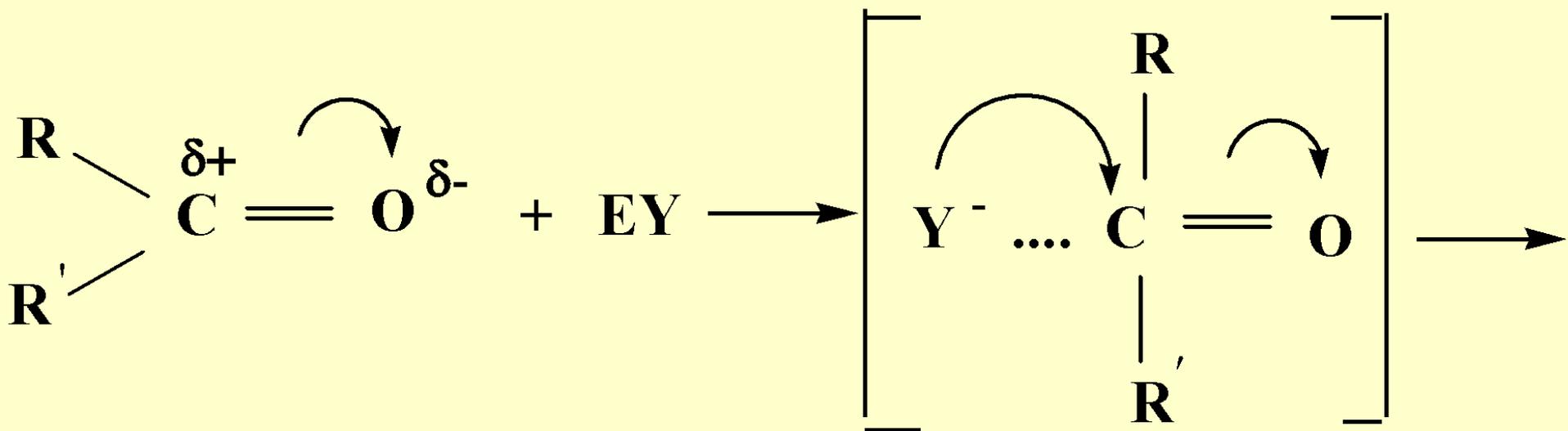
Уменьшение склонности к реакциям A_N



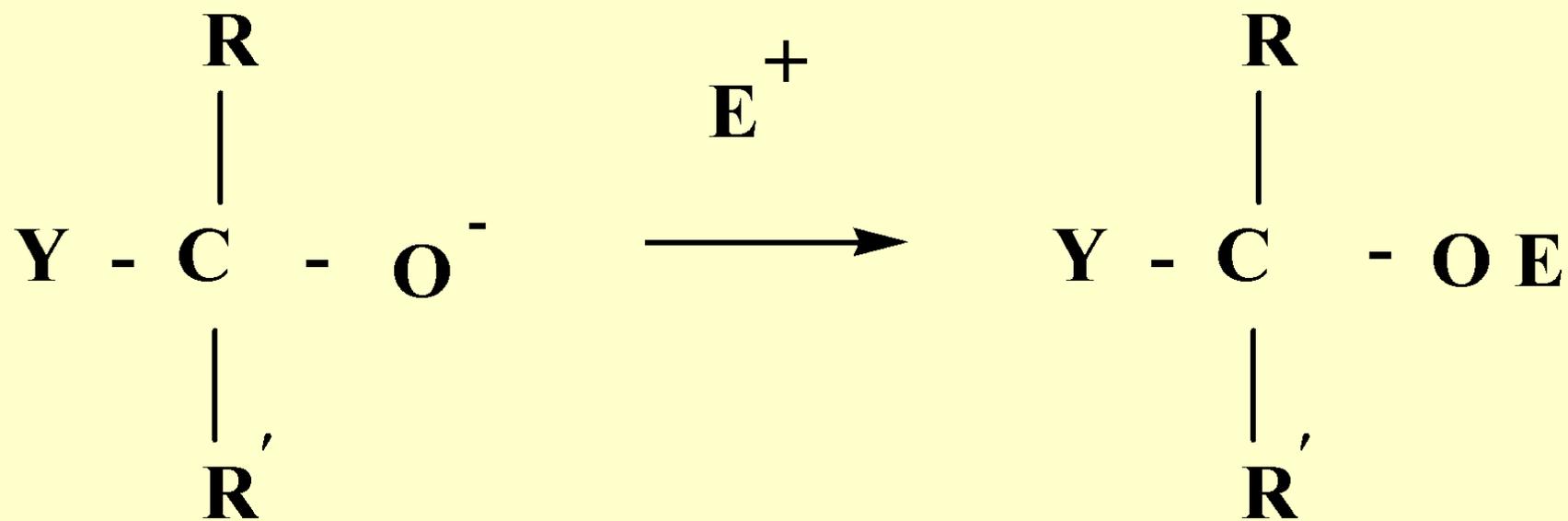
Увеличение пространственной затрудненности

Легче вступают в реакции A_N альдегиды, а из них – формальдегид.

Схема механизма реакции нуклеофильного присоединения к карбонильным соединениям



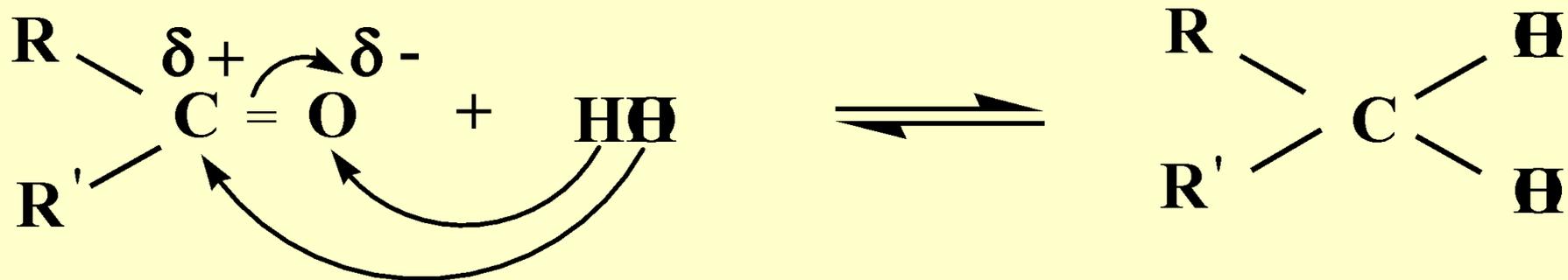
Переходное состояние



Продукт реакции

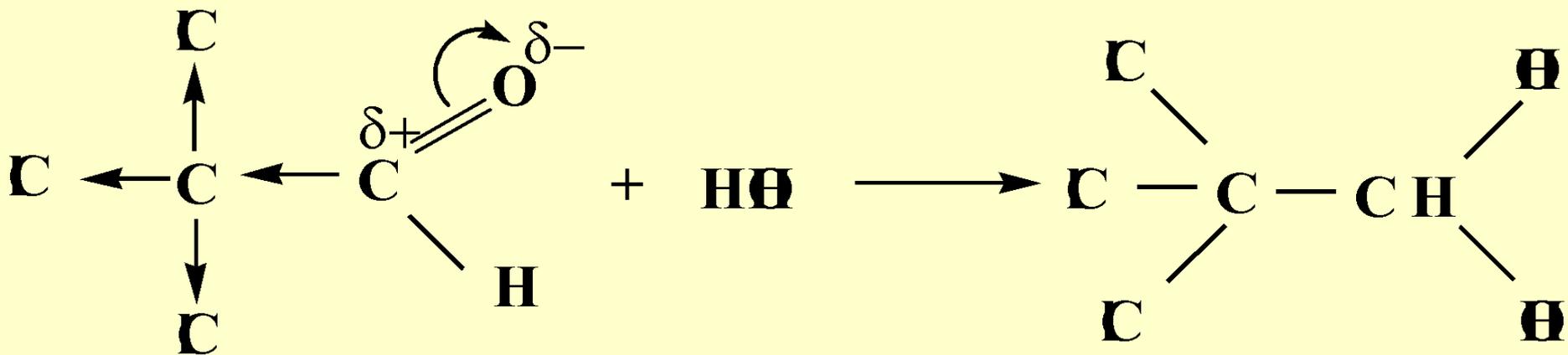
Реакции A_N в ряду альдегидов и кетонов

1) Реакция гидратации



гидраты альдегидов
и кетонов

Гидраты альдегидов и кетонов в свободном виде выделить, как правило, не удастся, т.к. равновесие этой реакции смещено влево. Однако трихлоруксусный альдегид можно прогидратировать

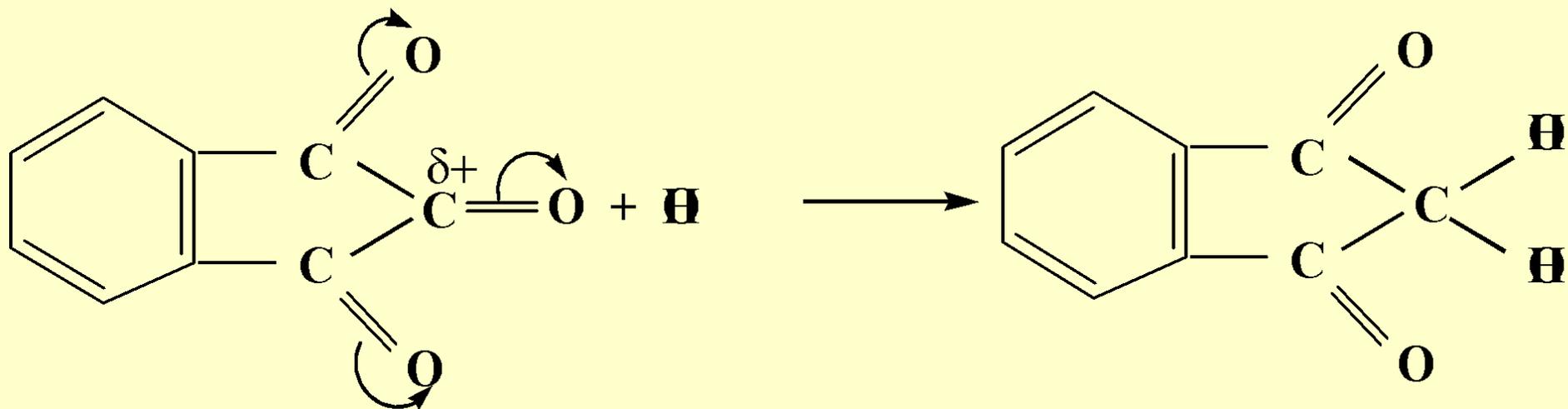


**хлораль
трихлоруксусный
альдегид**

**хлораль
гидрат**

**Хлораль гидрат
используется в
медицине в качестве
успокаивающего,
снотворного средства**

**Возможно образование
стабильного гидрата –
нингидрина, который
используется для обнаружения
аминокислот, пептидов,
белков в медико-
биологических исследованиях**

