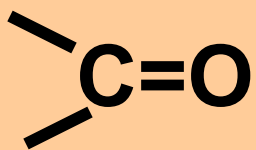


# Кафедра химии

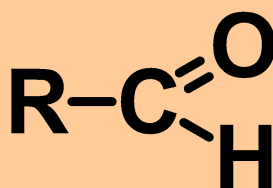


**Тема лекции:  
Оксосоединения, получение,  
свойства, таутомерия. Химические  
свойства**

# ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

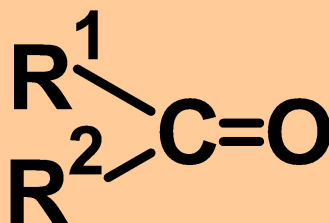


карбонильная  
группа



альдегиды

**-аль**

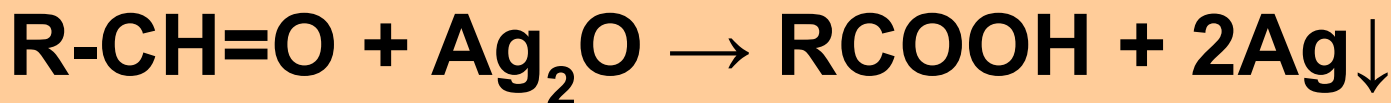


кетоны

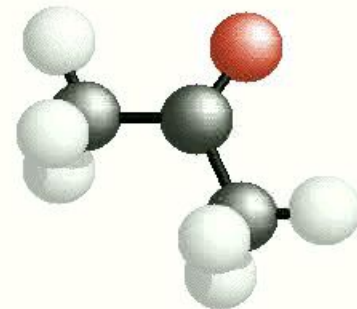
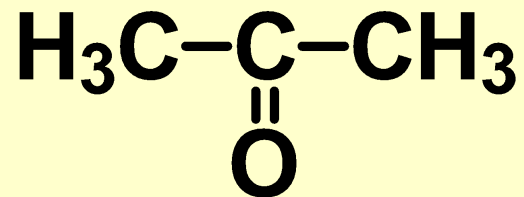
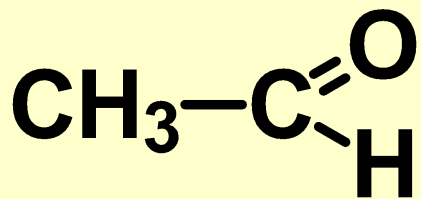
**-он**

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> – алкил, арил, алкенил, гетерил

**Качественная реакция на альдегиды:**

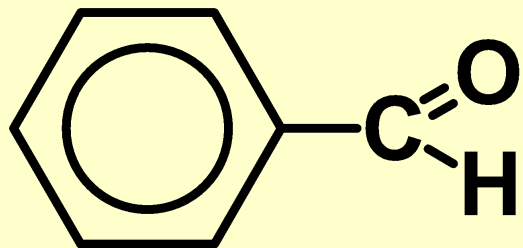


# Номенклатура

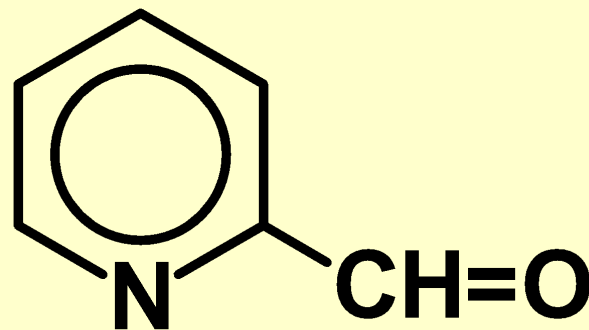


ацетальдегид,  
этаналь,  
уксусный альдегид

РН: диметилкетон,  
МН: пропанон;  
ацетон

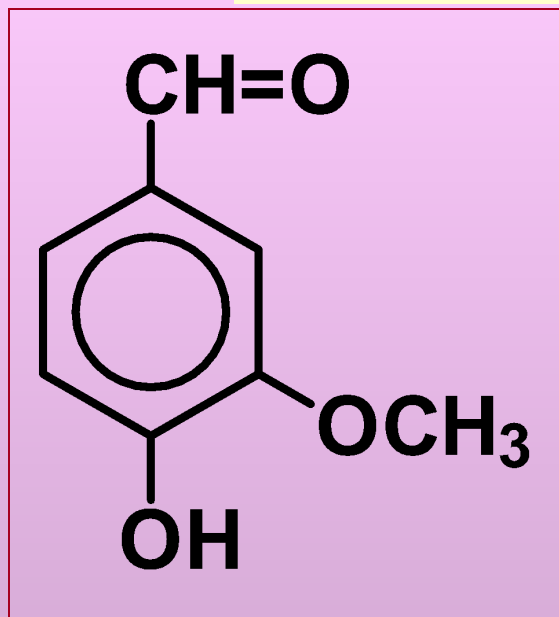


бензальдегид

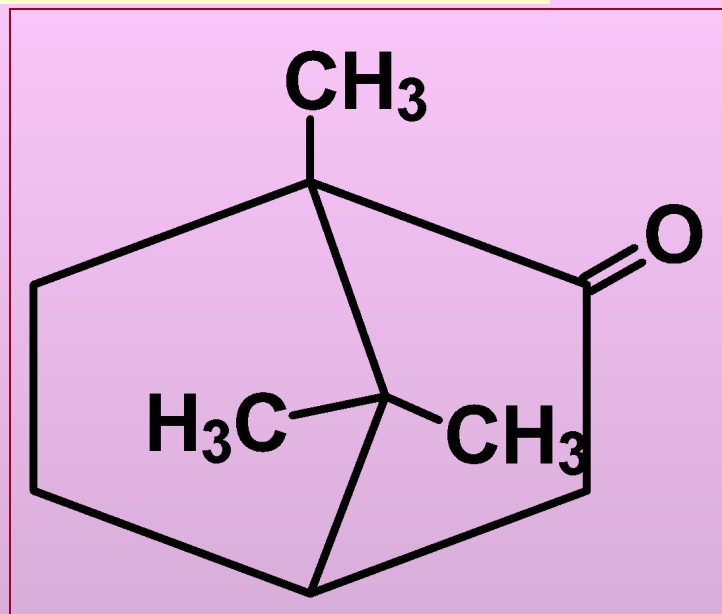


$\alpha$ -пиридинальдегид

# Природные оксосоединения



4-гидрокси-3-метокси-  
бензальдегид (ванилин)

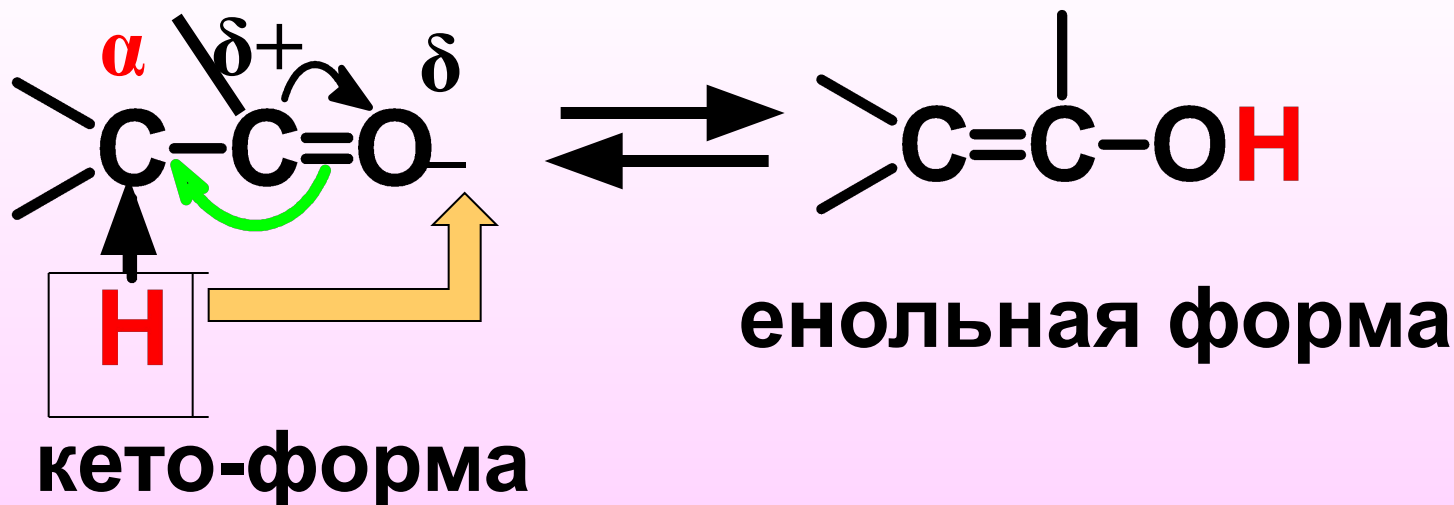


камфора

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

## I. Кето-енольная таутомерия

**Таутомерия** – равновесная динамическая изомерия (сосуществование изомерных форм, находящихся в равновесии и способных переходить друг в друга)

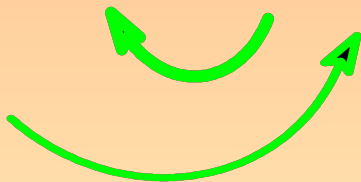
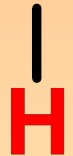
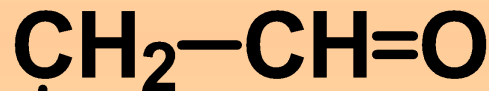


