

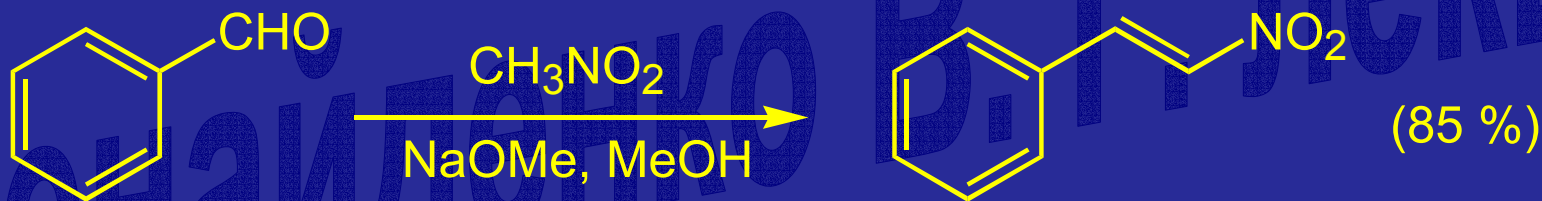
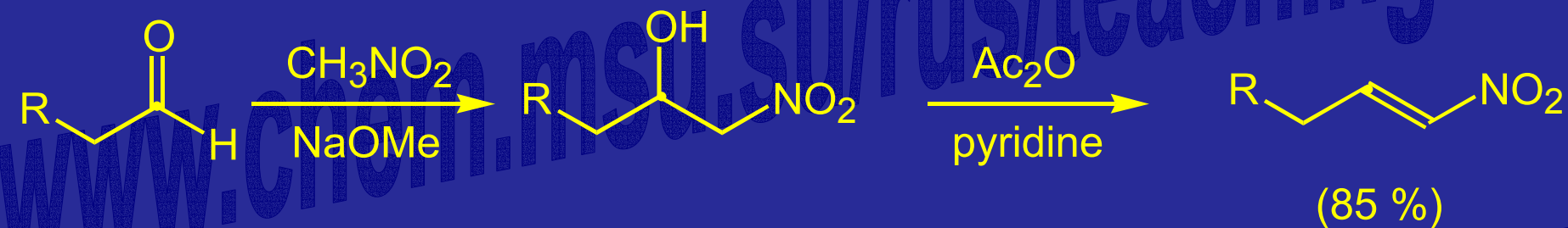
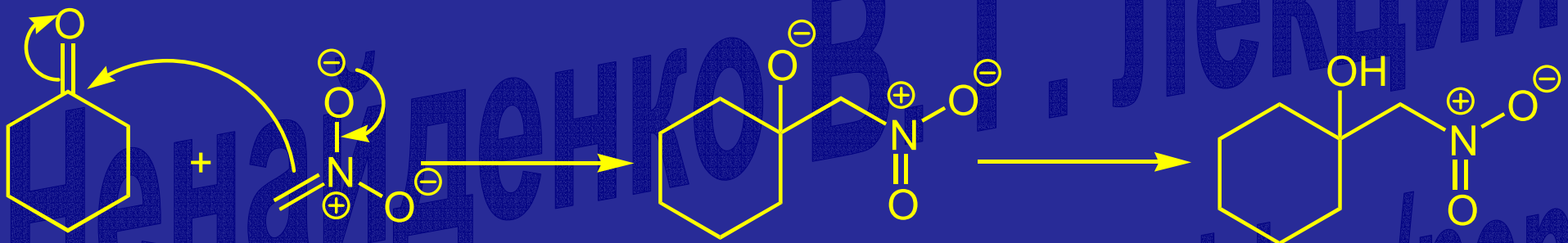
Лекция 27