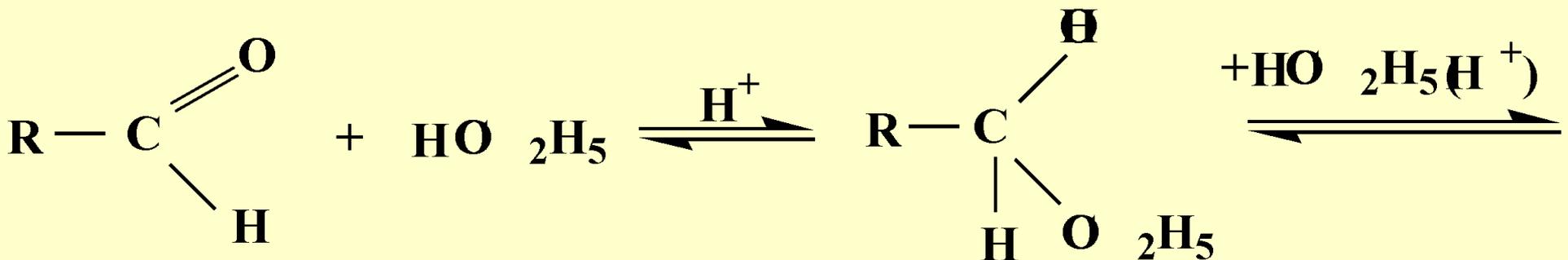


Индантрион-1,2,3

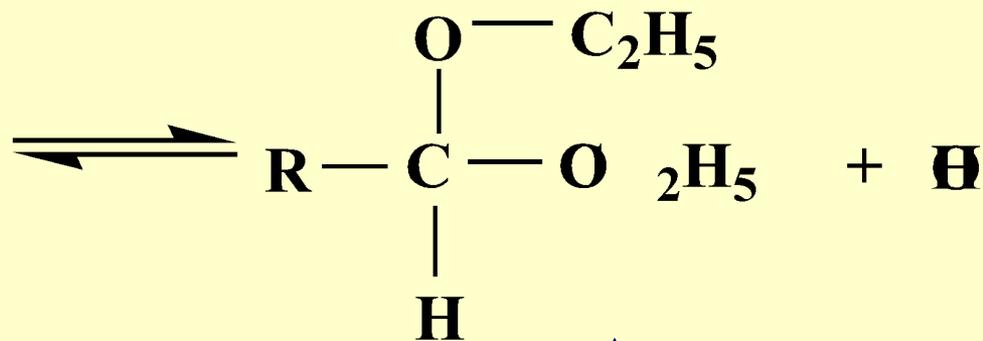
Нингидрин

2) Реакция ацетализации

(схема реакции)

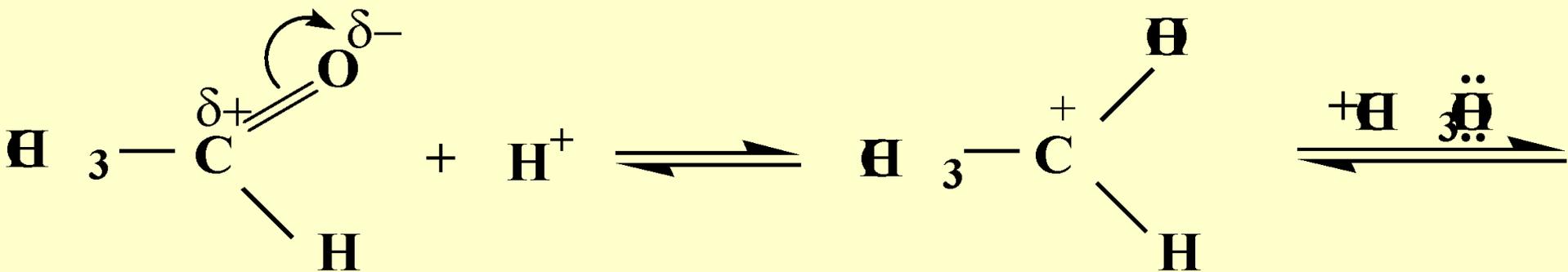


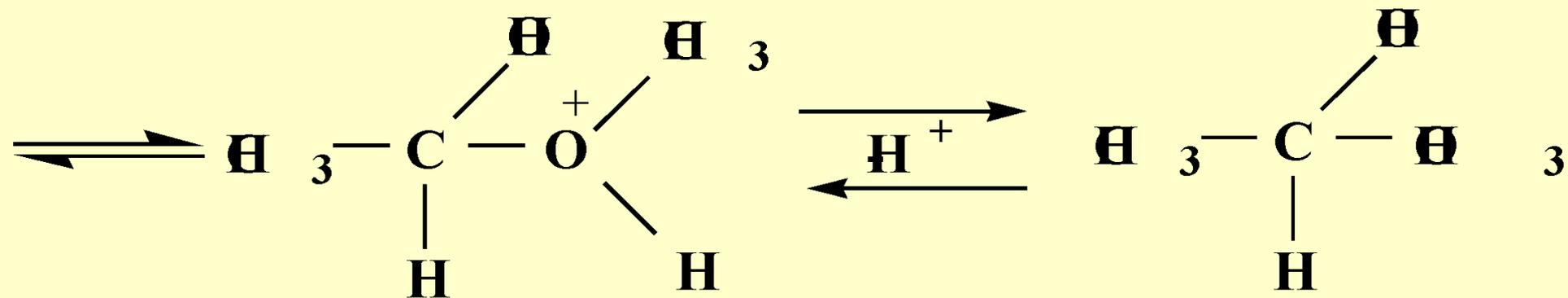
Полуацеталь



Ацеталь

Механизм реакции ацетализации

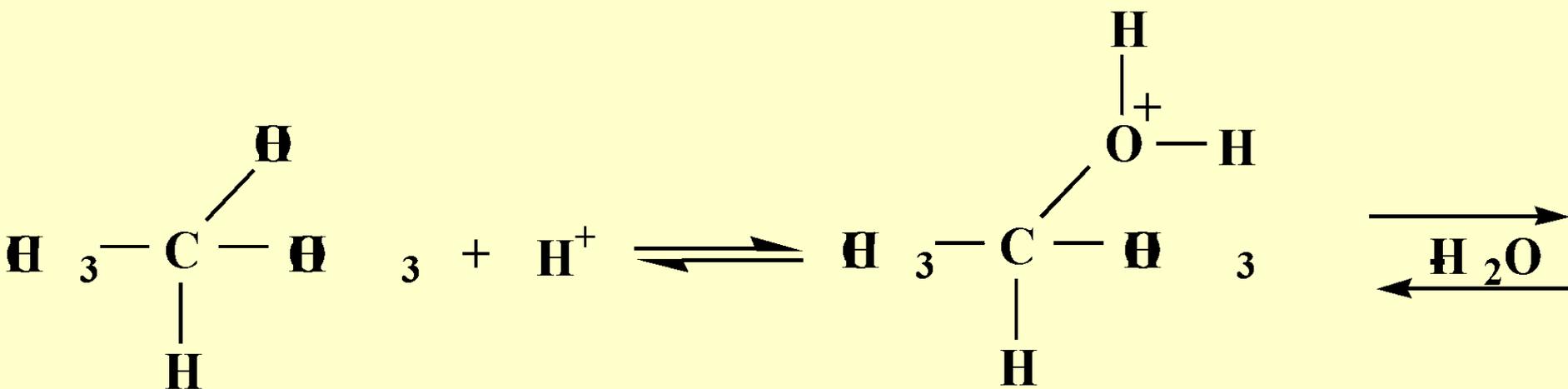


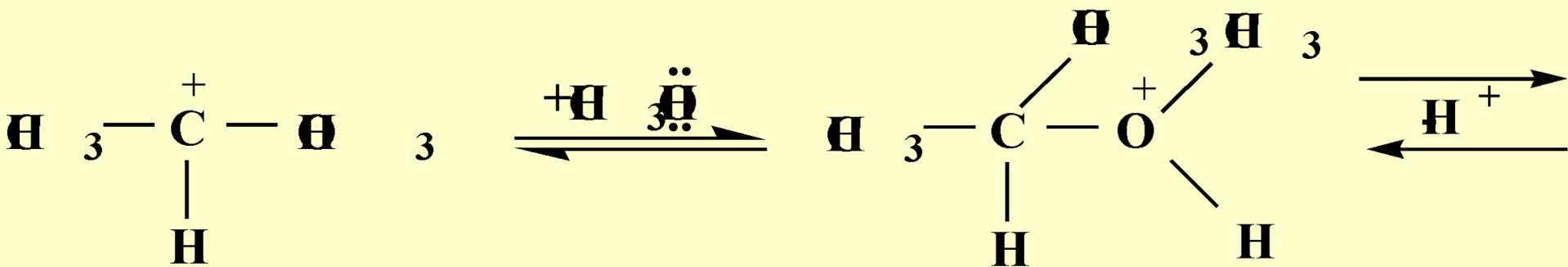


ОКСОНИЕВЫЙ КАТИОН

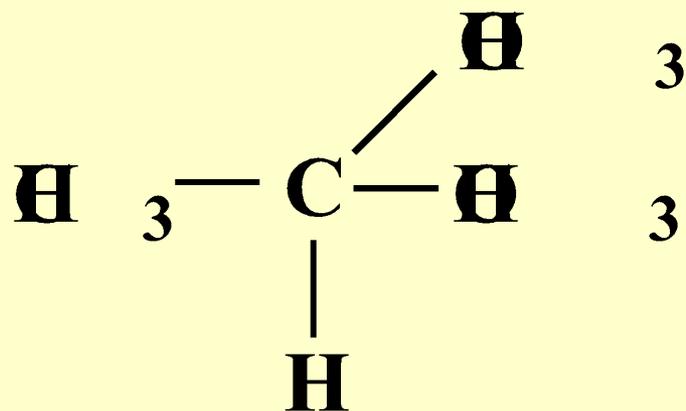
**МЕТИЛАЦЕТАЛЬ УКСУСНОГО
АЛЬДЕГИДА
1-МЕТОКСИЭТАНОЛ-1**

Механизм реакции ацетализации на примере образования ацеталей



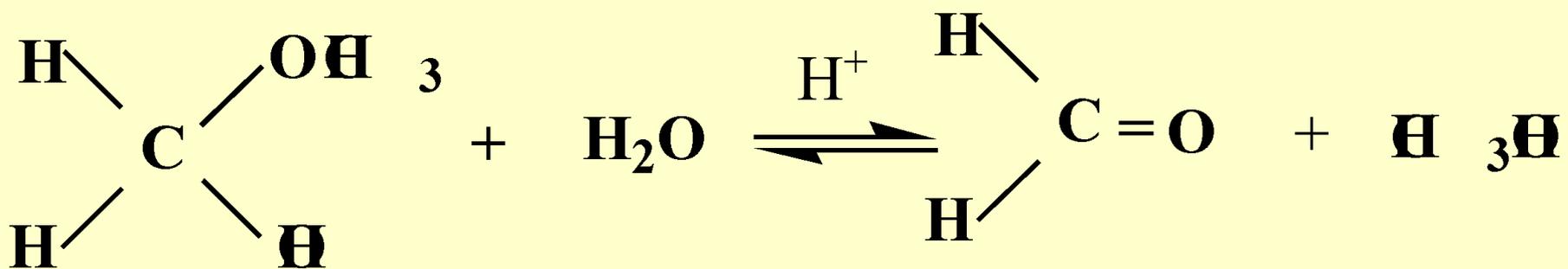


карбокатион



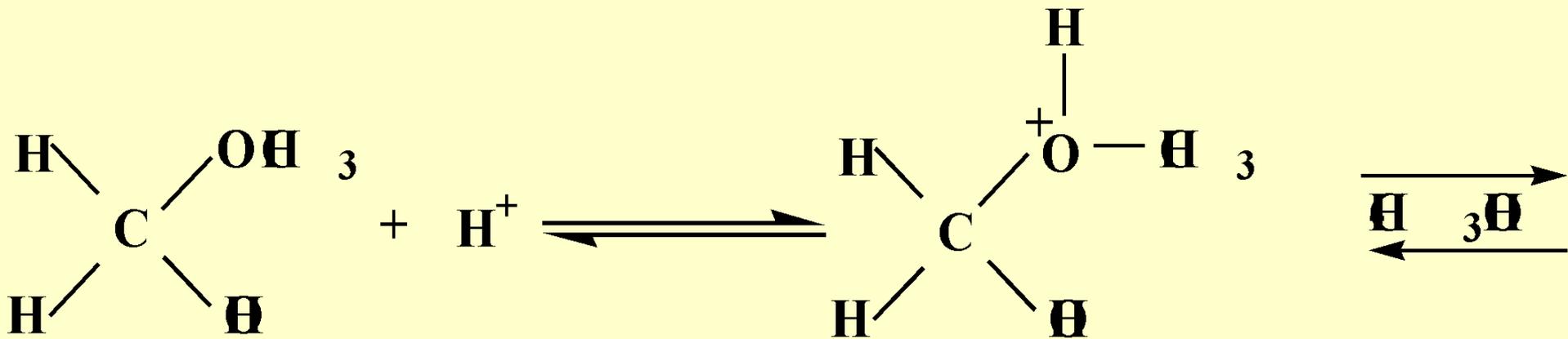
диметилацеталь
уксусного альдегида
1,1,-диметоксиэтан