# Примеры:

## 1. Уксусный альдегид

кетон-форма

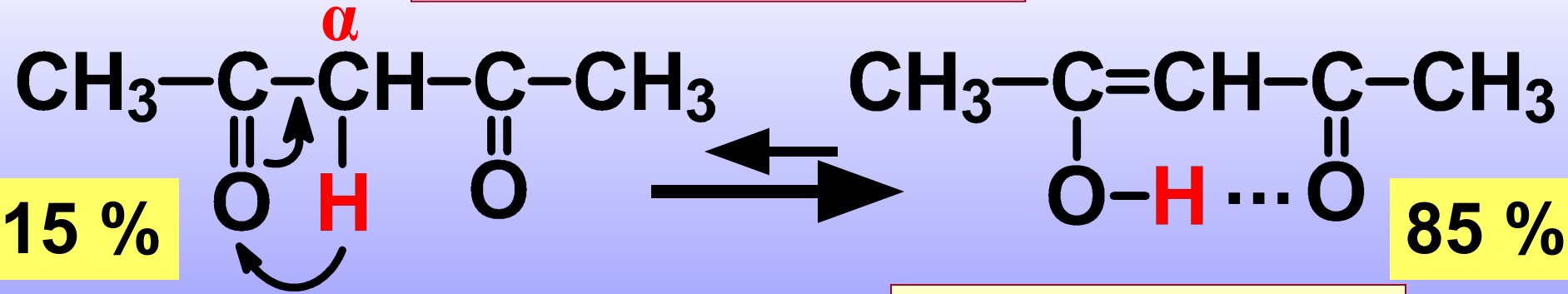
$\alpha$



енольная форма

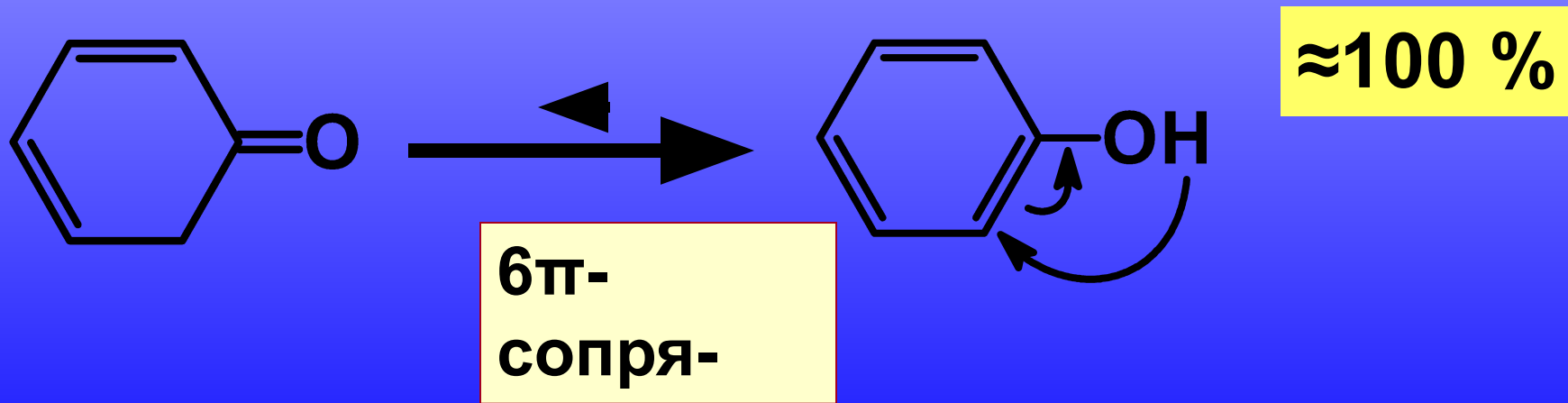


## 2. Ацетилацетон



4π-  
сопряжение,  
Н-связь, цикл

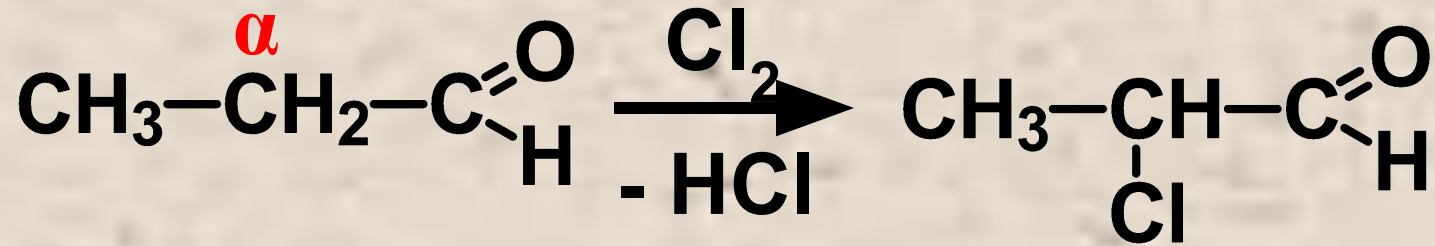
## 3. Фенол



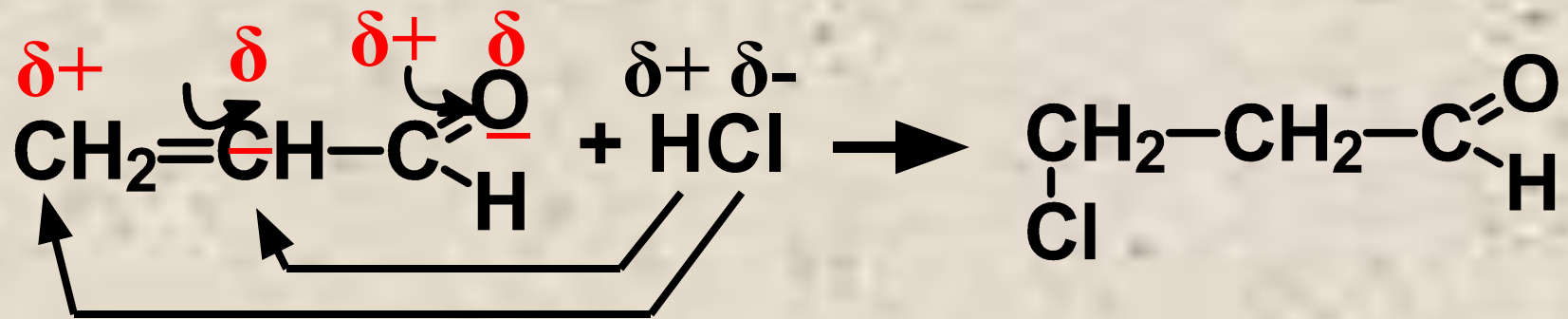
Сверху – вниз (от уксусного альдегида к фенолу) – стабилизация енольной формы

# Влияние карбонильной группы на радикал

1. R = Alk



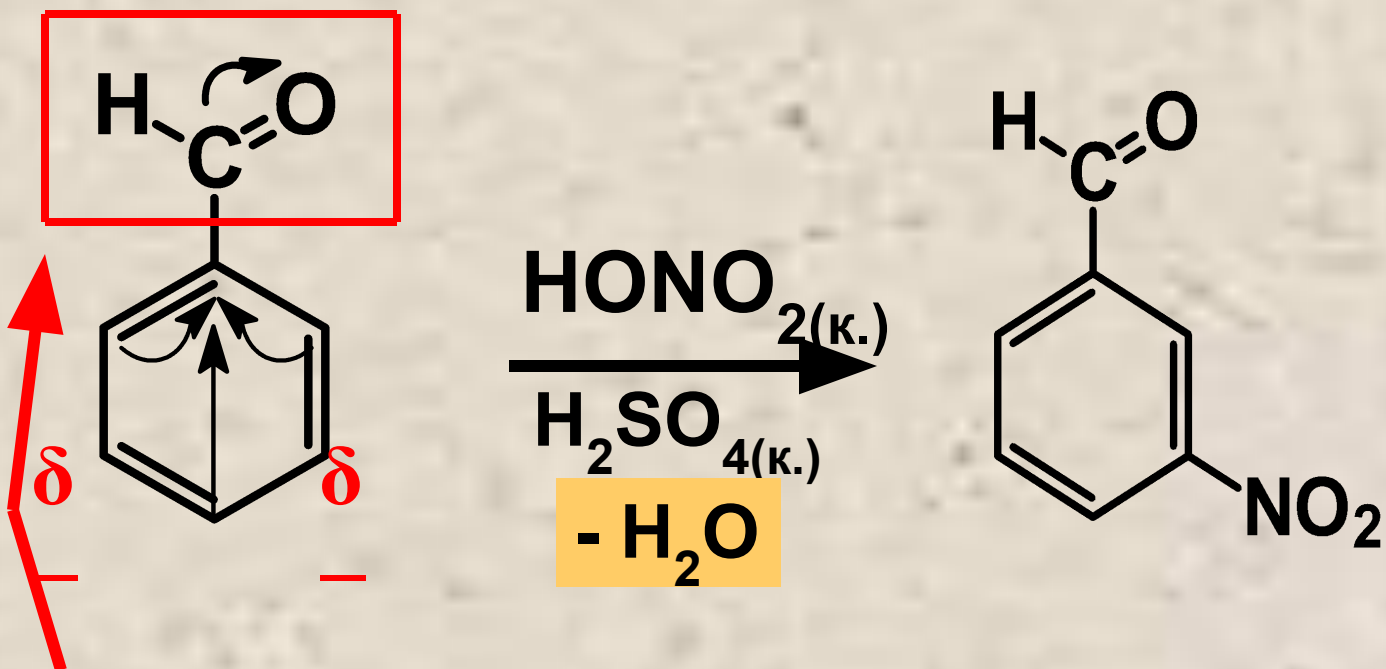
2. R = алкенил



**Присоединение против правила Марковникова!**

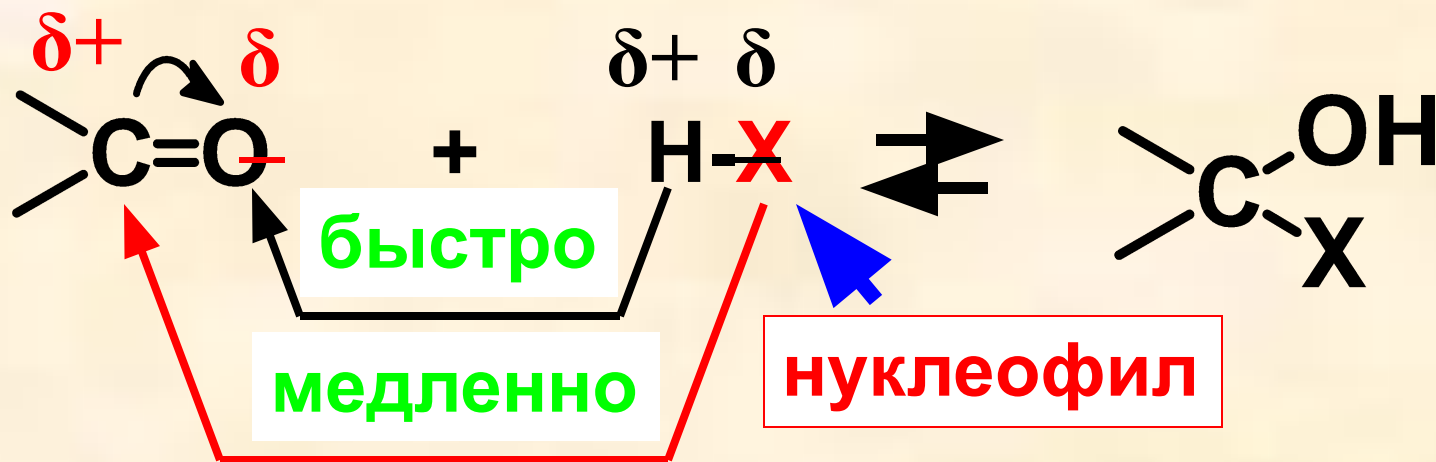


### 3. R = арил



Заместитель II рода,  
акцептор электронов

## II. Реакции нуклеофильного присоединения



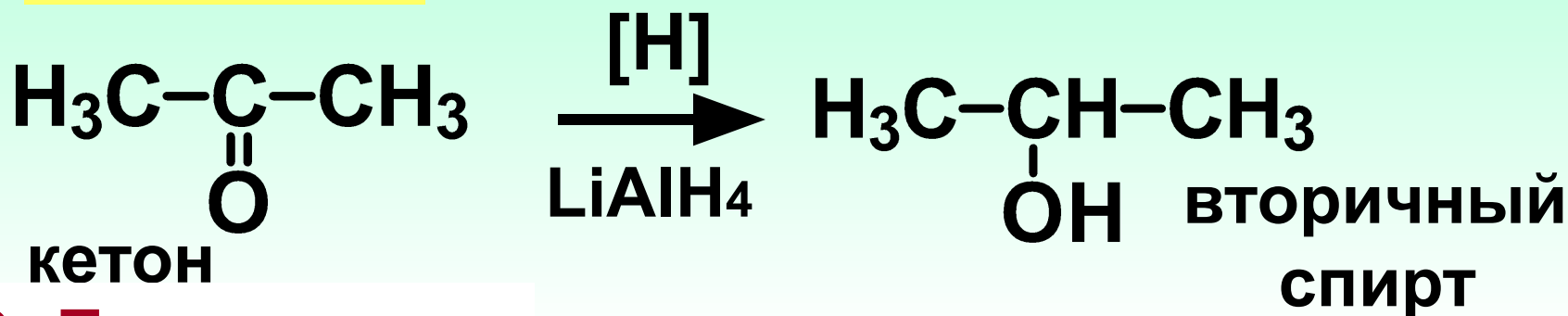
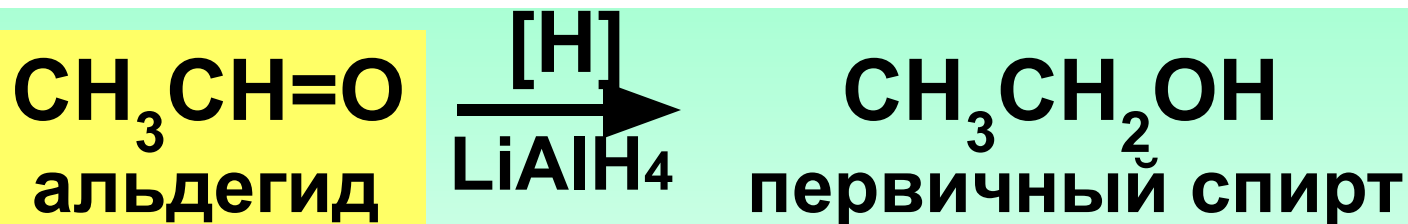
Легкость нуклеофильной атаки:

$$\text{CCl}_3\text{-CH=O} > \text{H}_2\text{C=O} > \text{R-CH=O} > \text{R-C(OR')=O}$$