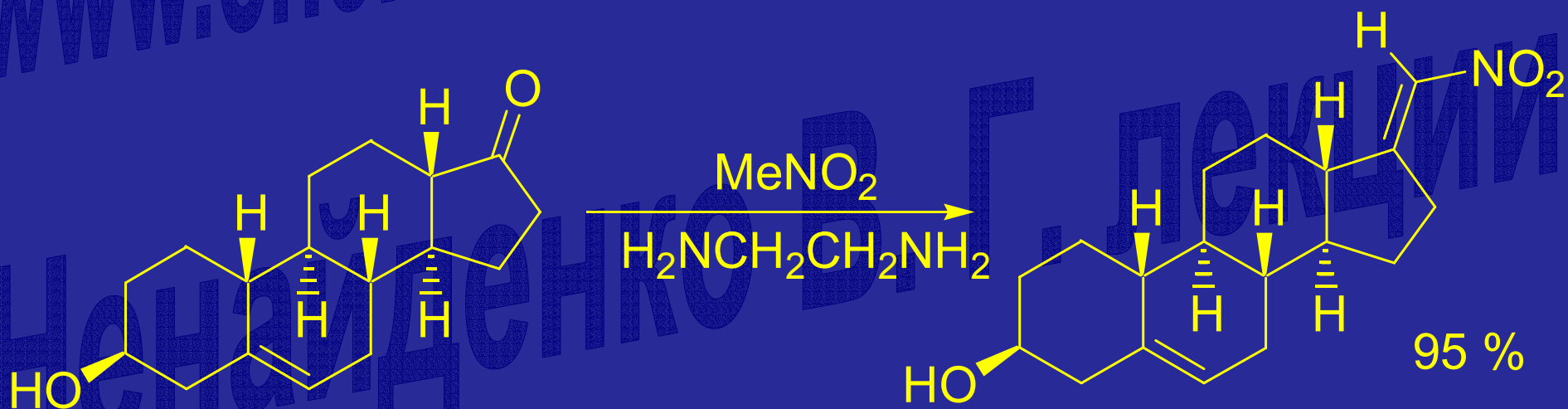
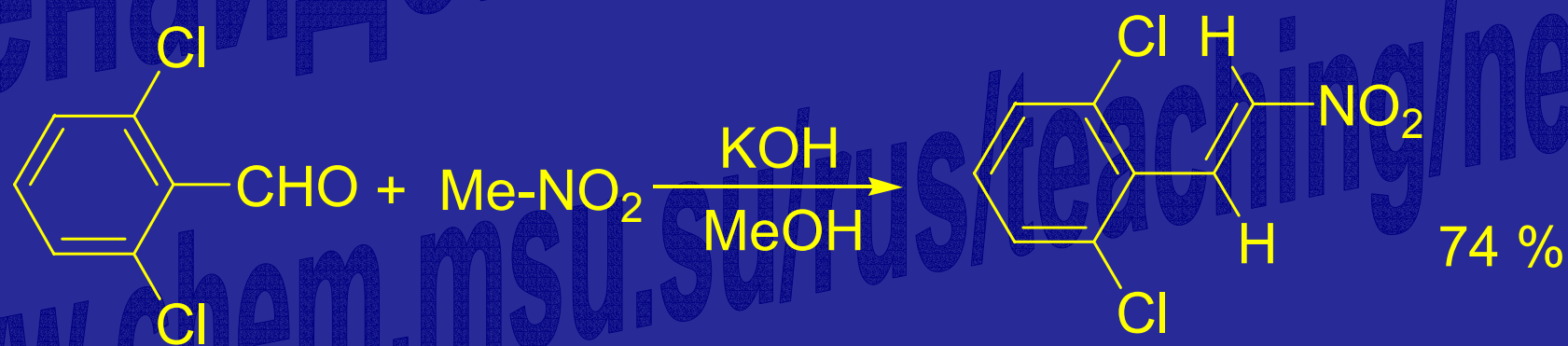
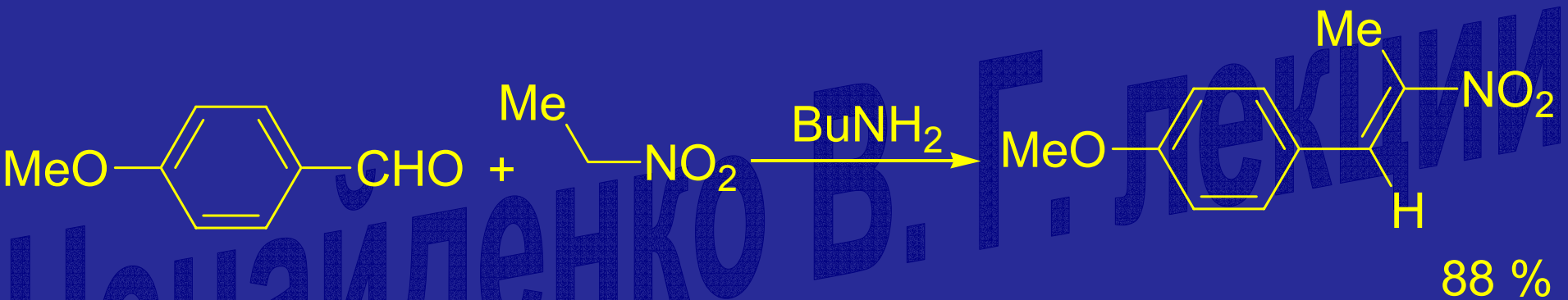
Карбонильные соединения. Реакции со спиртами и аминами