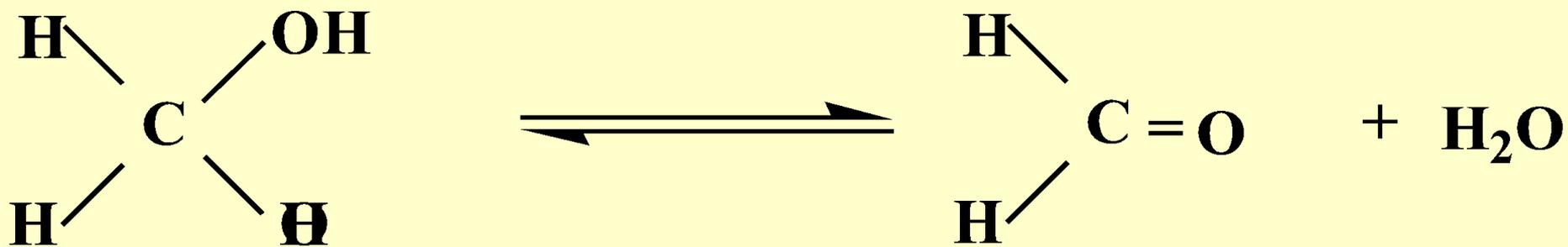
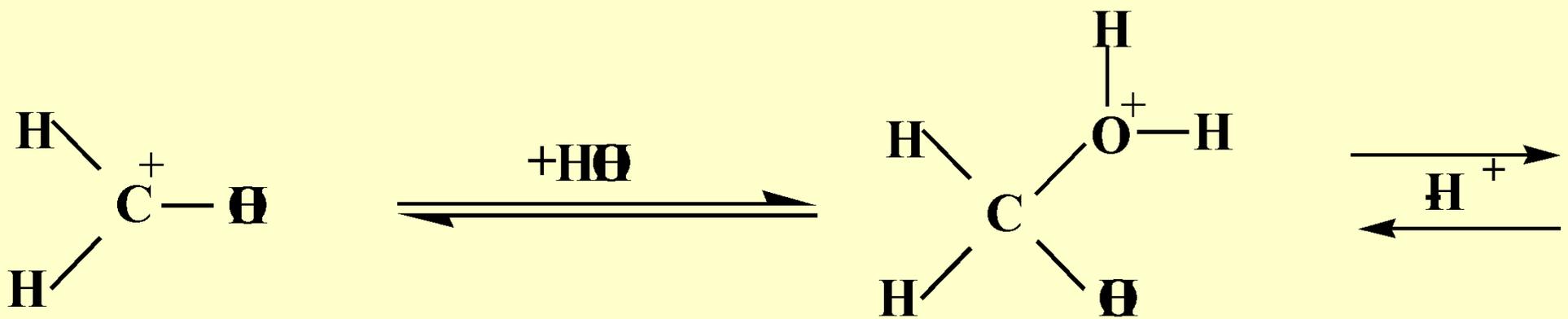
Схема реакции гидролиза ацеталей



метилацеталь
муравьиного альдегида

Механизм реакции гидролиза



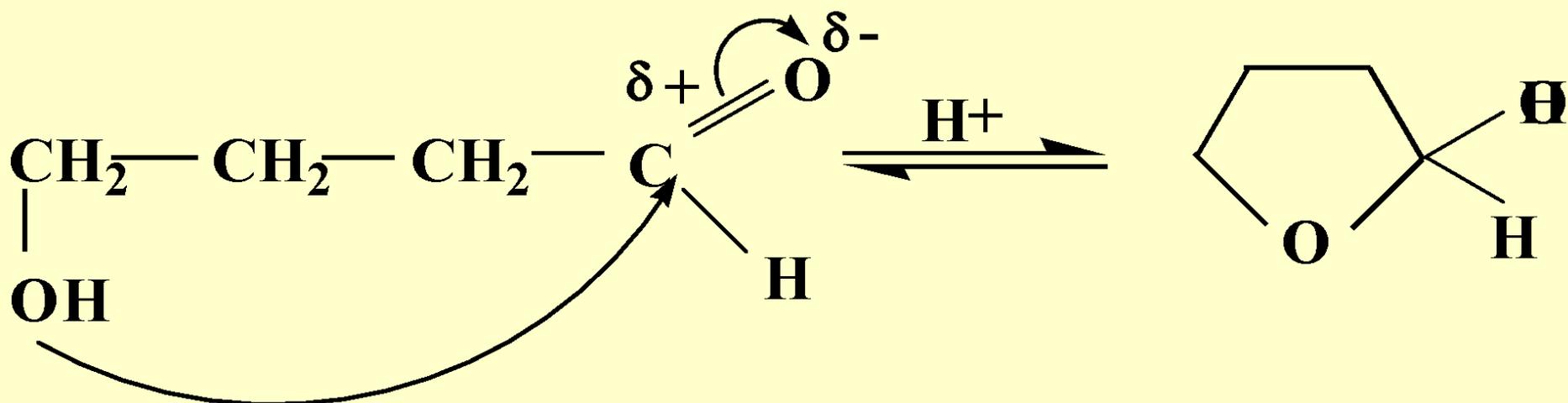


гидратная форма

муравьиный альдегид
метаналь

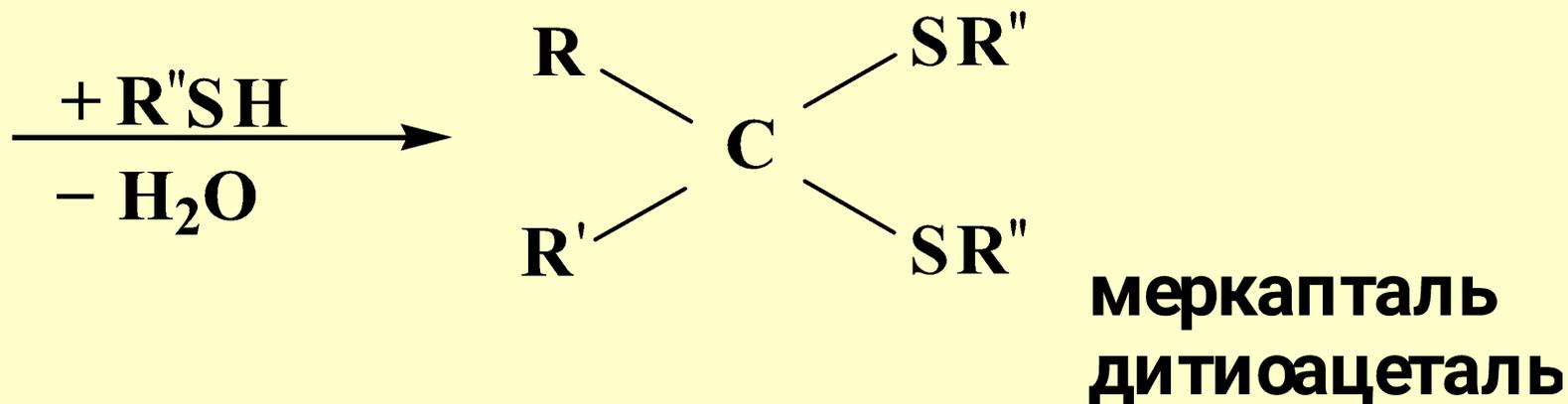
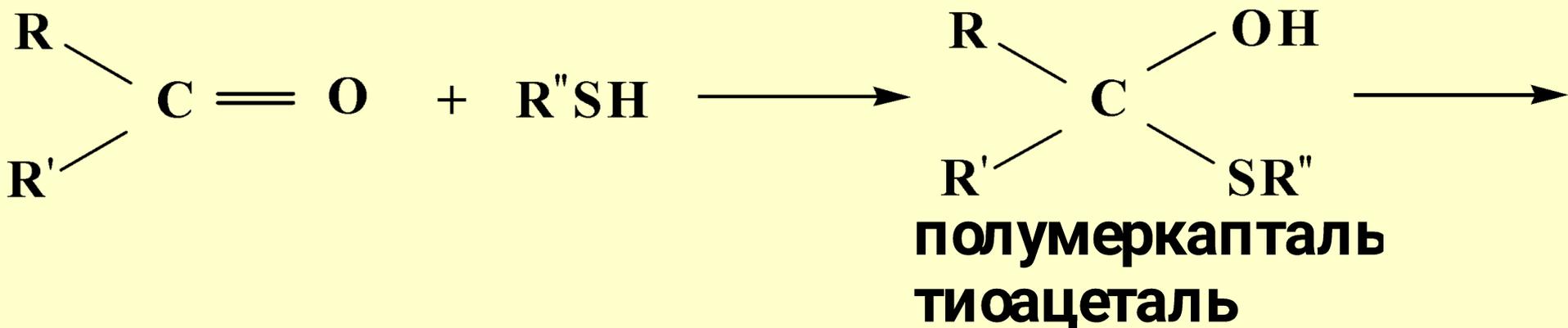
**Если альдегидная и
спиртовая группы находятся
в одной молекуле, то за счет
внутримолекулярной реакции
может образоваться
циклический полуацеталь**

Образование циклического полуацетала



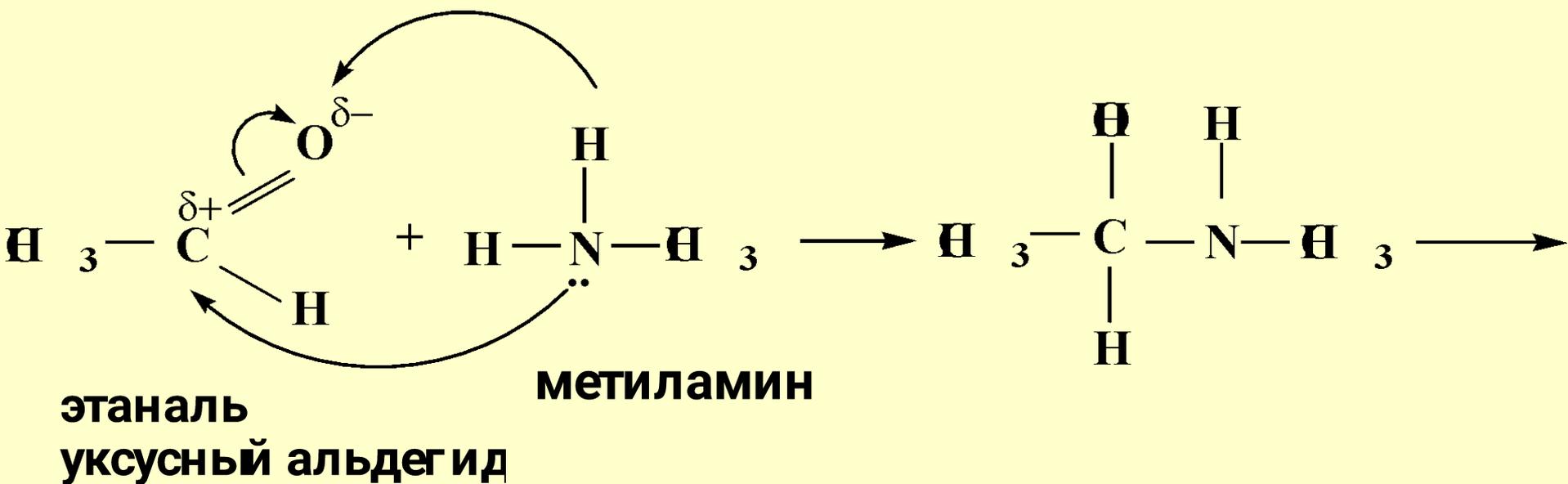
**Эта реакция имеет большое значение
в химии углеводов**