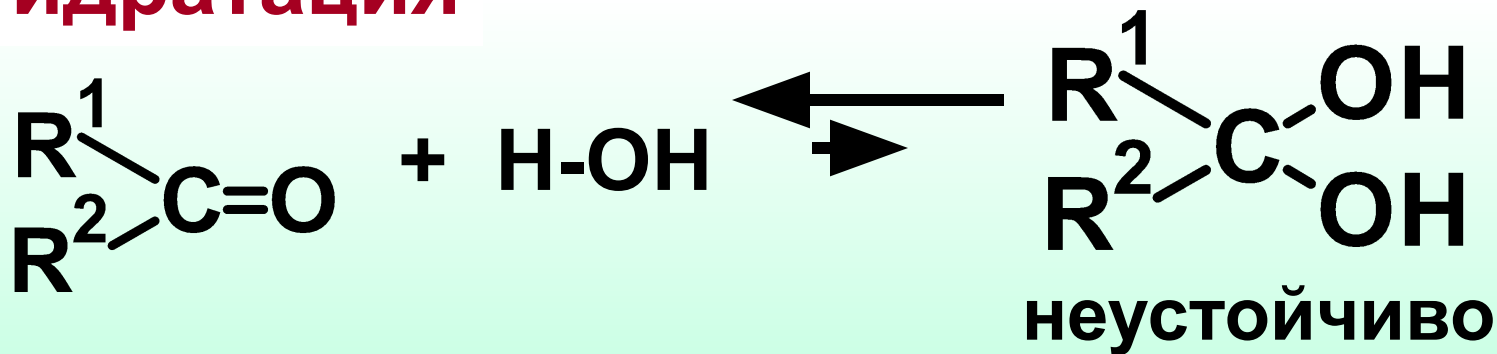
уменьшение  $\delta^+$  на карбонильном  
углероде

увеличение стерических препятствий

# 1. Гидрирование (присоединение гидридов Me)

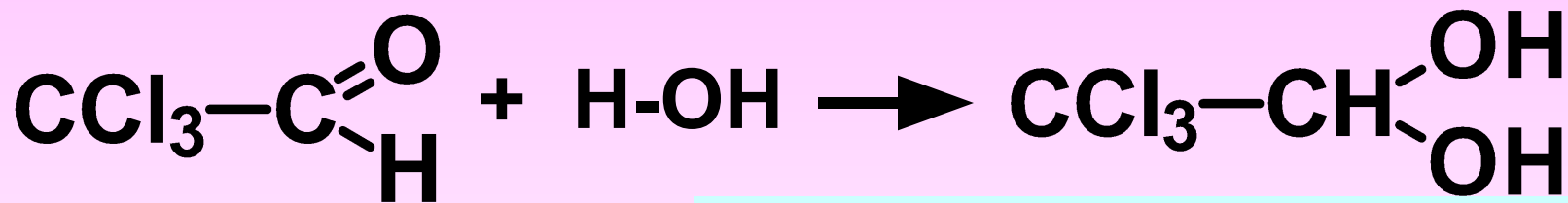


## 2. Гидратация



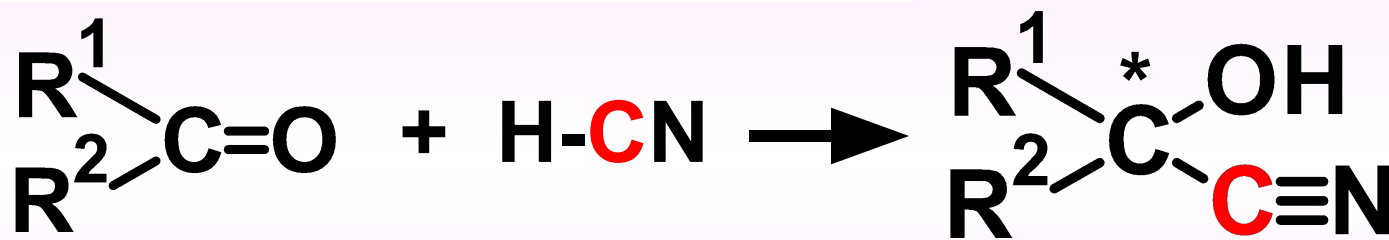
Но!





Хлоральгидрат (снотворное)  
устойчив!

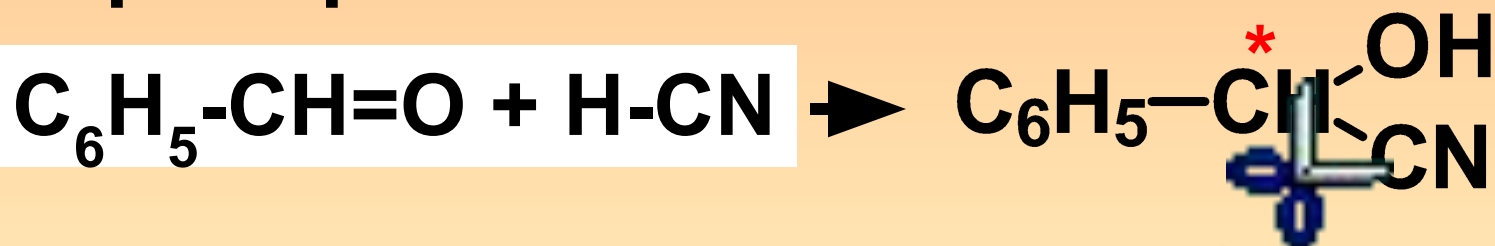
### 3. Присоединение HCN (удлинение цепи!)



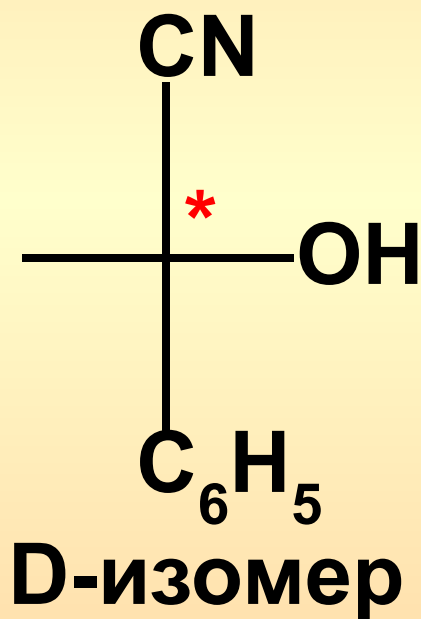
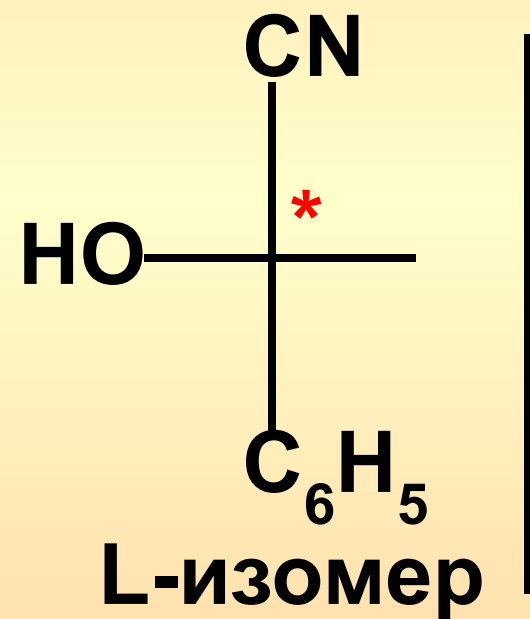
α-оксинитрил  
(циангидрин)

Оксинитрилы оптически активны, если  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$

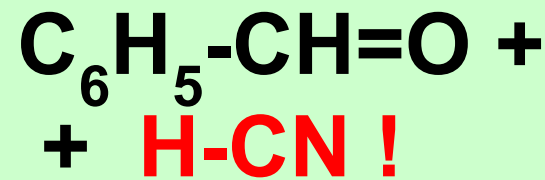
Пример:



оксинитрил бензальдегида  
(в косточках горького миндаля)



фермент

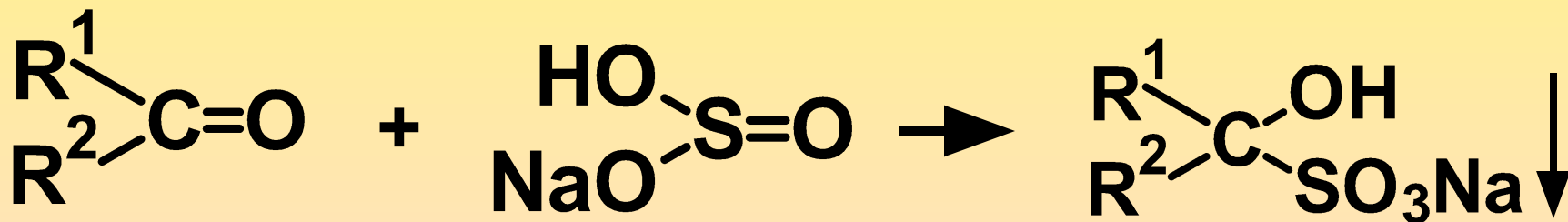


отравление !



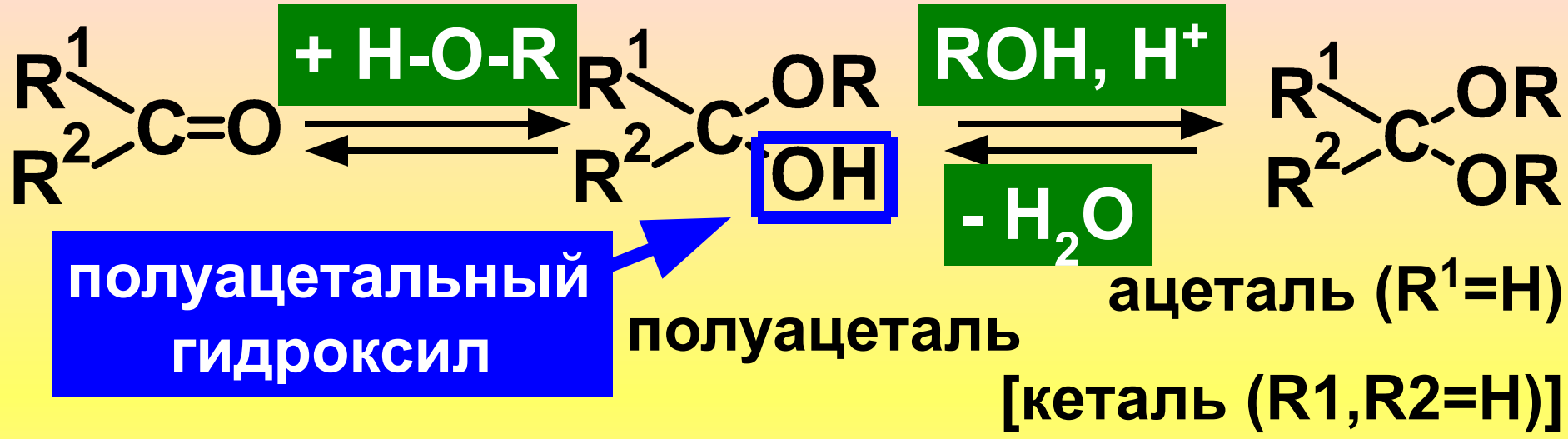
## 4. Присоединение $\text{NaHSO}_3$

(используется для качественной и количественной идентификации оксосоединений, для их очистки и выделения из смесей)