- ◆ Usus magister egregious
- ◆ Опыт — превосходный учитель

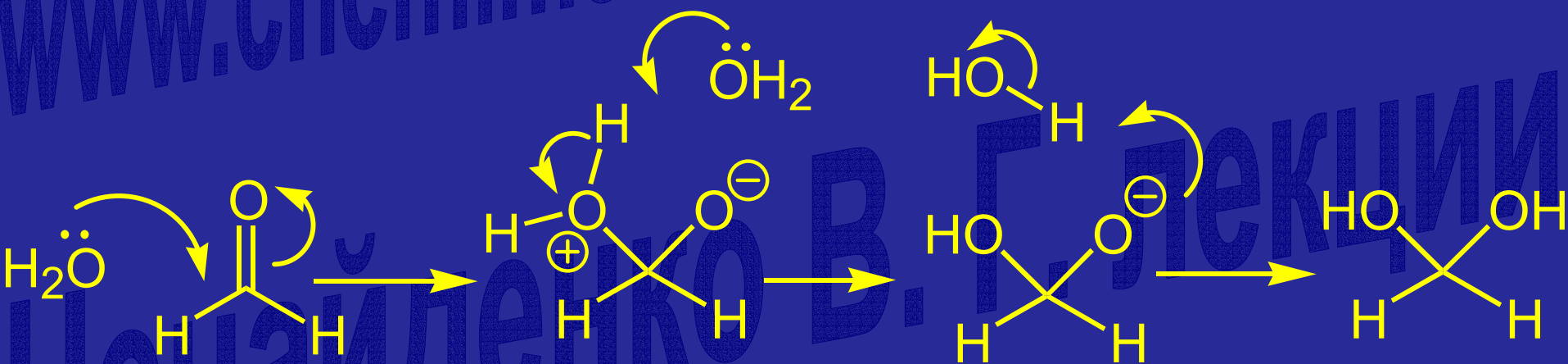
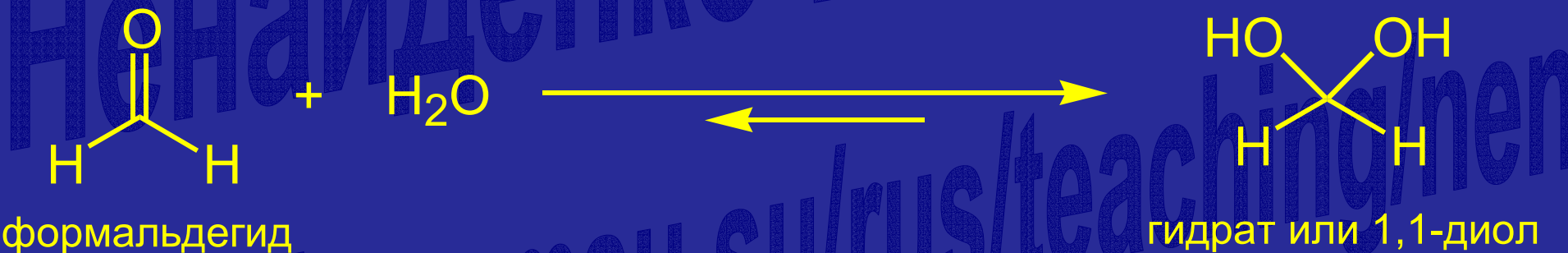
- ◆ Реакция Анри, взаимодействие альдегидов и кетонов с алифатическими нитро-соединениями.
- ◆ Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов. Кислотный и основной катализ. Присоединение воды, спиртов, тиолов. Ацетальная и дитиоацетальная защита карбонильной группы. Восстановление карбонильных соединений в алканы через дитиоацетали, алкилирование анионов дитиоацеталей, как метод синтеза кетонов.
- ◆ Взаимодействие альдегидов и кетонов с азотистыми основаниями. Получение иминов и енаминов. Оксимы, гидразоны, фенилгидразоны. Реакция Кижнера-Вольфа.