3) Присоединение тиолов

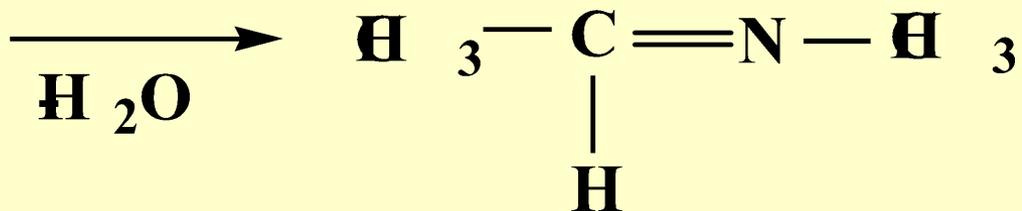


**4) Реакции присоединения-
отщепления
протекают в две стадии**

1 стадия – нуклеофильное присоединение по карбонильной группе

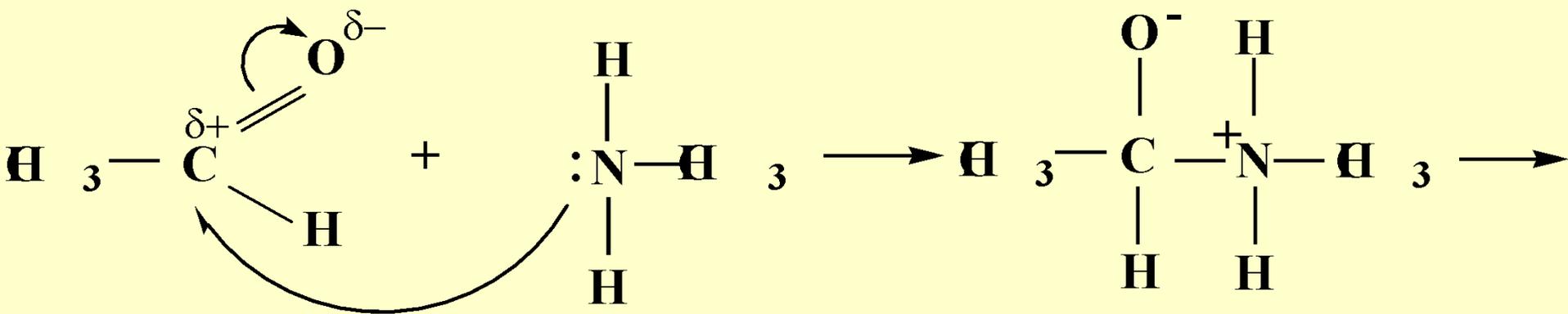


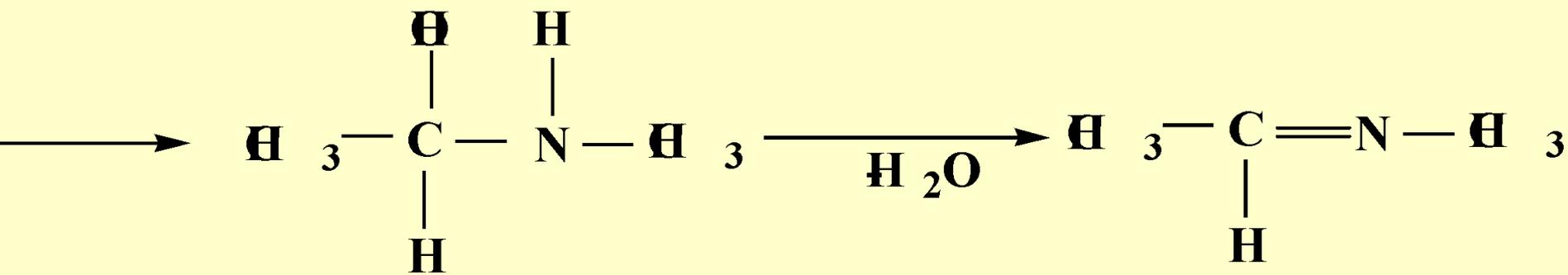
2 стадия – отщепление воды



замещенный имин
метилимин уксусного
альдегида

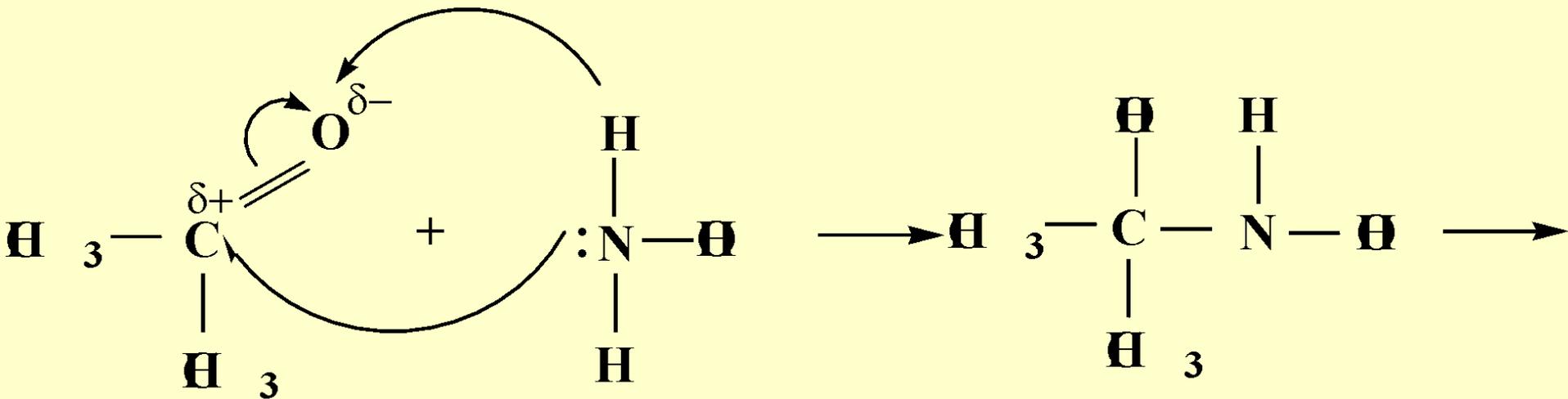
Механизм реакции





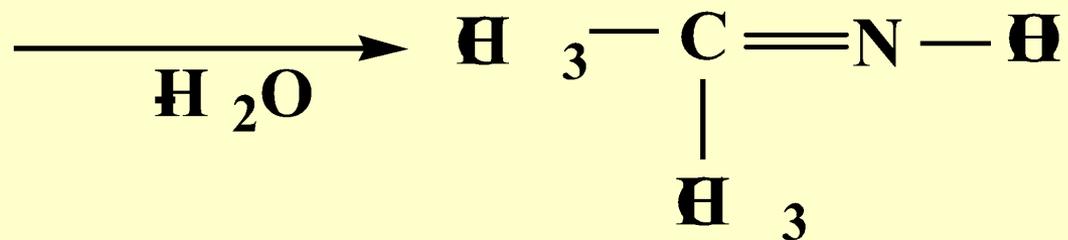
**Аналогично взаимодействуют
и производные аминов –
гидроксиламин, гидразин,
фенилгидразины и т.д. Одной
из качественных реакций на
ацетон является образование
оксима ацетона**