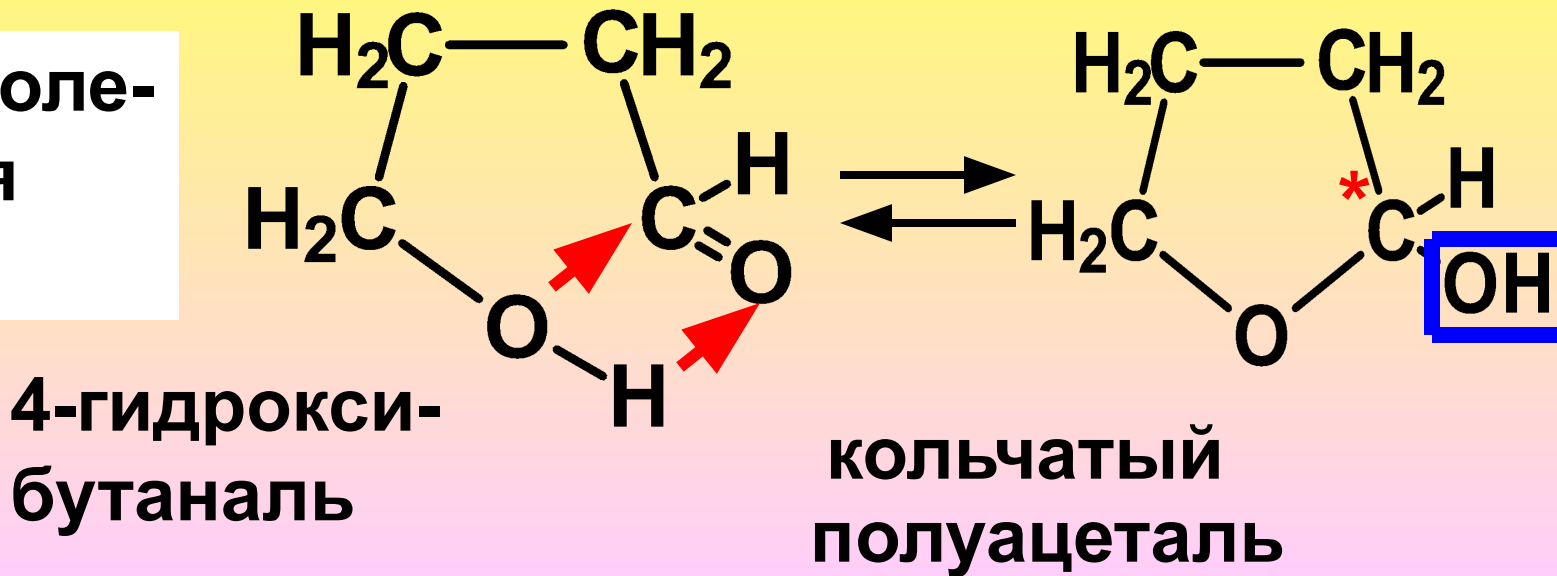


бисульфитное  
производное

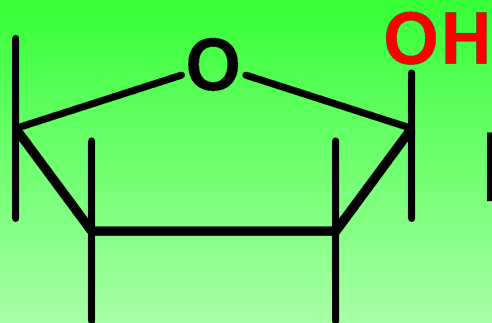
# 5. Присоединение спиртов – образование полуацеталей и ацеталей



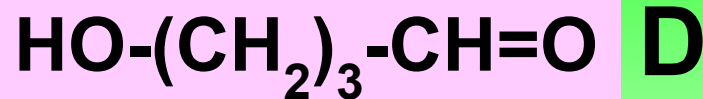
Внутримолекулярная реакция:



# Кольчато-цепная таутомерия

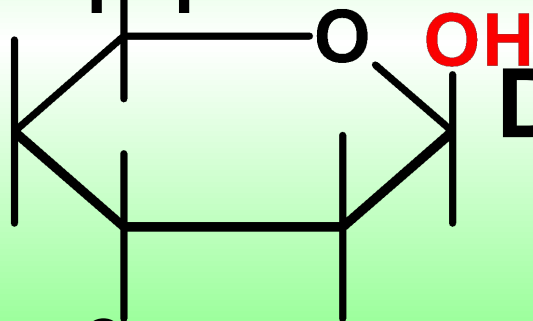


D

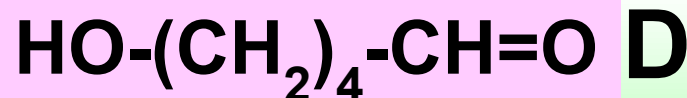


4-гидрокси-  
бутаналь

$\beta$ -  
форма

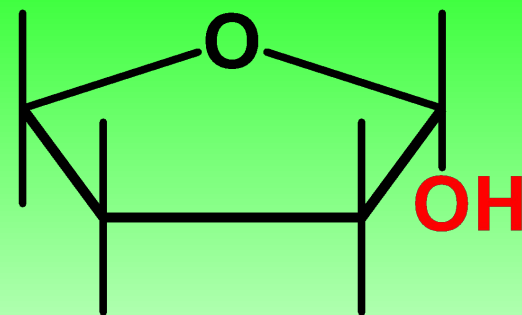


D



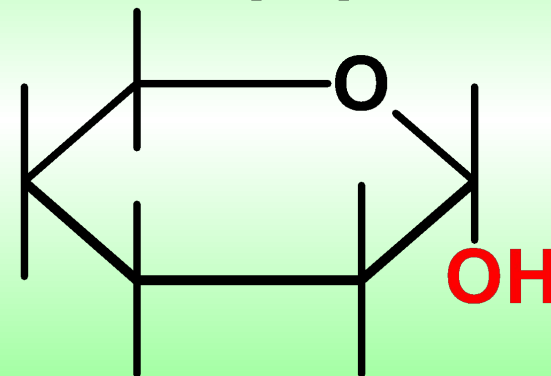
5-гидрокси-  
пентаналь

$\beta$ -  
форма



OH

$\alpha$ -форма



OH

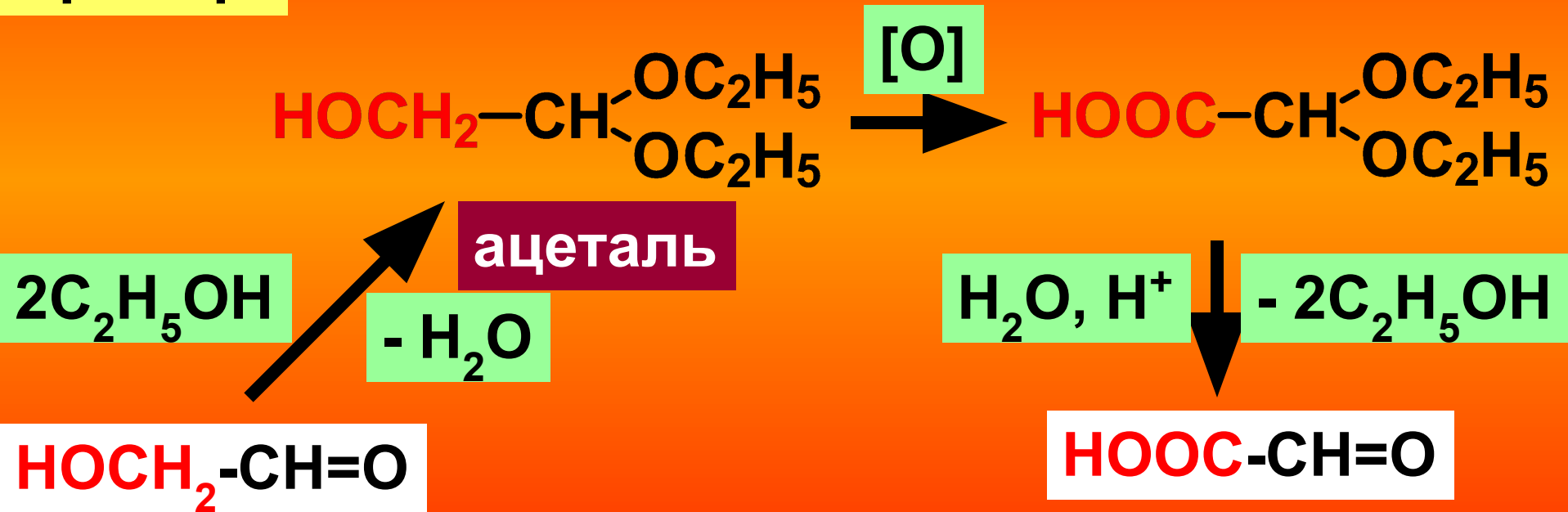
$\alpha$ -форма



# Значение реакции «ацетализации»

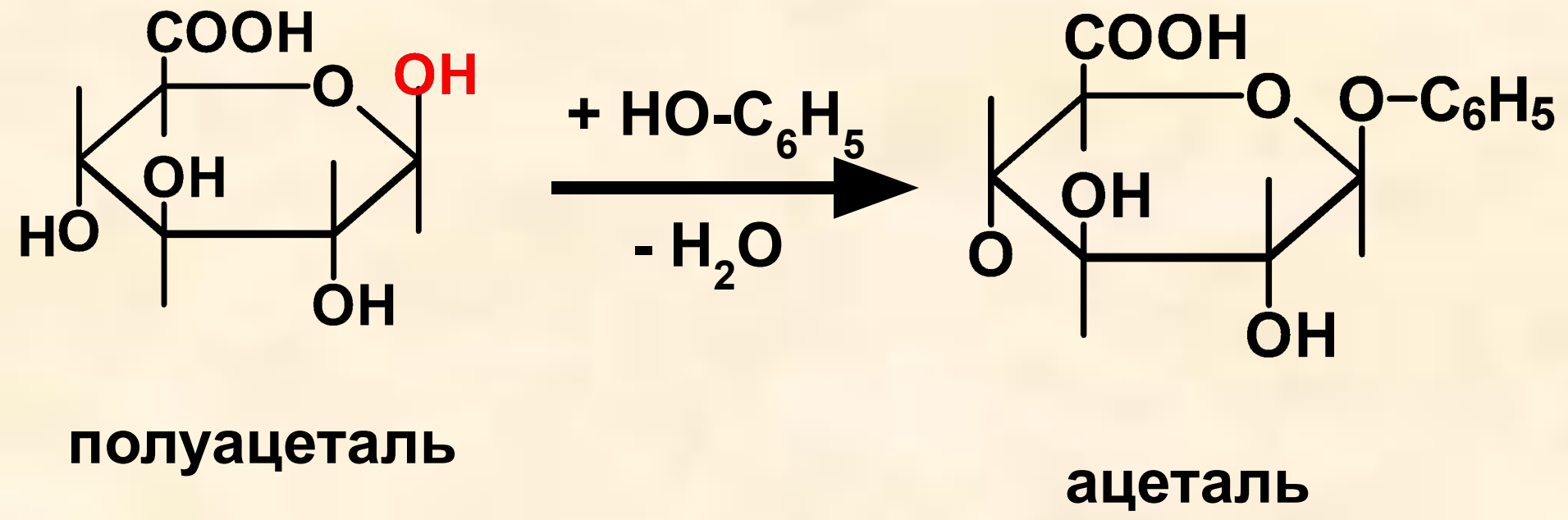
1. Используется для «защиты» реакционноспособной альдегидной группы на время протекания реакций с другими фрагментами молекул