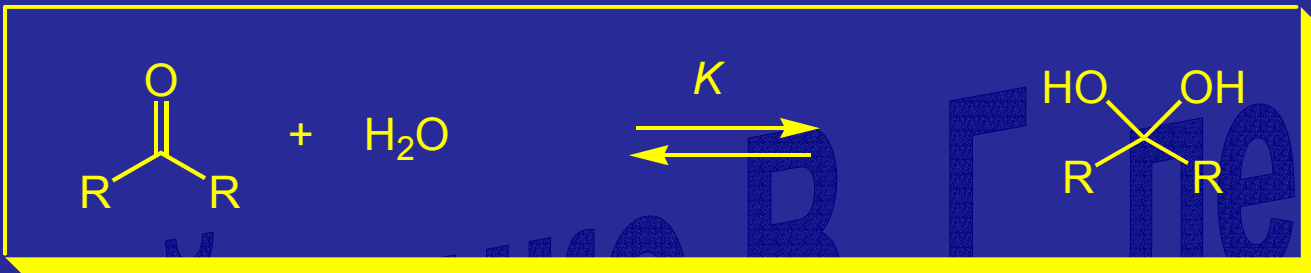
Реакция Анри





Гидратация карбонильной группы – еще один пример реакции нуклеофильного присоединения