Схема реакции получения оксима ацетона



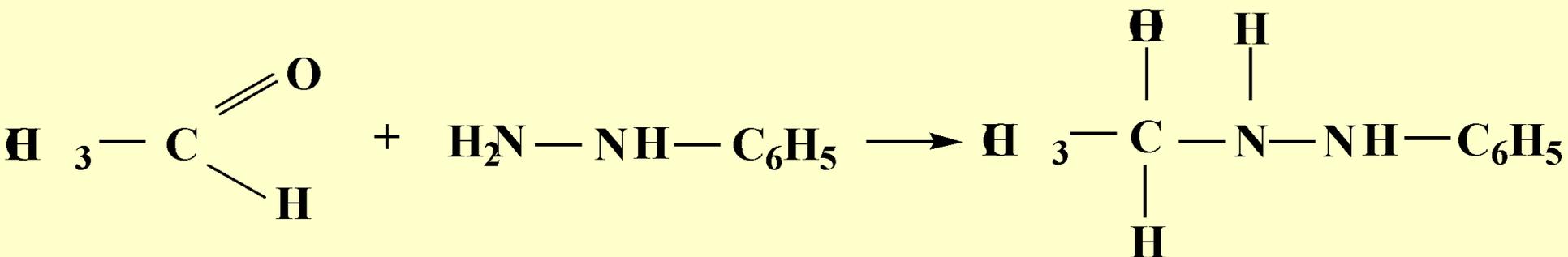
ацетон

гидроксиламин



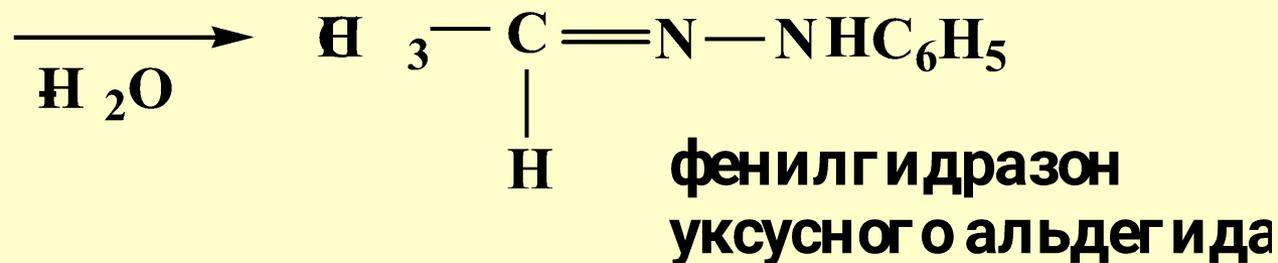
ОКСИМ ацетона

Схема реакции с фенилгидразином



уксусный альдегид

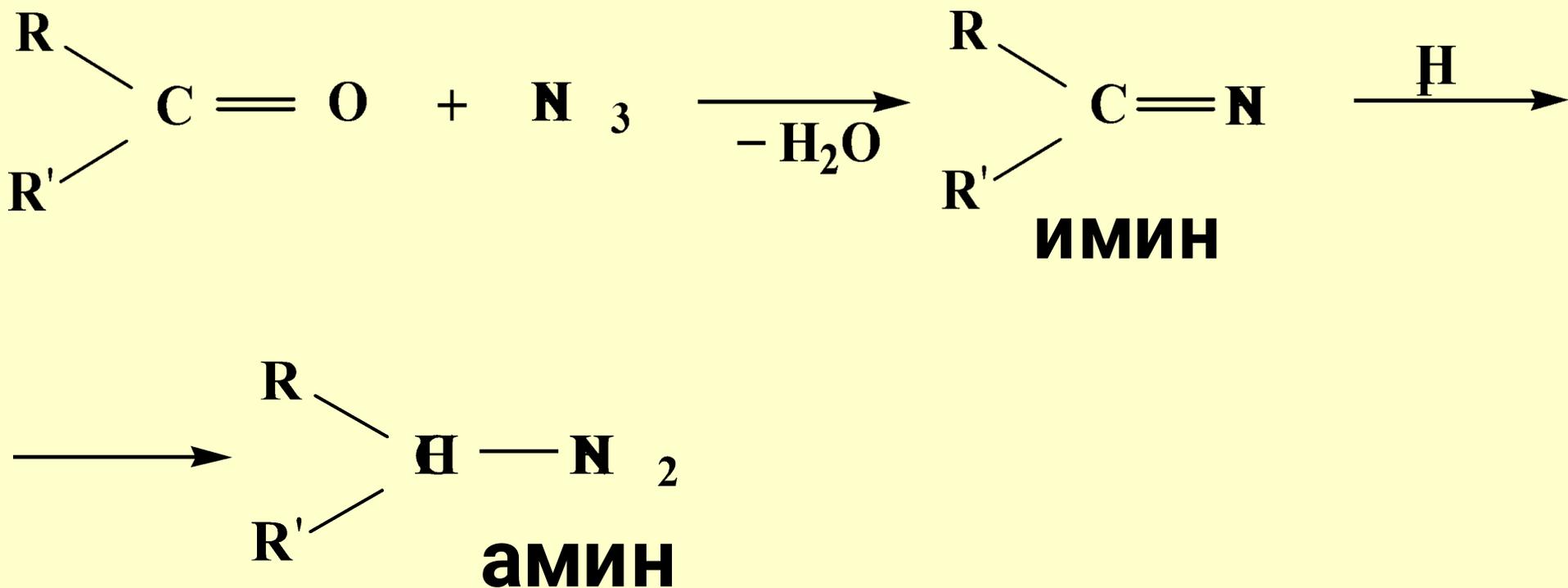
фенилгидразин



**Большое значение в
биологическом плане имеет
реакция карбонильных
соединений (альдегидов и кетонов)
с аммиаком, при этом образуются
имины (основания Шиффа),
неустойчивые,
легкогидролизующиеся
соединения**

**Имины являются
промежуточными
продуктами в некоторых
ферментативных реакциях,
при синтезе аминов из
альдегидов и кетонов**

Схема реакции взаимодействия карбонильных соединений с аммиаком *in vivo*



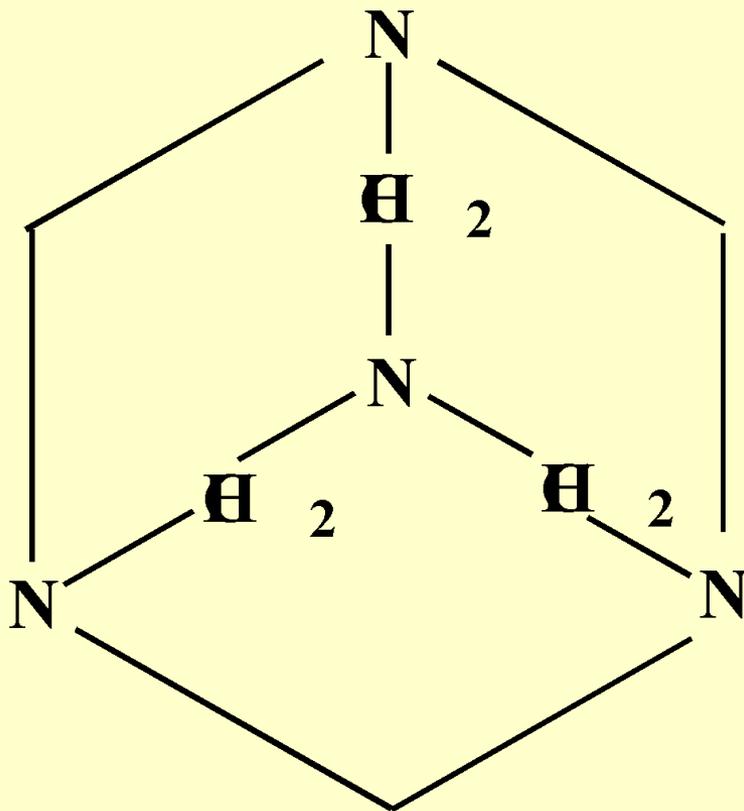
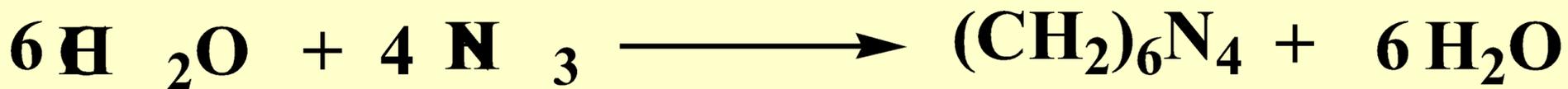
Взаимодействие аммиака с альдегидами может осложняться возможной циклизацией. Так, из формальдегида А.М. Бутлеров впервые получил медицинский препарат –

гексаметилентетрамин

(уротропин), широко применяется

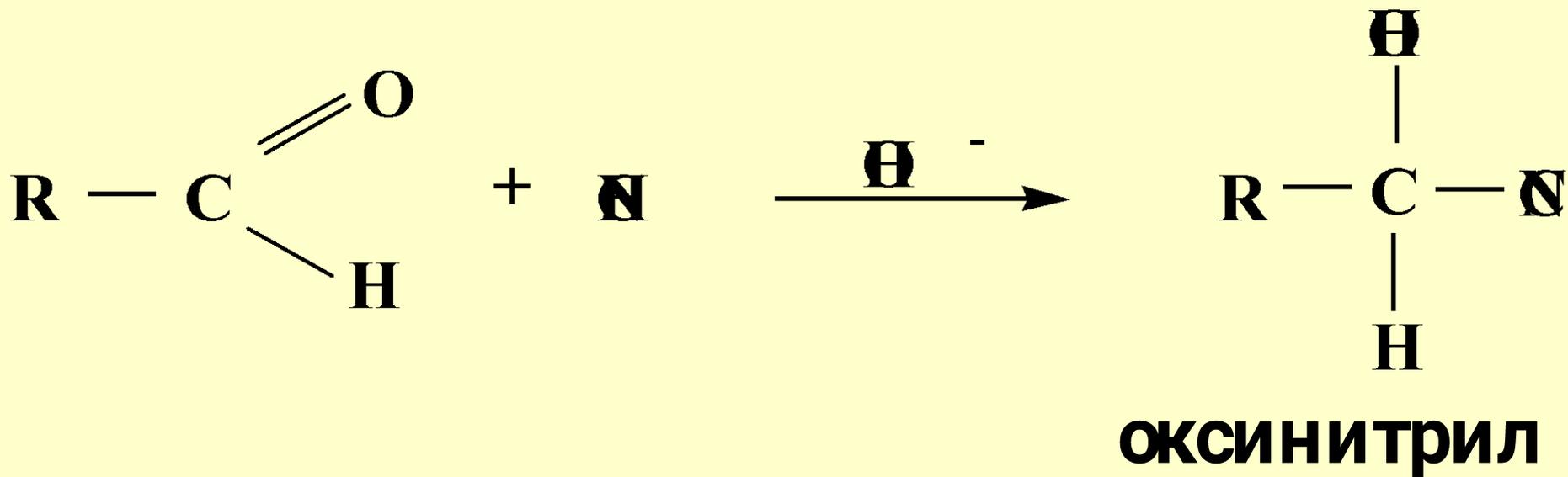
в качестве антисептического

средства

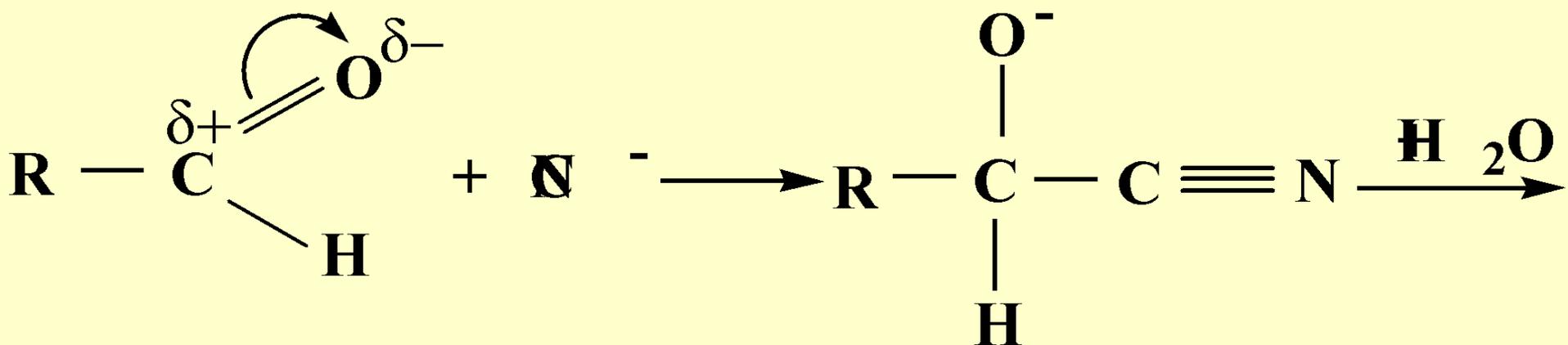
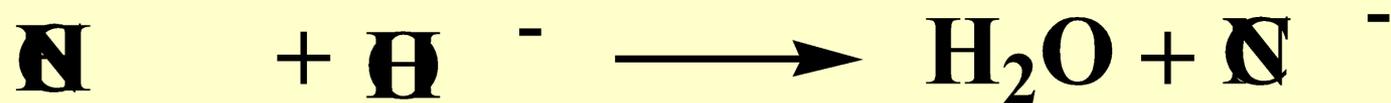