Пример:

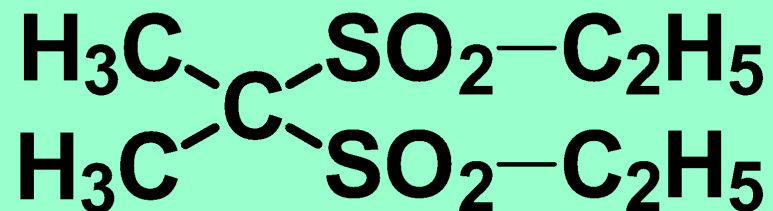
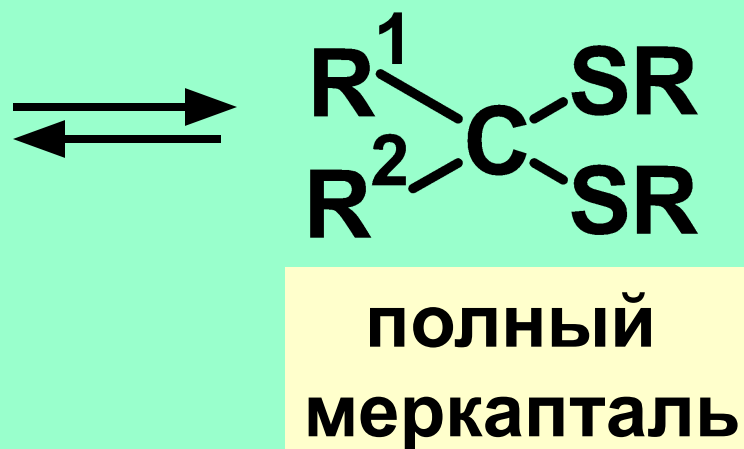
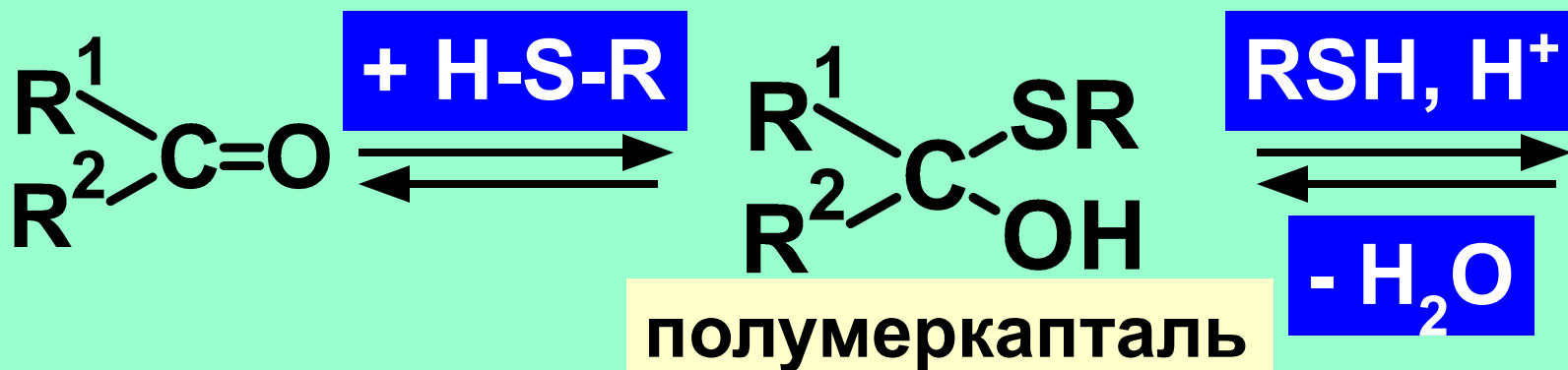


## 2. Выведение из организма чужеродных соединений происходит в виде ацеталей

**Пример:** глюкуроновая кислота (в печени) образует ацетали со многими гидроксилсодержащими веществами, образующимися в организме из лекарств, при трансформации аминокислот и т.д.



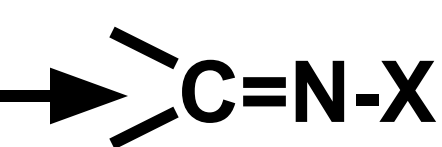
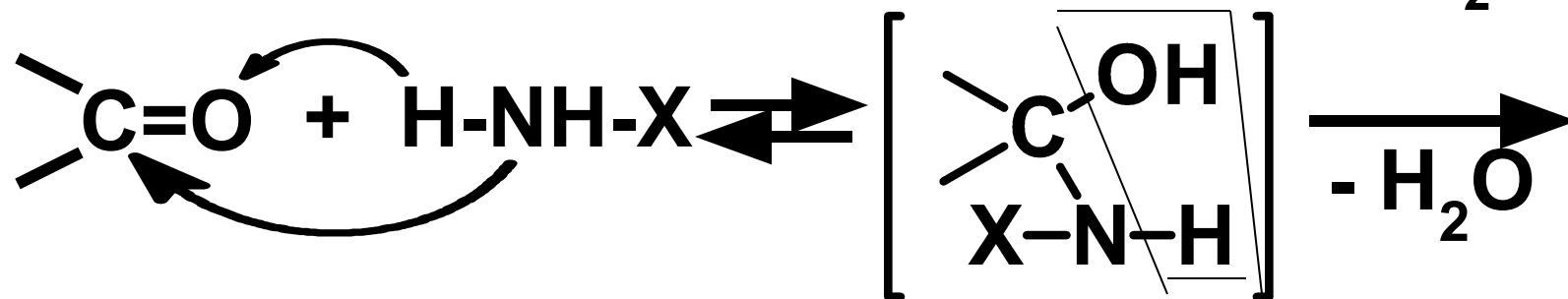
## 6. Присоединение меркаптанов



сульфонал  
(снотворное)

### III. Реакции замещения карбонильного кислорода различными азотсодержащими группировками

Это реакции **присоединения – отщепления** (присоединяется нуклеофильный реагент по карбонильной группе, а отщепляется  $\text{H}_2\text{O}$ )

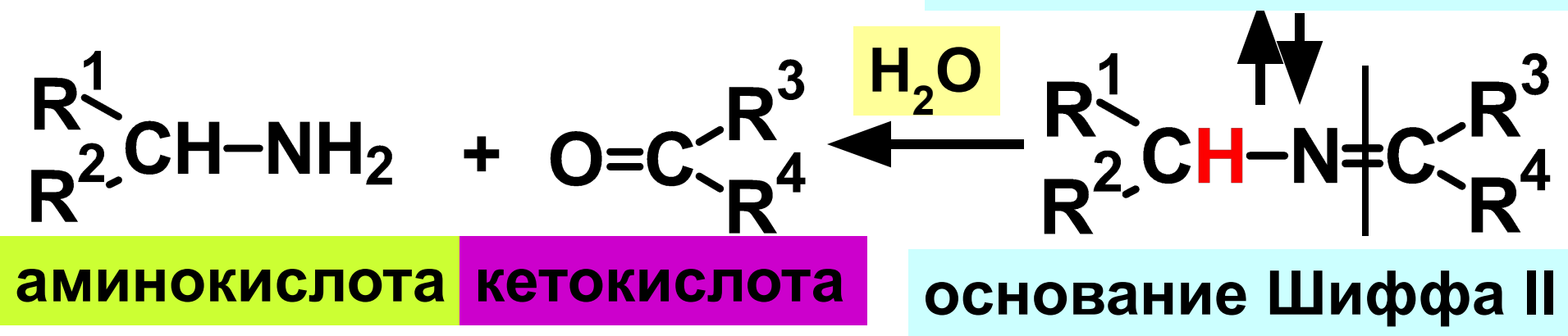
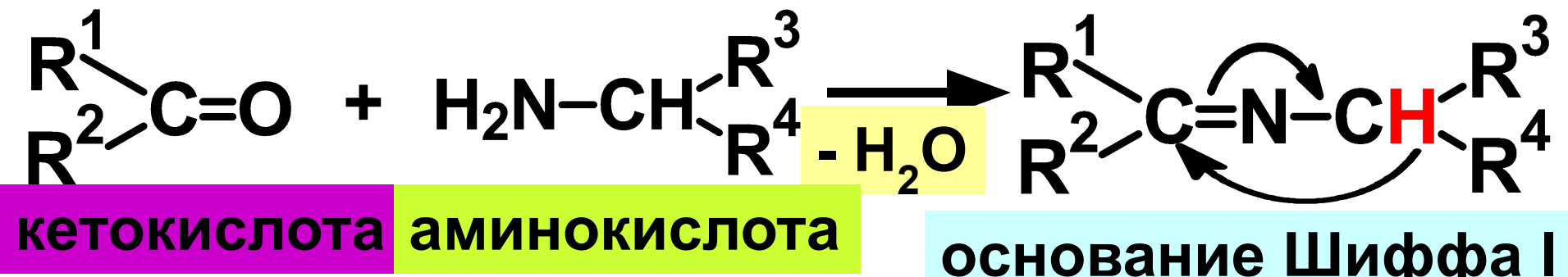


- а)  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{R}$  имины (основания Шиффа),
- б)  $\text{X}=\text{OH}$  оксимы,
- в)  $\text{X}=\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$  гидразоны

# 1. Образование иминов

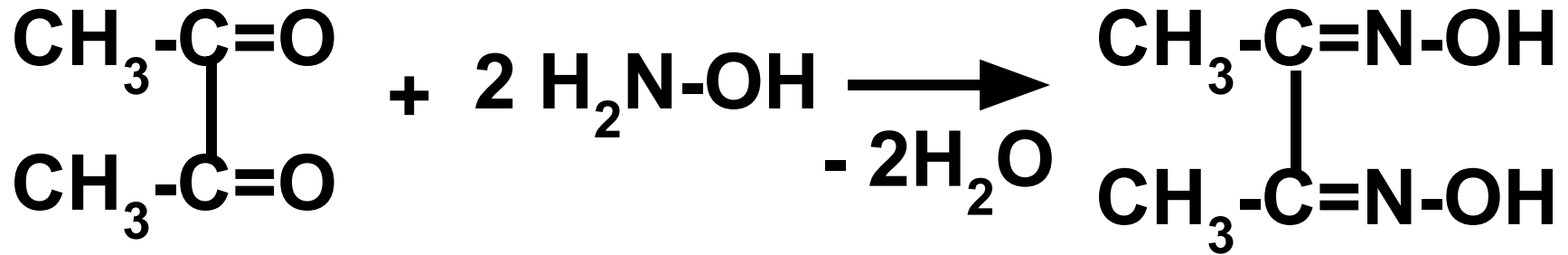
(взаимодействие с  $\text{NH}_3$ , аминами, аминокислотами)

В организме – трансаминирование



## 2. Образование оксимов

(взаимодействие с гидроксиламином)



бутандион-2,3,  
диметилглиоксаль

диметилглиоксим  
(реактив Чугаева)

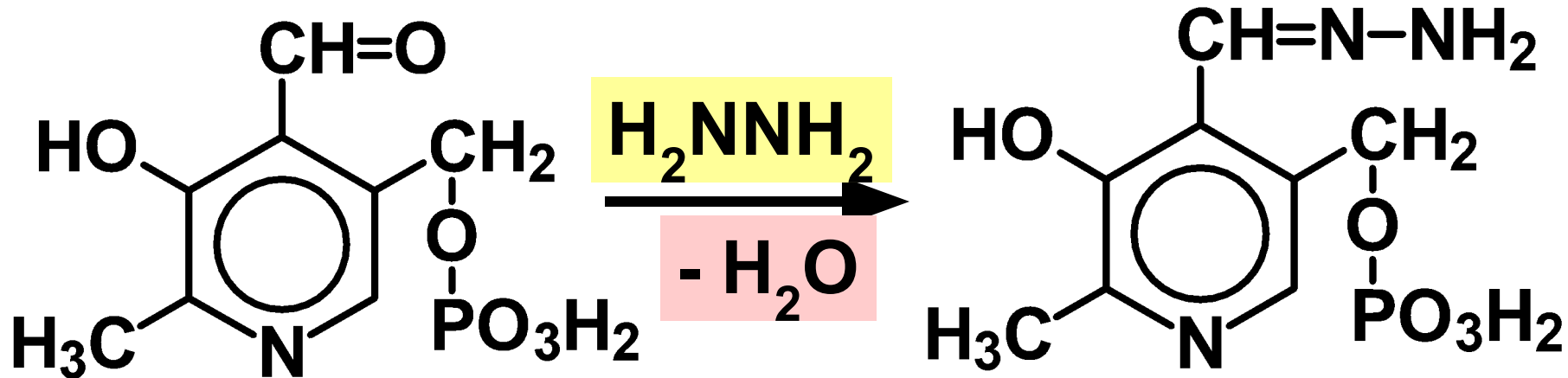
Оксимы используются  
как антитоты при пора-  
жении ФОВ!