константа равновесия K

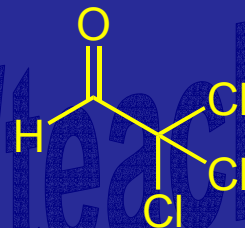
константа равновесия K

ацетон



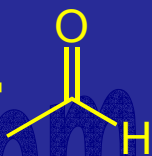
0,001

хлораль



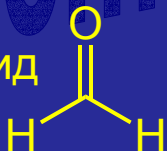
2000

ацетальдегид



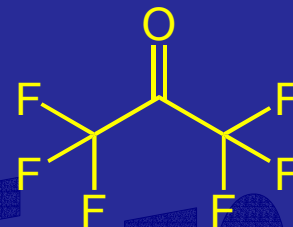
1,06

формальдегид



2280

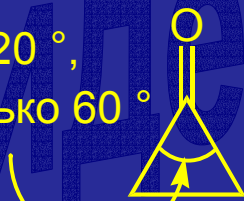
гексафторацетон



1 200 000

циклопропанон

sp^2 C хочет 120° ,
НО МОЖНО ТОЛЬКО 60°



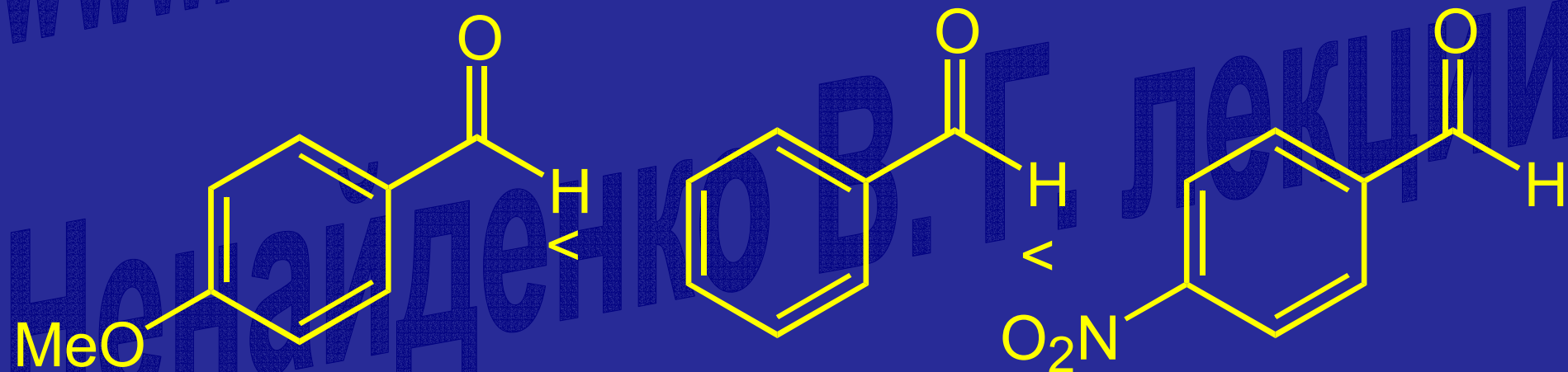
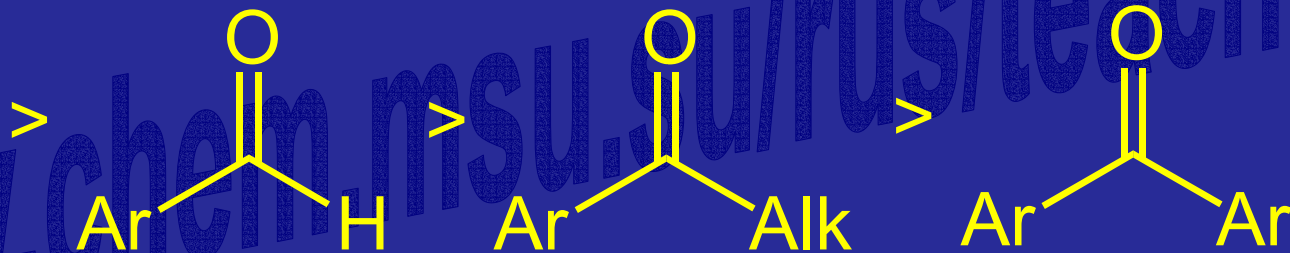
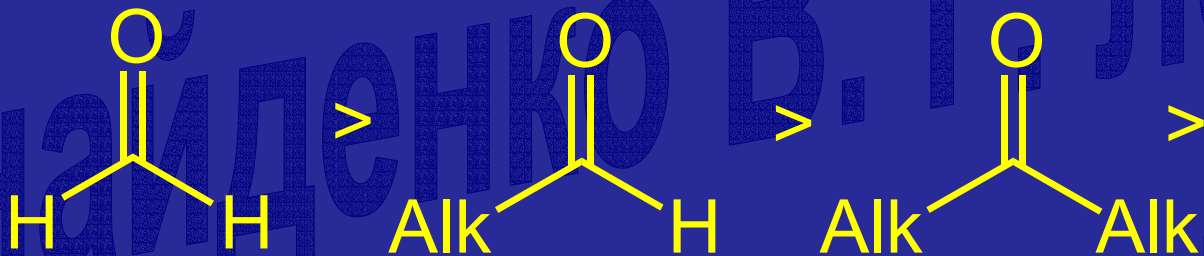
H_2O