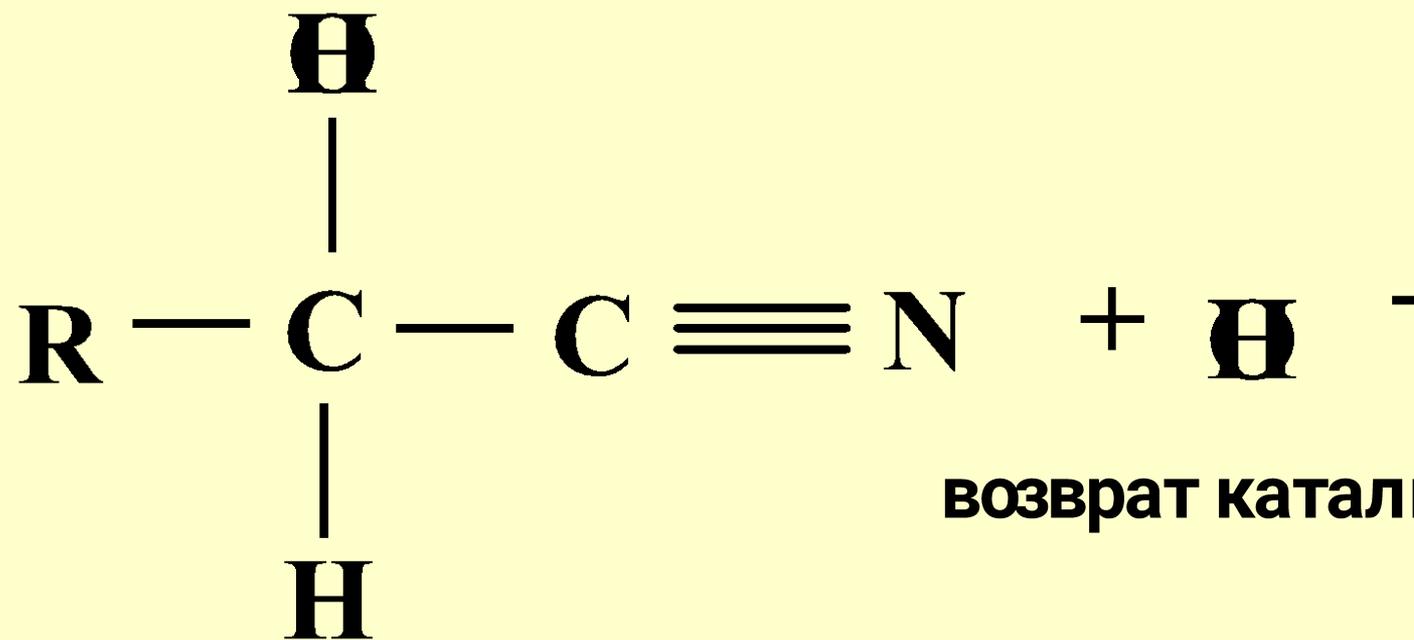
уротропин

5) Реакция присоединения синильной кислоты (HCN)



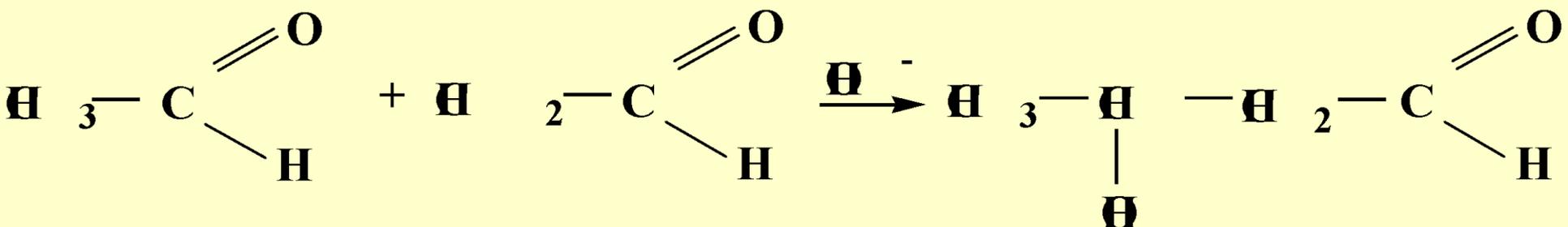
Механизм реакции





возврат катализатора

б) Реакция альдольной конденсации

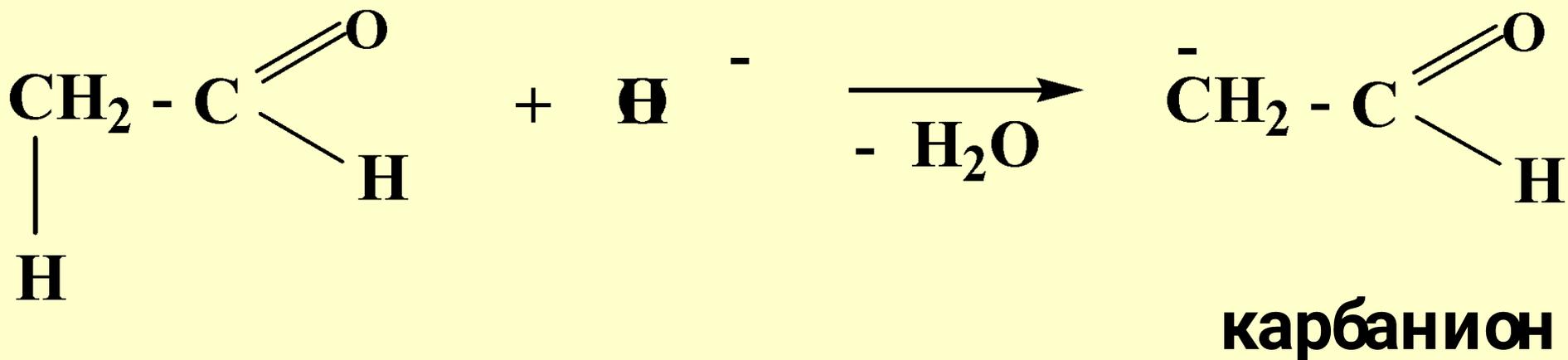


альдоль
3-гидроксибутаналь

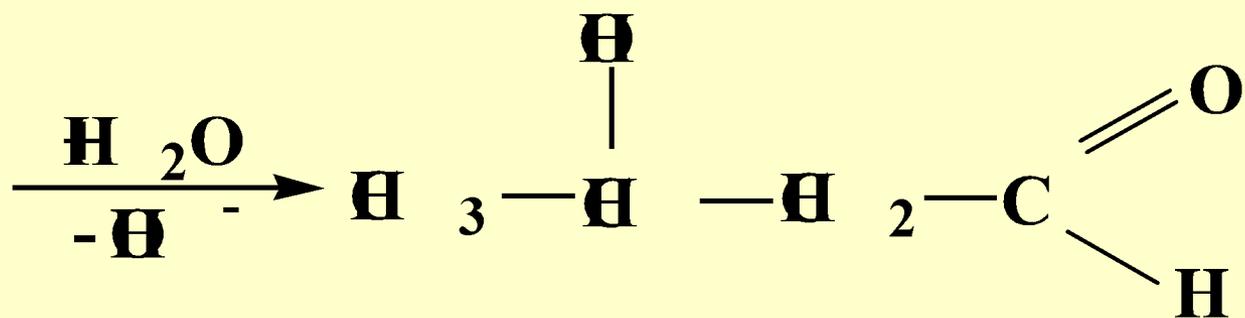
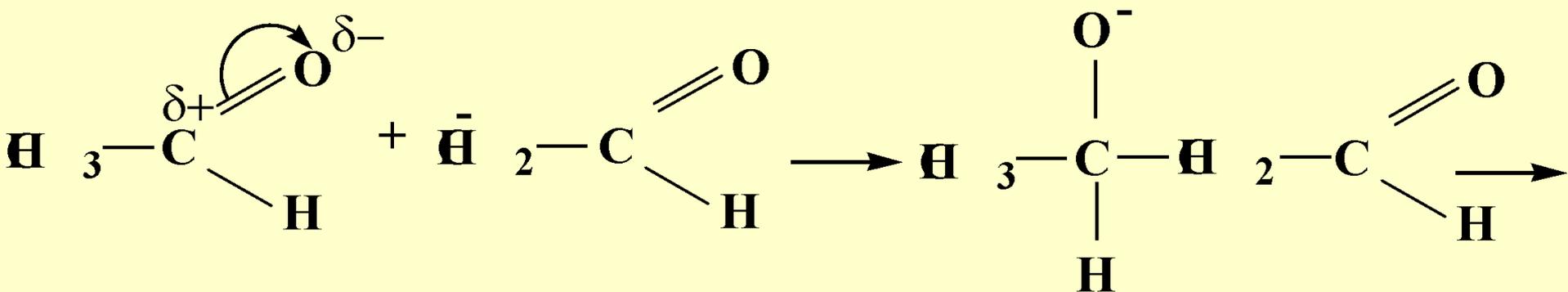
конденсации

Механизм реакции альдольной конденсации

I стадия



II стадия



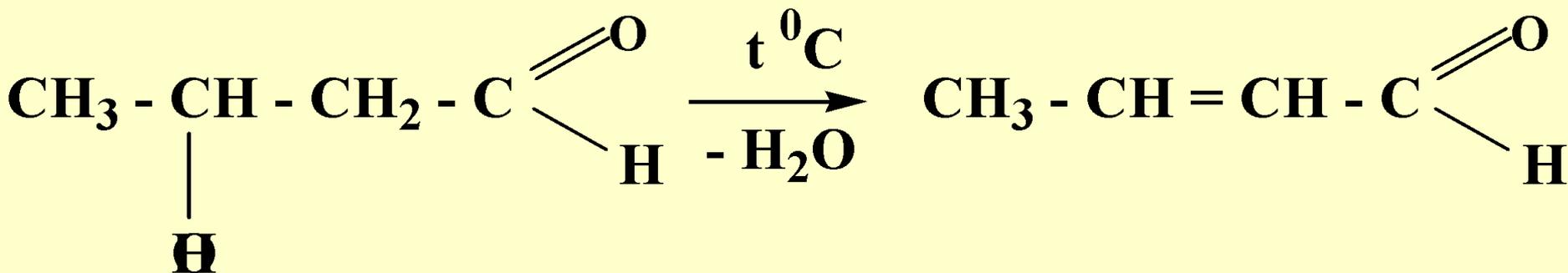
возврат
кат-ра

АЛЬДОЛЬ
3-ГИДРОКСИБУТАНАЛЬ

**Реакция альдольной конденсации
часто сопровождается дальнейшим
отщеплением молекулы воды с
образованием α,β -ненасыщенных
карбонильных соединений
(устойчивые сопряженные
системы). Эта конденсация
получила название**

критоновой конденсации

Кротоновая конденсация



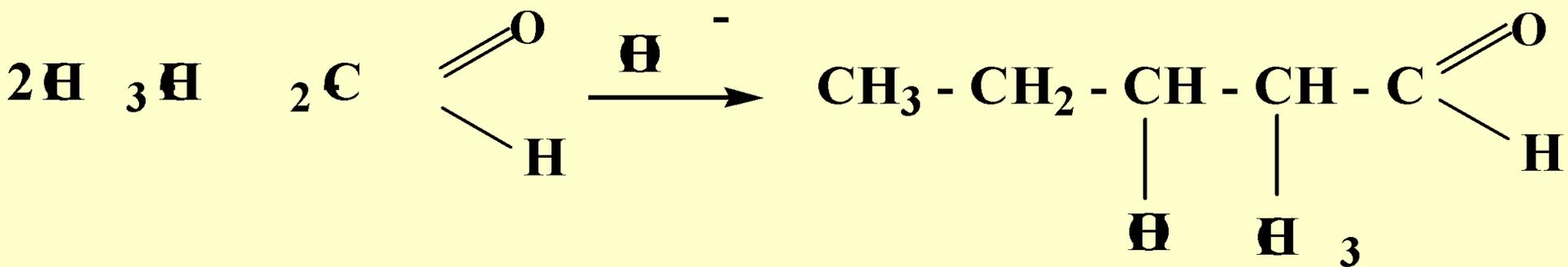
Кротоновый альдегид

Бутен-2 аль

**Реакция альдольной
конденсации возможна
только для тех карбонильных
соединений, в молекулах
которых имеется
 α -СН-кислотный центр
(подвижный атом водорода у
 α -углеродного атома).**