качественное  
обнаружение иона  $\text{Ni}^{2+}$

### 3. Образование гидразонов

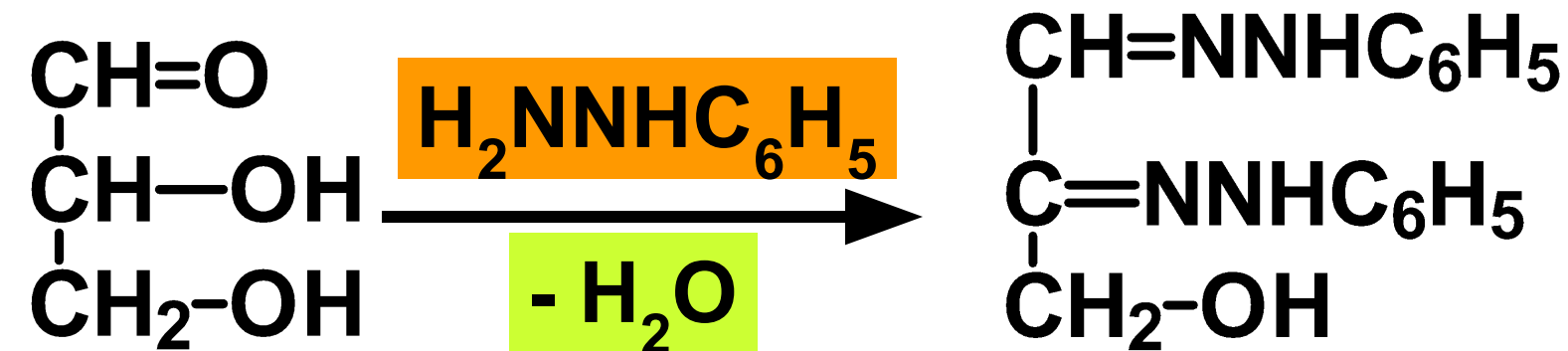
(взаимодействие с гидразинами)

a)



**Пиридоксальфосфат** (участвует в превращении глутаминовой кислоты в  $\gamma$ -аминомасляную, тормозящую проведение нервного импульса, поэтому попадание  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  и его простейших производных в организм приводит к нервным расстройствам)

б)



озазон глицеринового  
альдегида

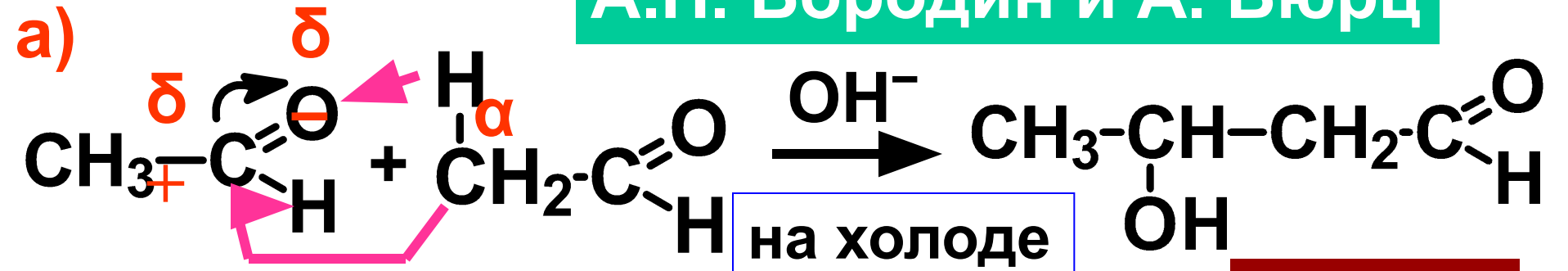
Идентификация карбонильных соединений



# IV. Реакции конденсации оксосоединений

## 1. Альдольная (а) и кротоновая (б) конденсации [образование новых С-С связей]

А.П. Бородин и А. Вюрц



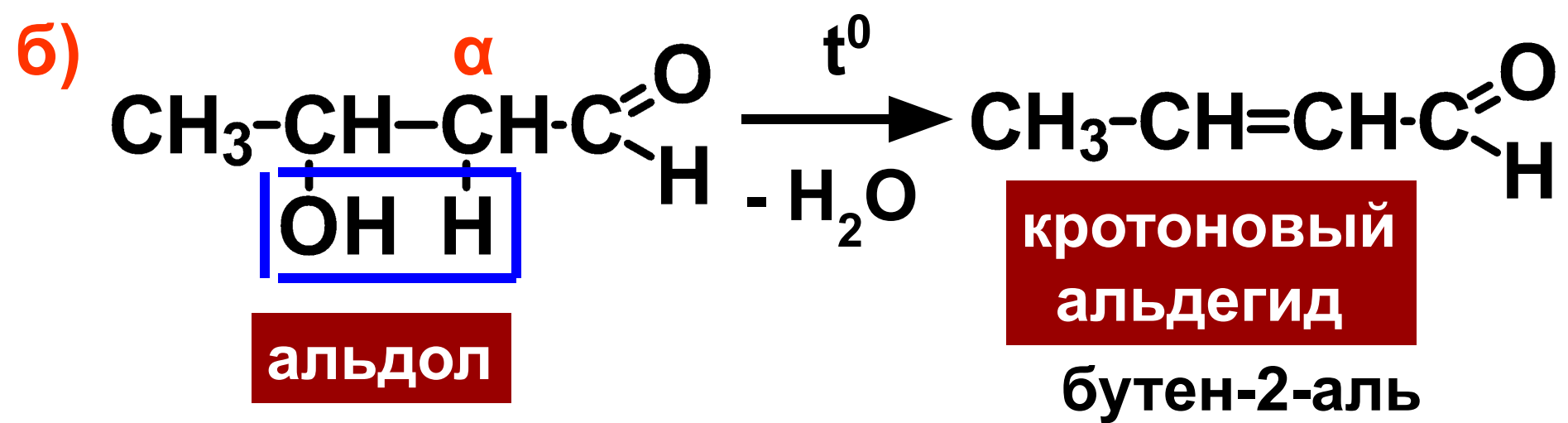
карбонильная  
компонента

метиленовая  
компонента

**альдол**

3-гидроксибутаналь

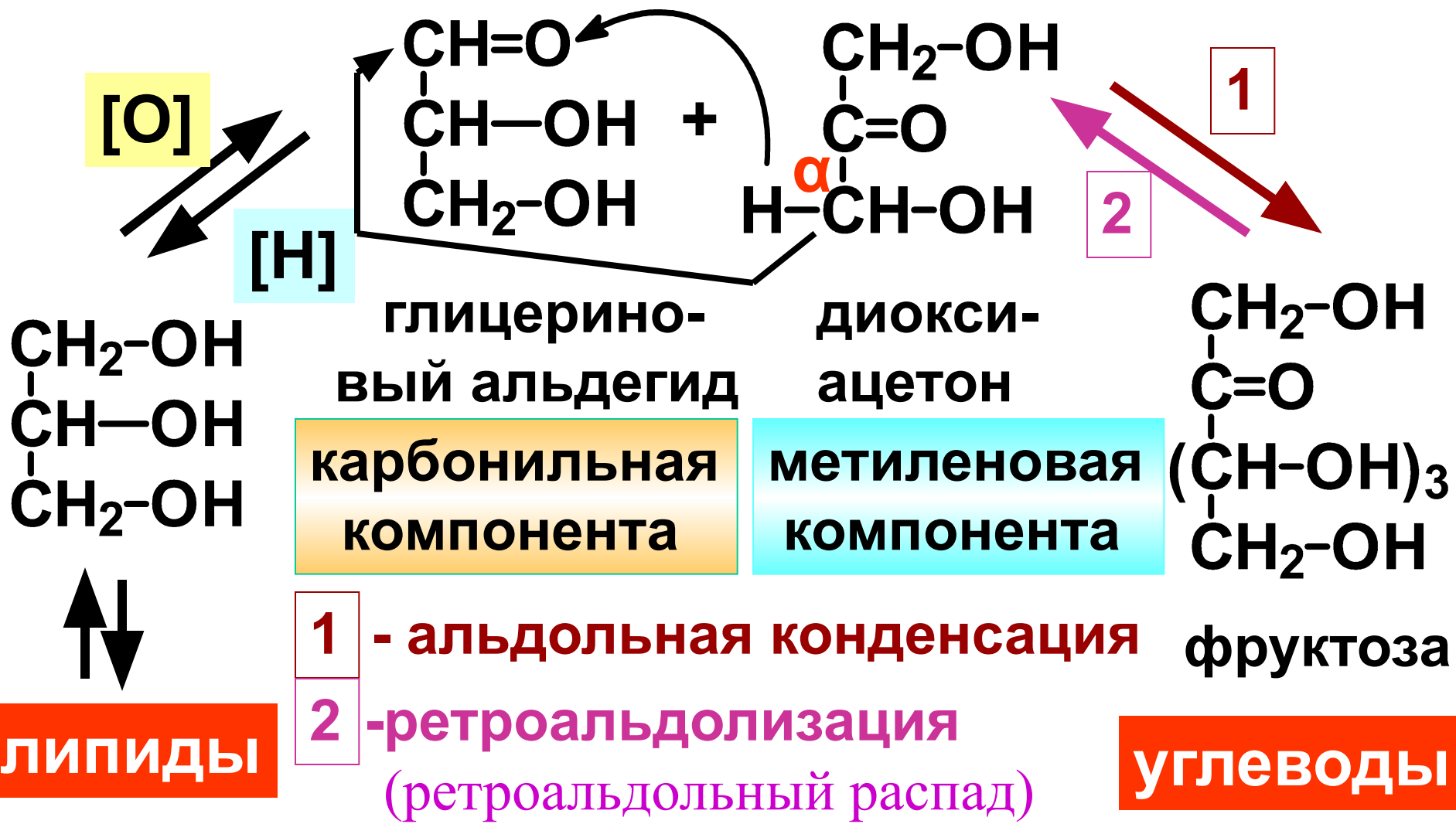
Оксосоединения, не содержащие  $\alpha$ -водородов, не вступают в реакцию альдольной конденсации!



Альдольная конденсация в природе

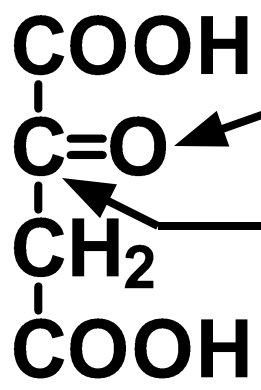
### Пример 1.