циклопропанон гидрат

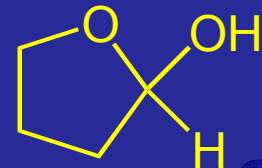
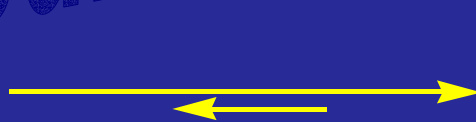
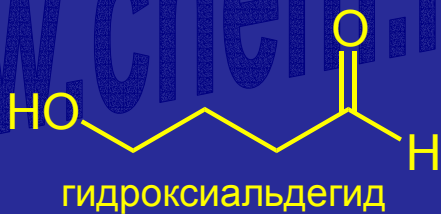
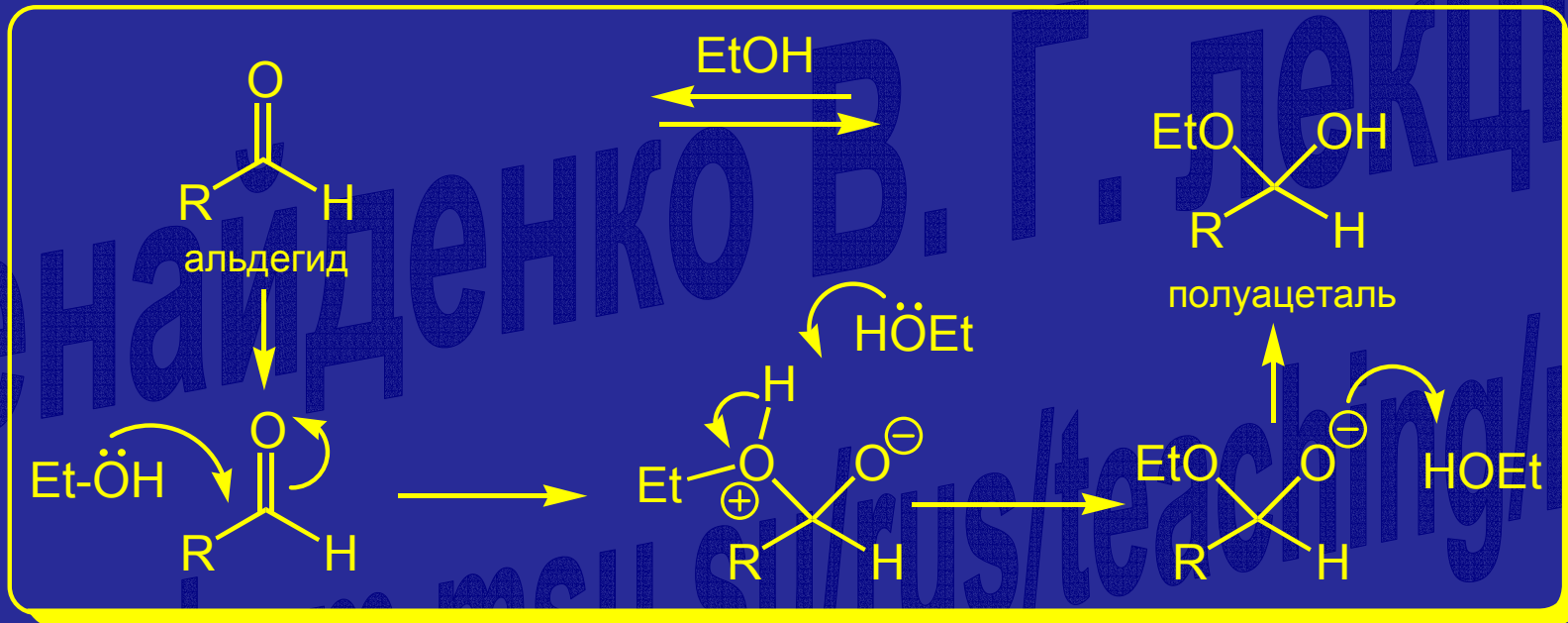
sp^3 C хочет 109.5° ,
НО МОЖНО ТОЛЬКО 60°