**В реакцию альдольной
конденсации могут вступать
также две молекулы
различных альдегидов,
кетонов**

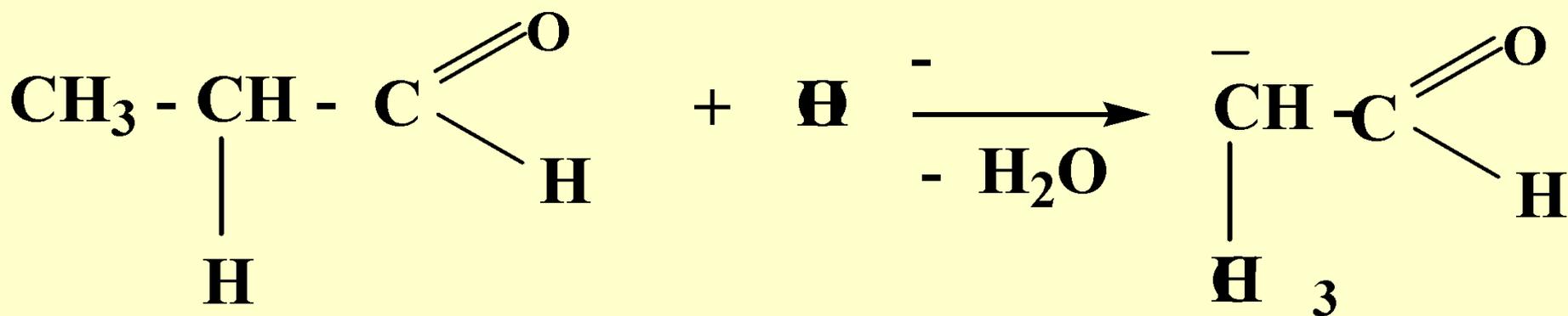
Реакция альдольной конденсации пропионового альдегида



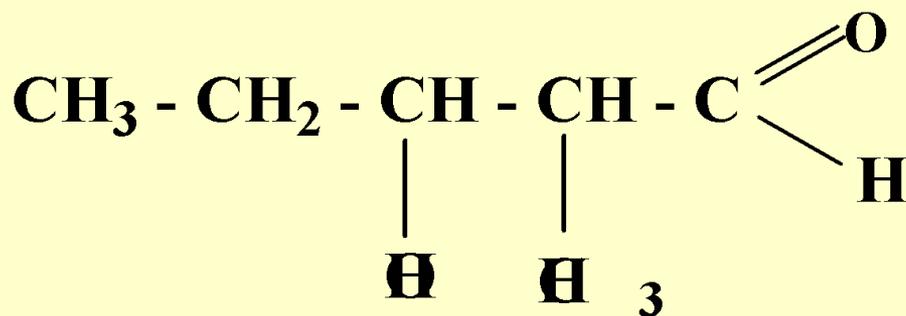
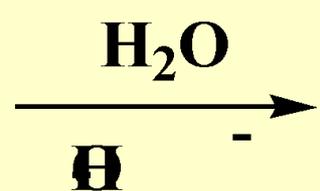
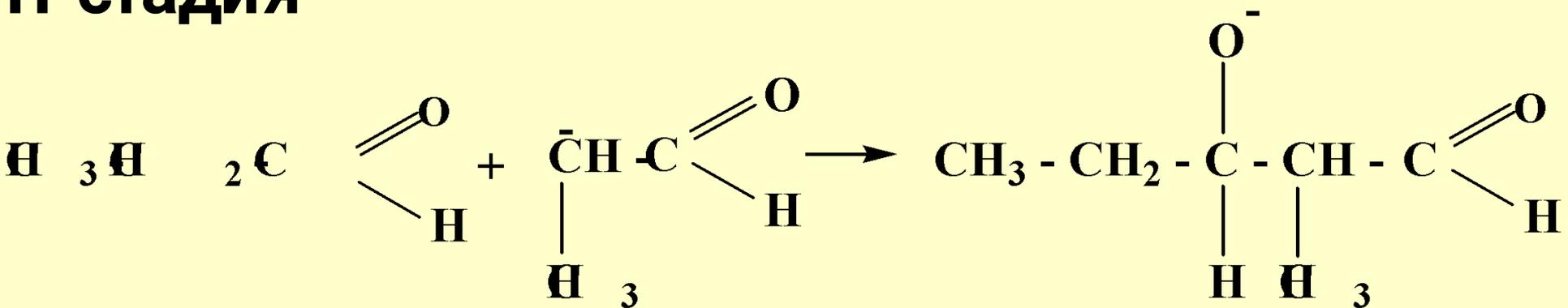
3-гидрокси-2-
метилпентаналь

Механизм реакции альдольной конденсации

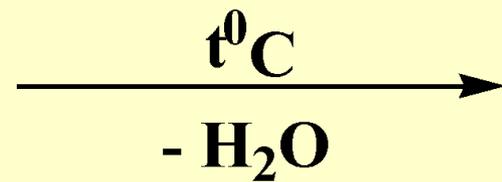
I стадия



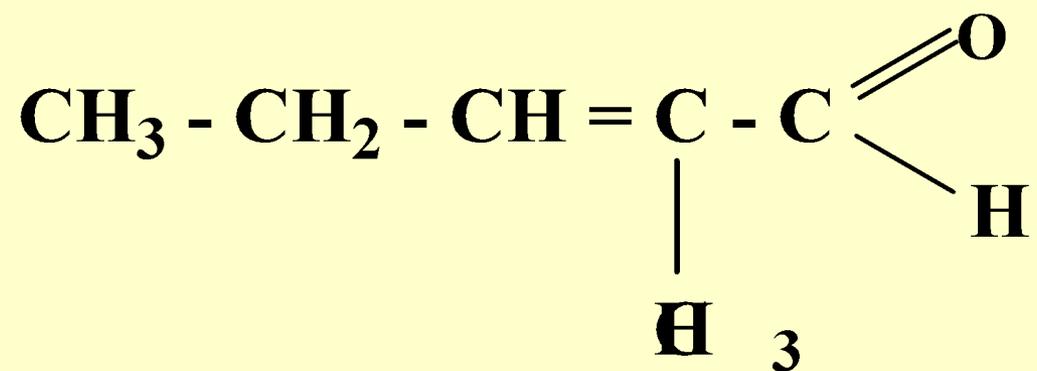
II стадия



возврат
кат-ра



КРОТОНОВАЯ
КОНДЕНСАЦИЯ

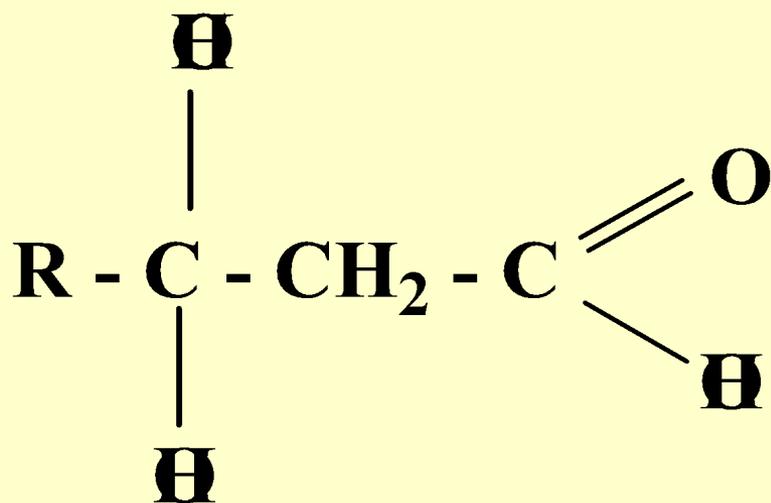
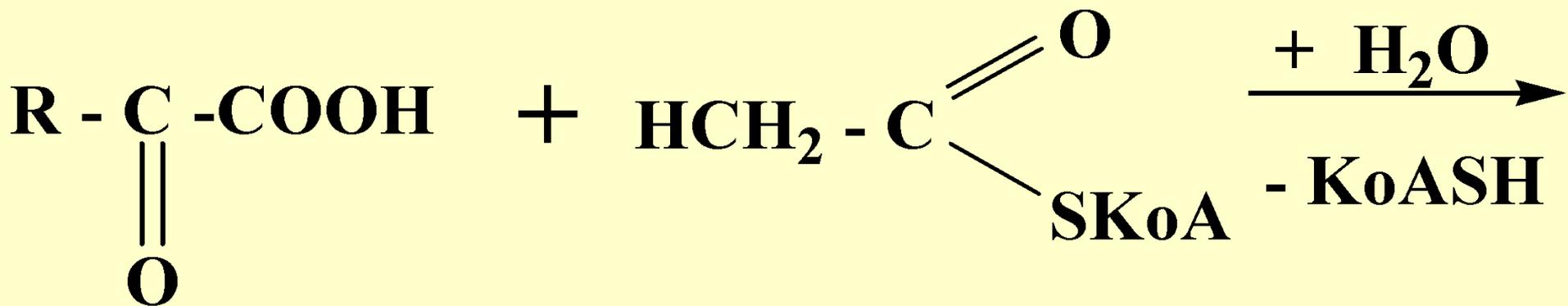


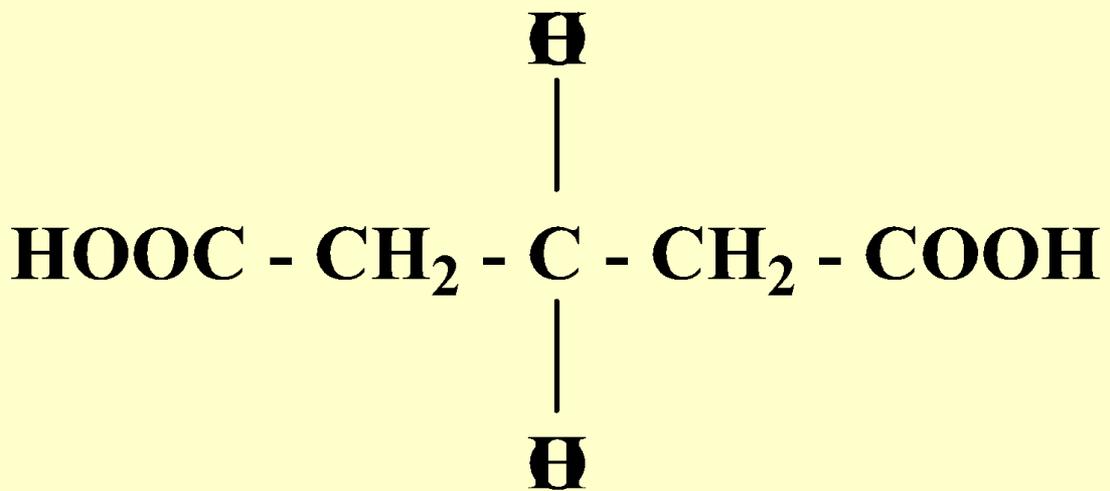
2-метилпентен-2-аль

**Реакция альдольной конденсации,
а также обратная ей реакция -
альдольное расщепление в
клетках растений и животных
осуществляются при участии
ферментов. По типу альдольной
конденсации в организме
происходит взаимодействие
кетокислот с ацетил КоА**