Взаимопревращения в организме липидов и углеводов (в основе: альдольная конденсация глицеринового альдегида и диоксиацетона)

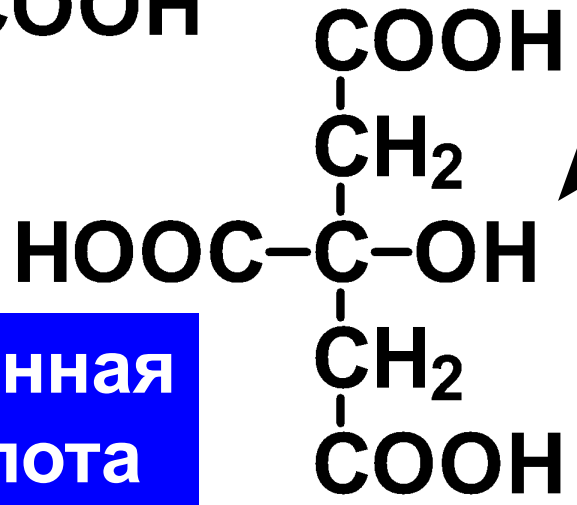
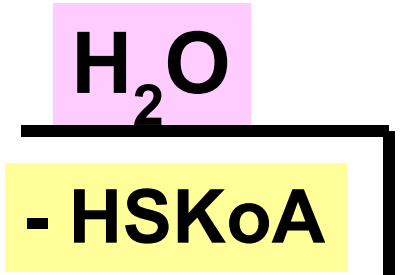
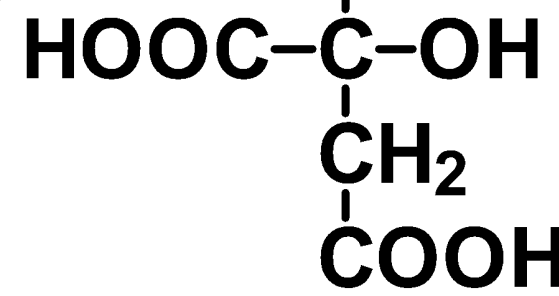
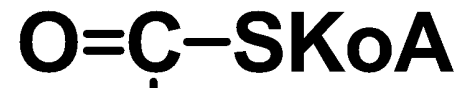
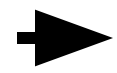
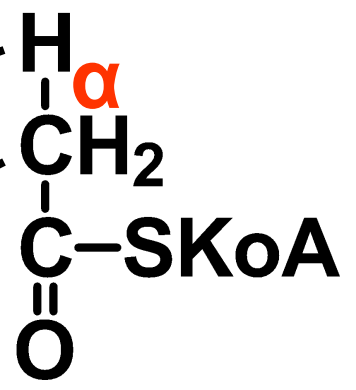


**Пример 2.**

**Образование лимонной кислоты в цикле трикарбоновых кислот**



+



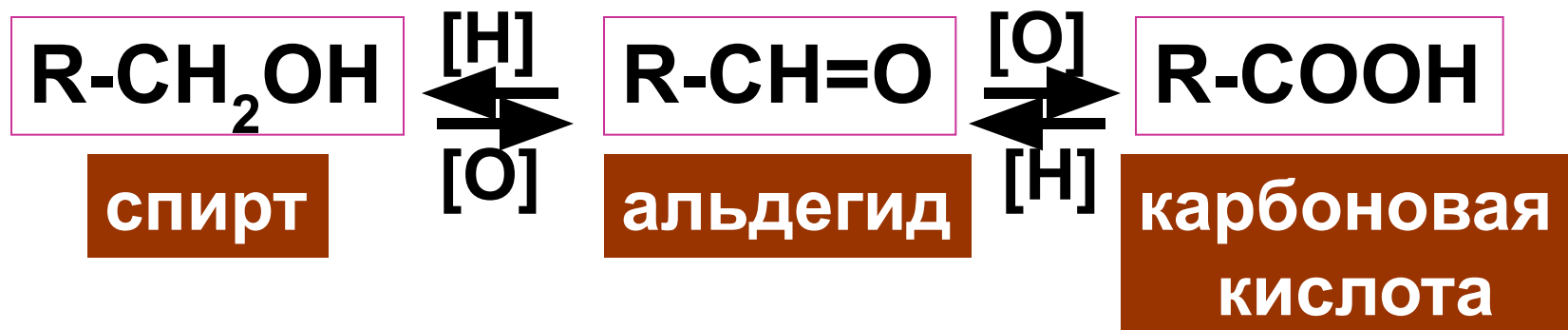
**щавелево-уксусная кислота**

**ацетилкофермент А**

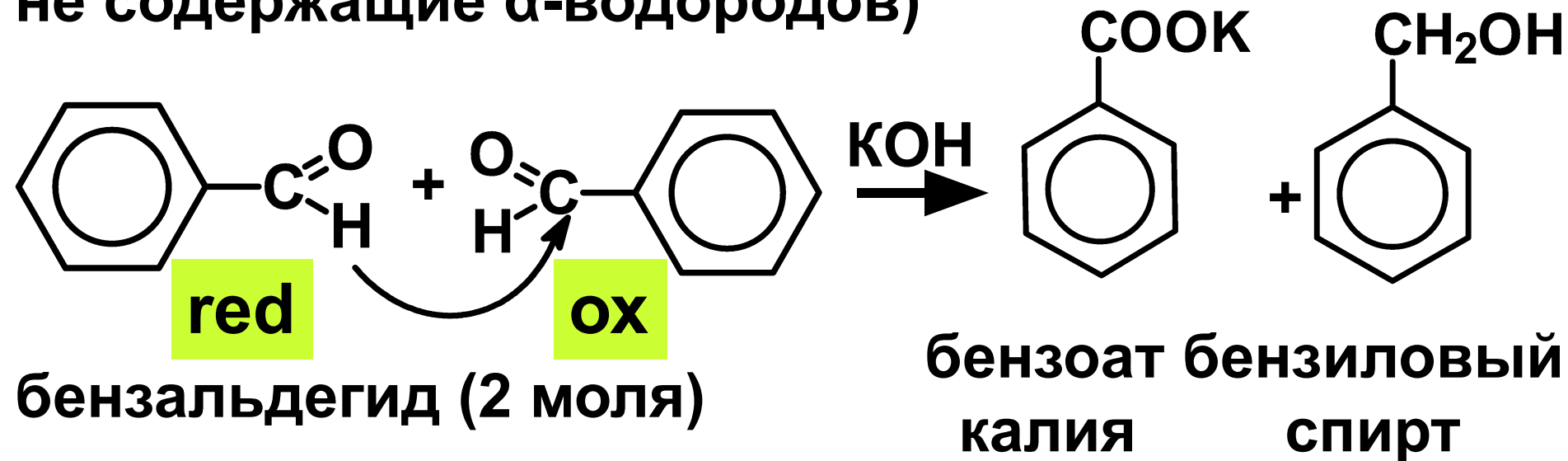
**лимонная кислота**



## 2. Реакция Канниццаро (1853 г.) - Тищенко (1906 г.) [реакция диспропорционирования]

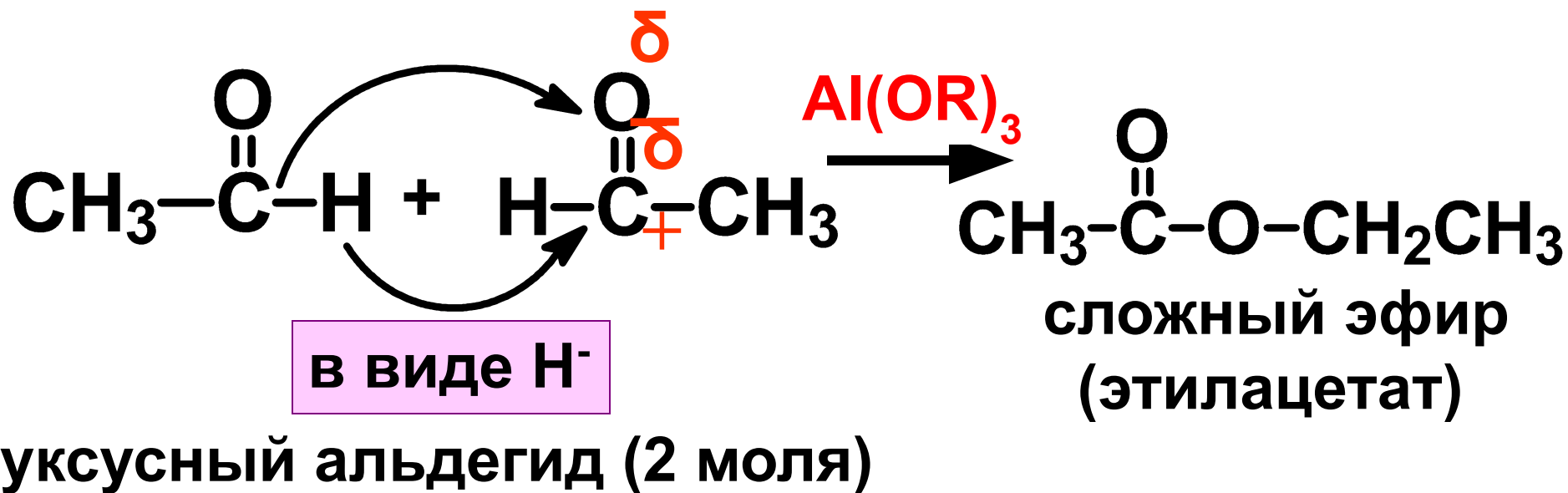


*а) Реакция Канниццаро* (вступают альдегиды, не содержащие  $\alpha$ -водородов)



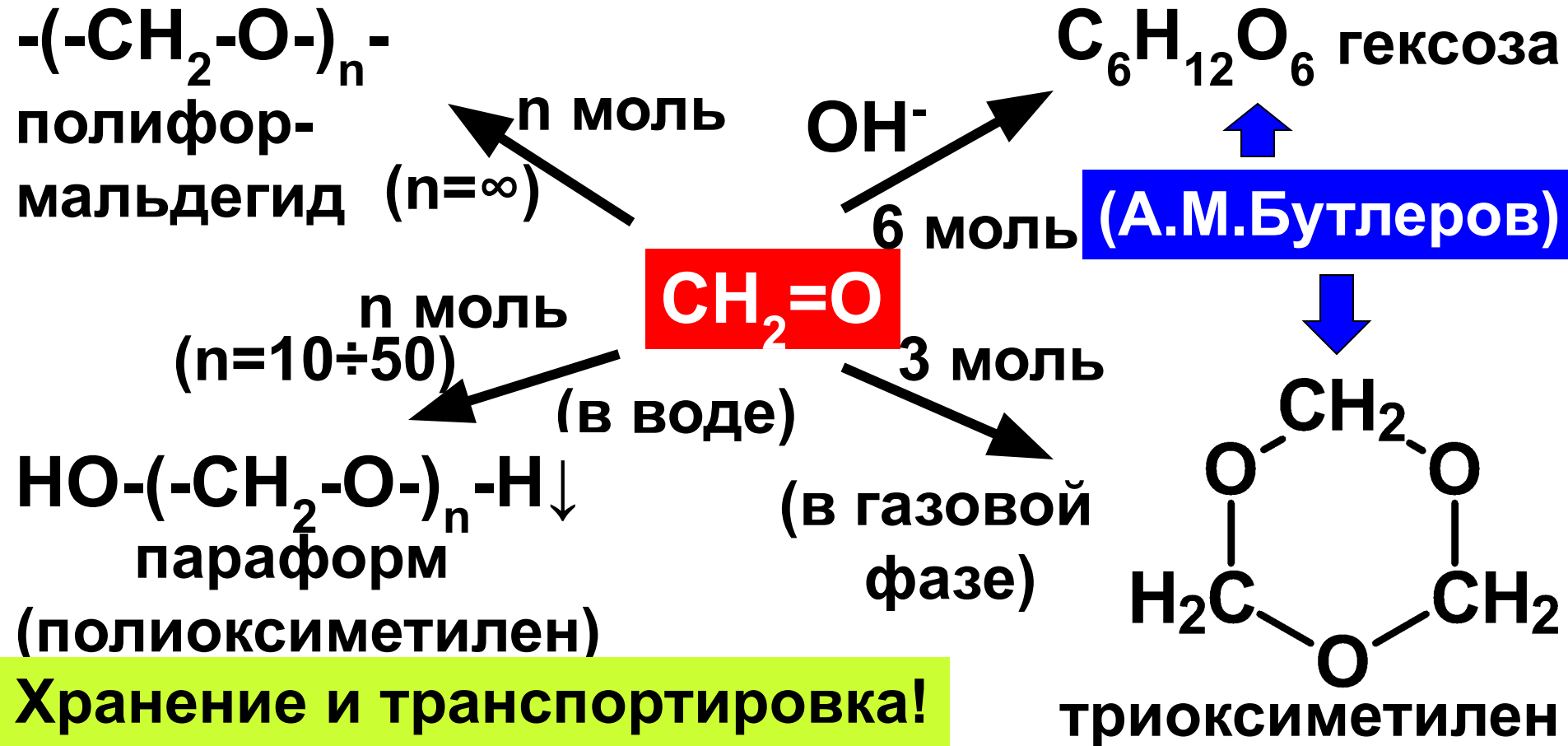
## б) Сложно-эфирная конденсация Тищенко

Тищенко нашел катализатор –  $\text{Al(OR)}_3$  (алкоголяты алюминия), с помощью которого распространил реакцию Канниццаро на альдегиды, содержащие  $\alpha$ -водороды



# V. Реакции полимеризации оксосоединений

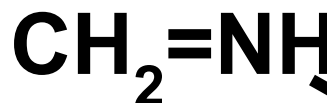
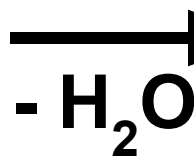
## а) полимеры на основе формальдегида



б) уротропин

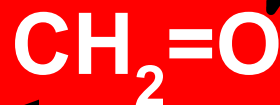
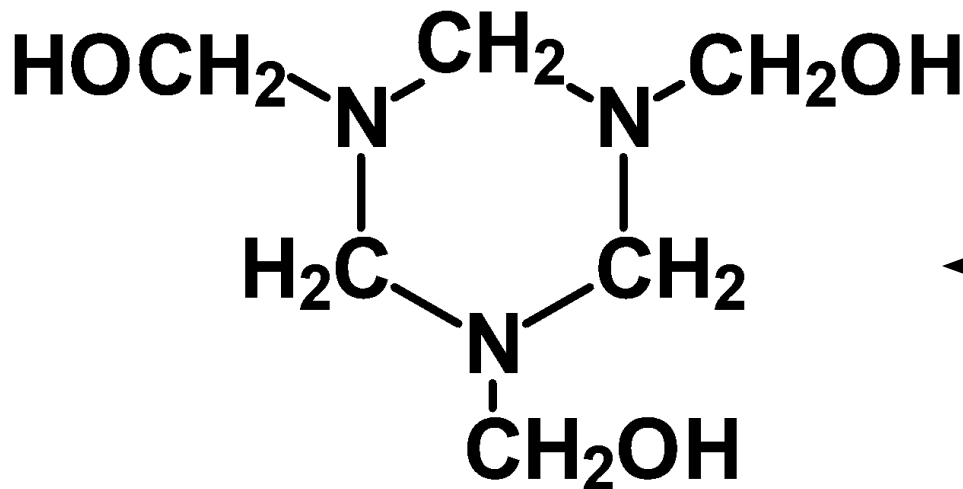
(А.М.Бутлеров)

имин формаль-

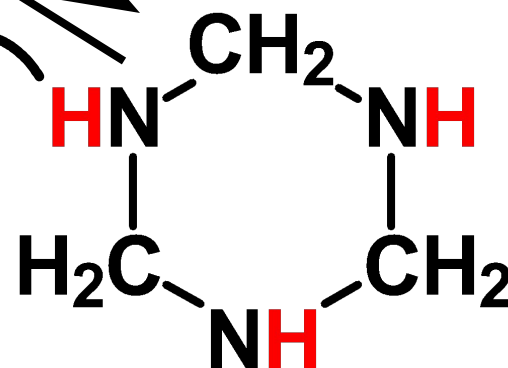


дегида

3 моль



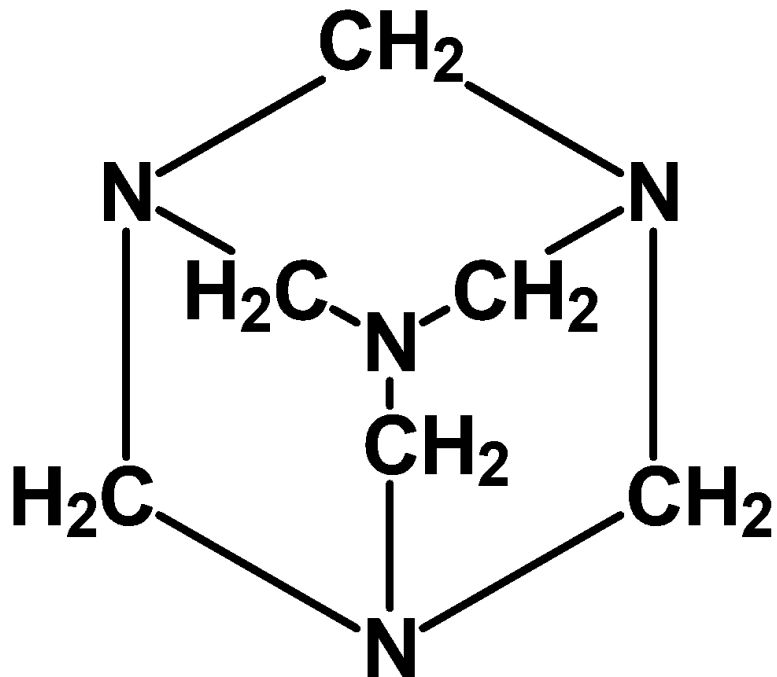
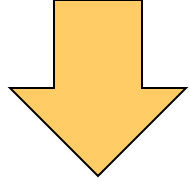
3 моль



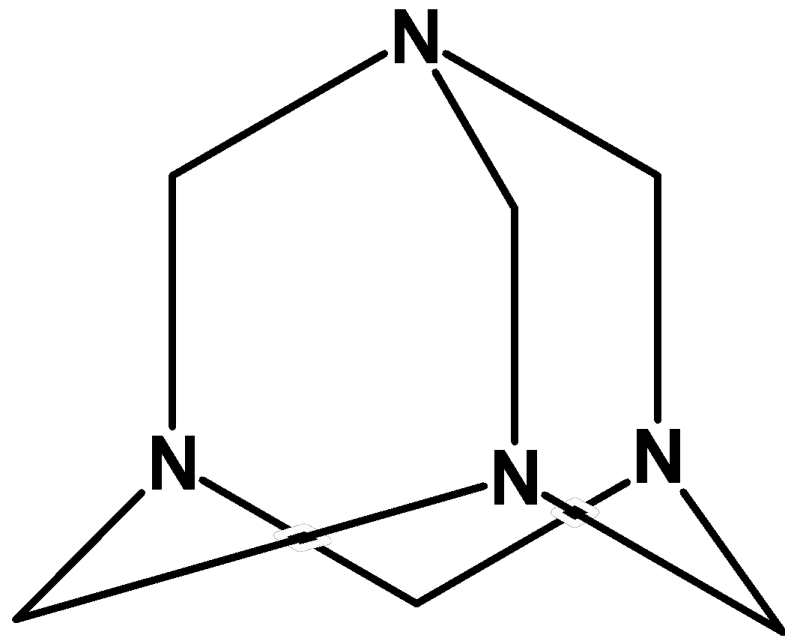
уротропин

Дезинфицирующее средство при воспалении мочевых путей





**уротропин**  
**(гексаметилентетрамин)**

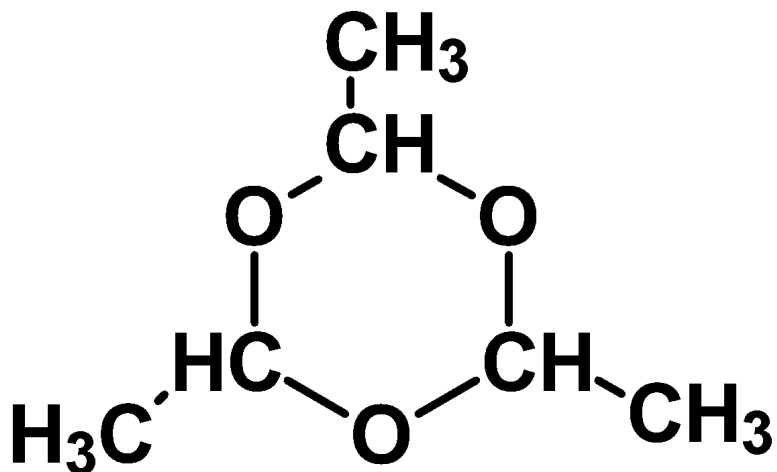


**тетраазаадамантан**

## в) полимеры на основе ацетальдегида

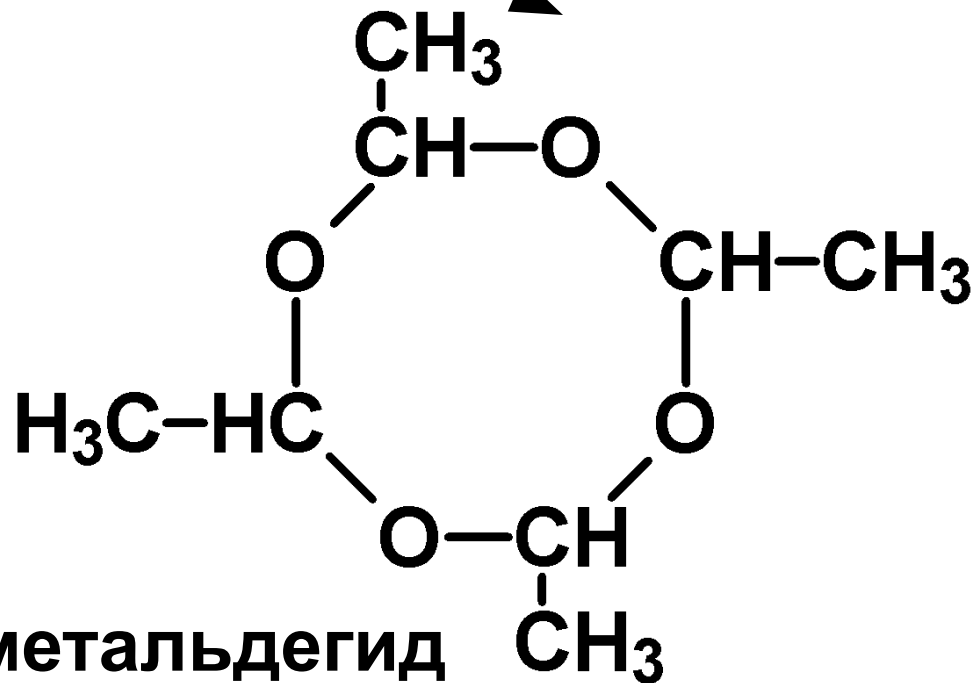


3 моль



паральдегид  
(снотворное)

4 моль  
 $\text{H}^+, < 0^\circ\text{C}$



метальдегид  
(«сухой спирт»)