Реакция альдольной конденсации

in vivo





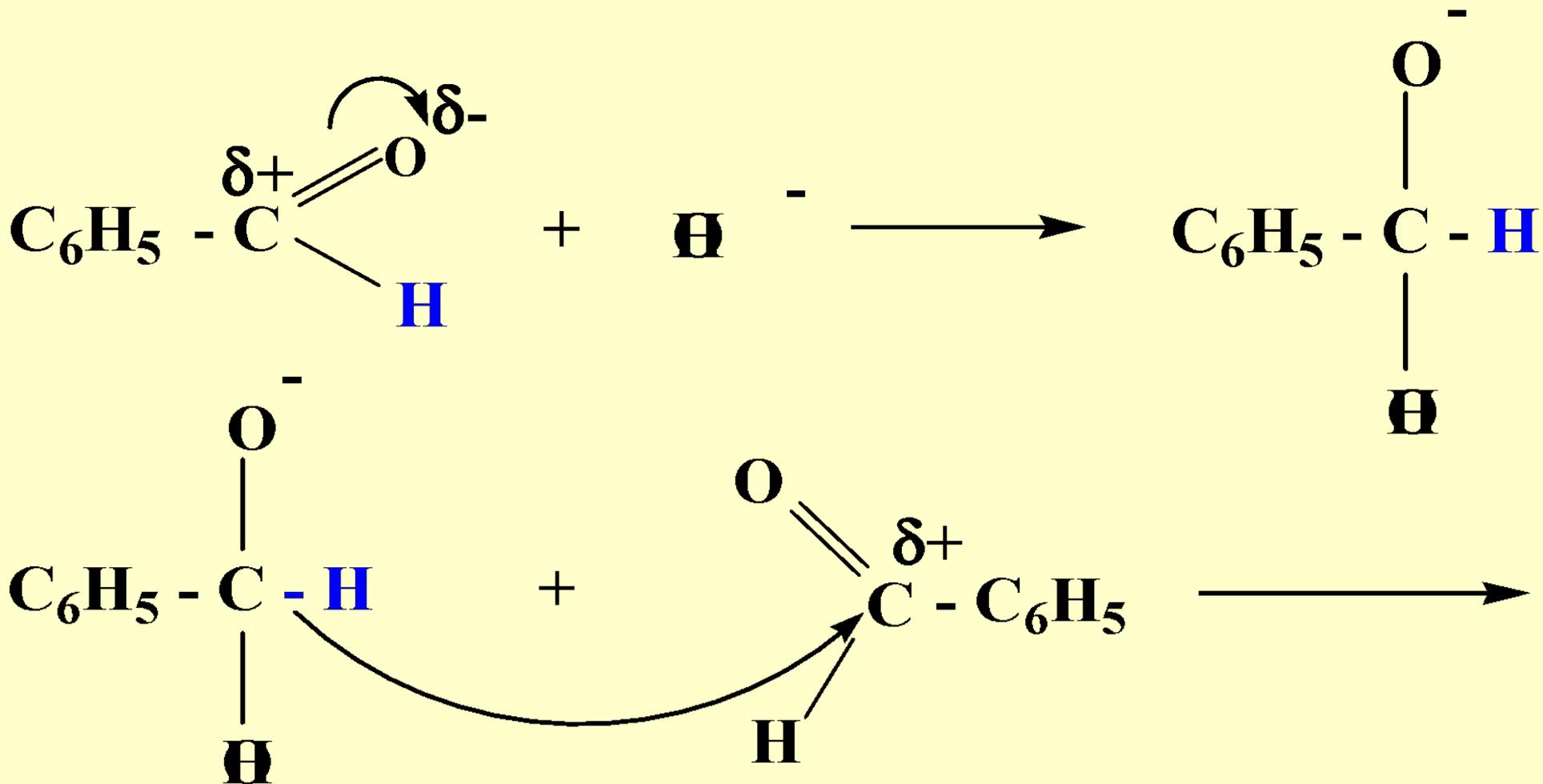
ЛИМОННАЯ КИСЛОТА

**Альдольная конденсация
протекает в клетках растений в
процессе фотосинтеза при
взаимодействии
фосфорилированного
диоксиацетона и глицеринового
альдегида. Результатом
является образование гексозы, а
далее поликонденсацией –
полисахаридов**

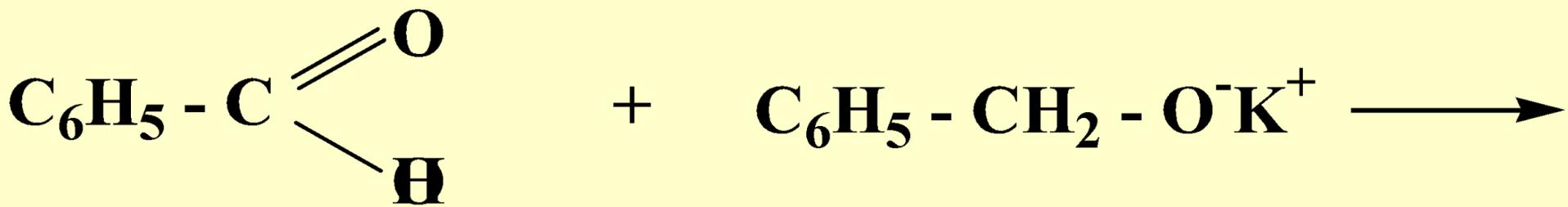
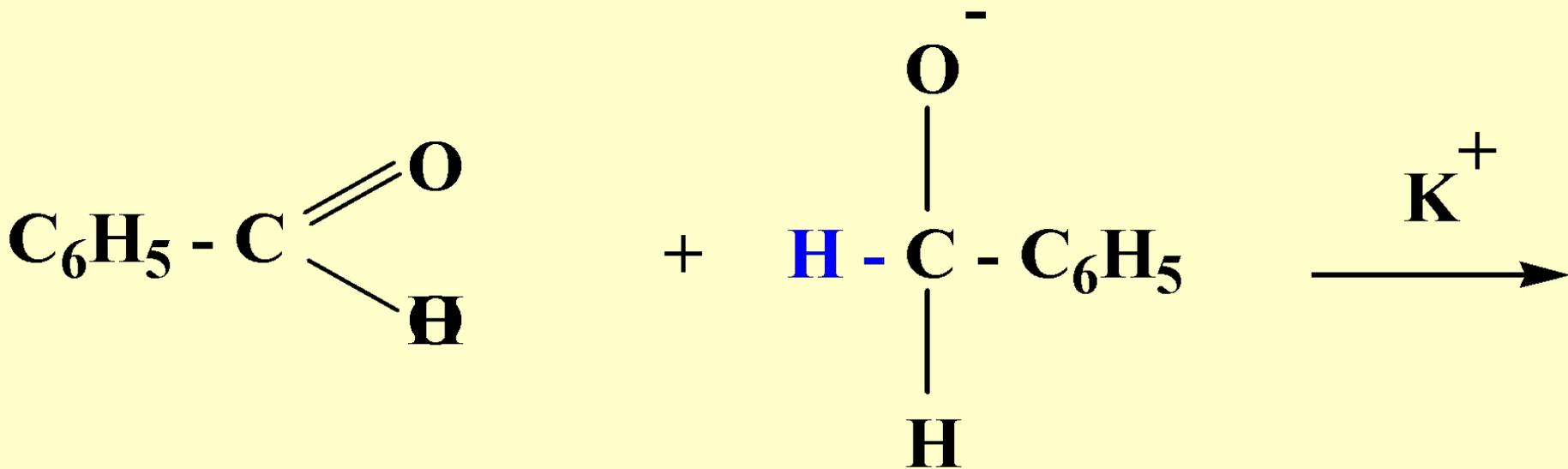
7) Реакция

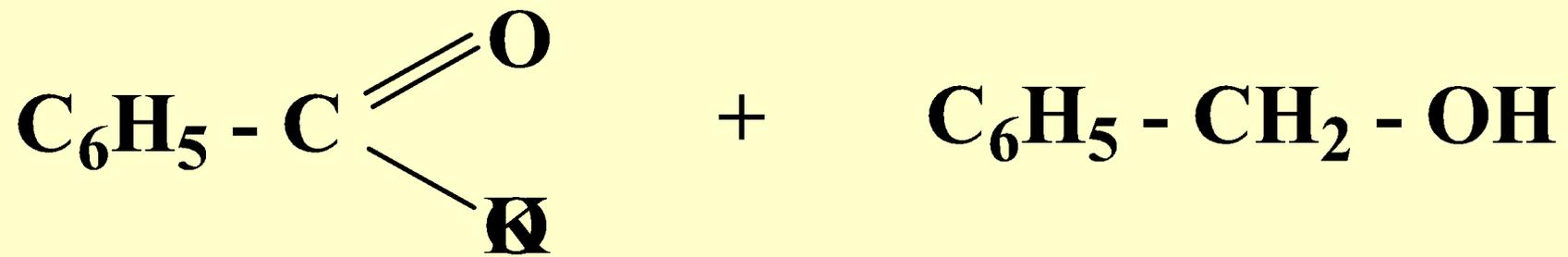
Канницаро-Тищенко (ОВР
реакция диспропорционирования или реакция дисмутации). В результате этой реакции одна молекула альдегида окисляется за счет восстановления другой

Механизм реакции



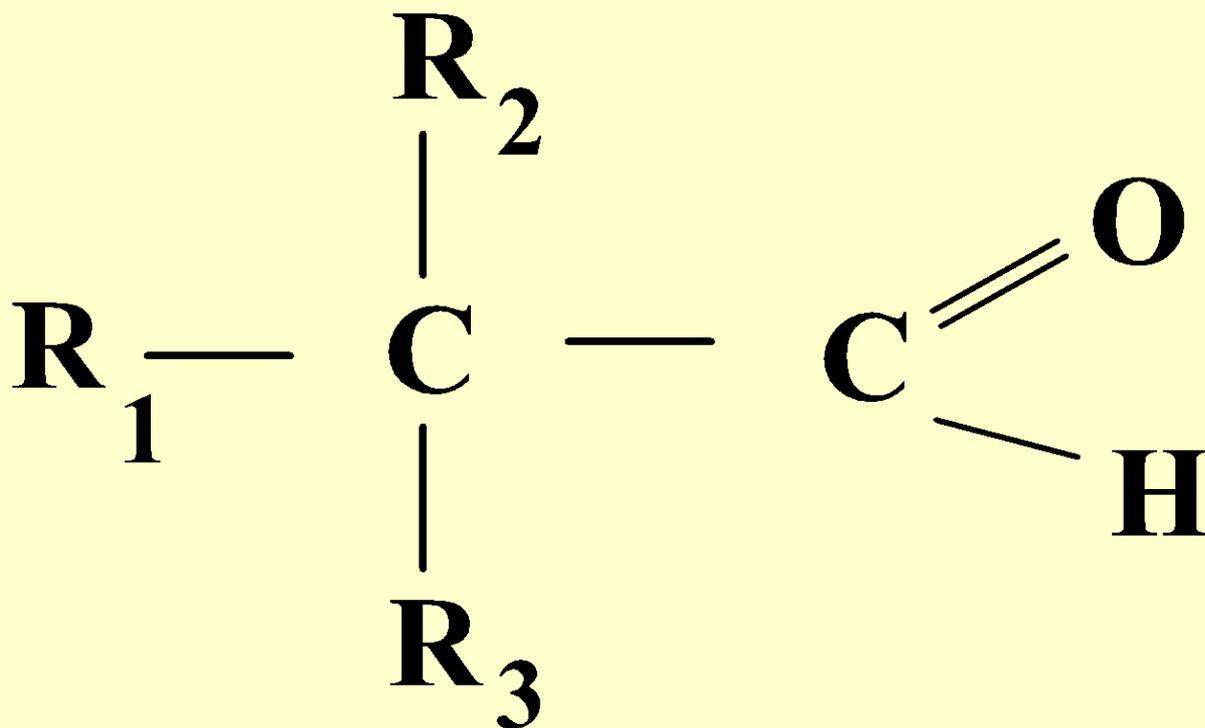
**ГИДРИДНЫЙ
ПЕРЕНОС**





**В реакцию Канниццаро-
Тищенко вступают альдегиды,
не имеющие водородного атома
у α -углеродного атома, т.е.
ароматические альдегиды,
формальдегид и альдегиды,
имеющие в α -положении
четвертичный атом углерода
типа**

Общая формула альдегидов, вступающих в реакцию Канницаро-Тищенко



Спасибо за внимание