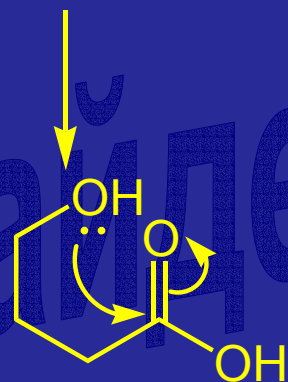
Карбонильная активность



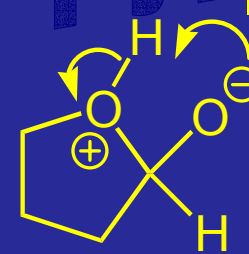
Получение полуацеталей



циклический полуацеталь



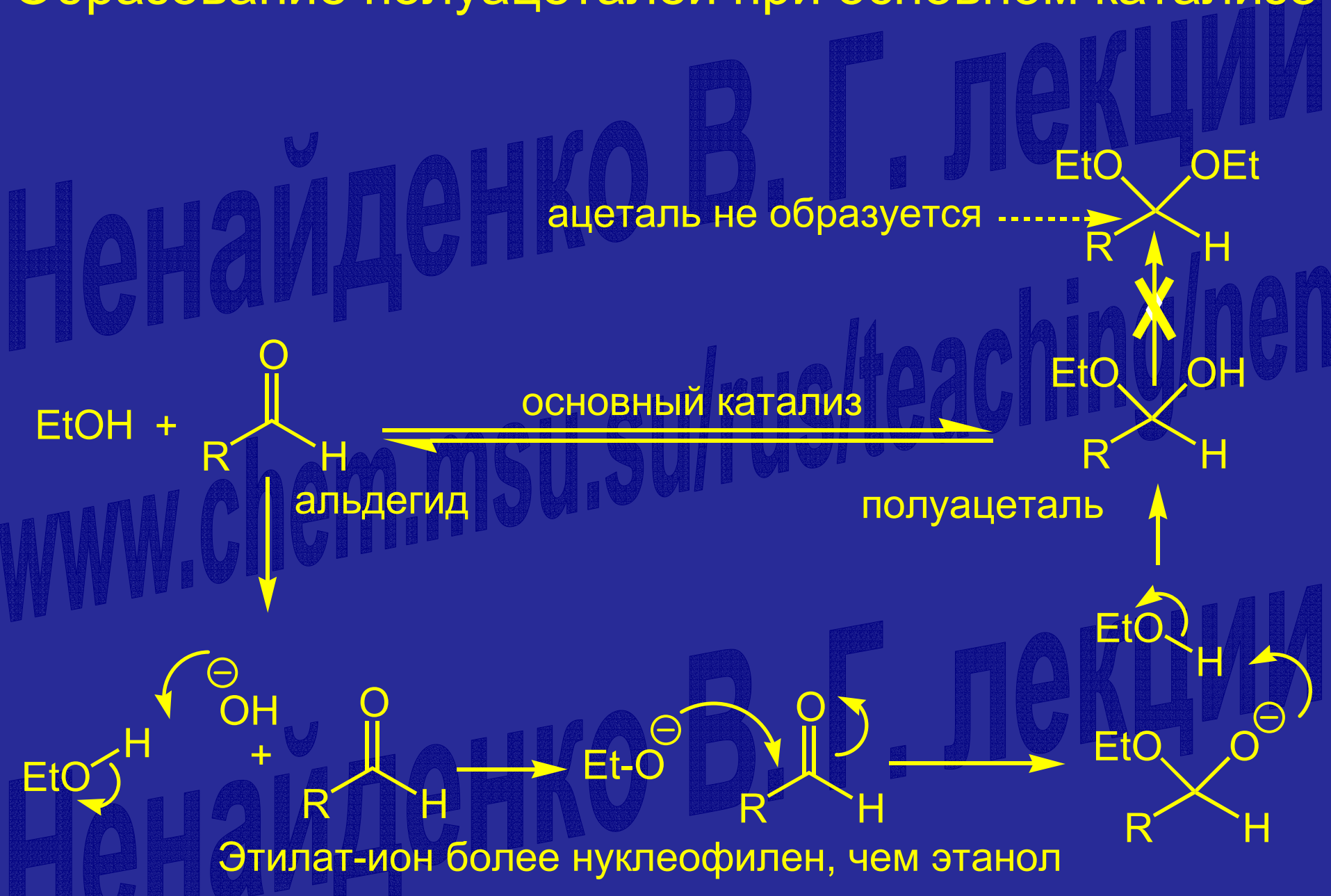
внутримолекулярная атака гидроксильной группы



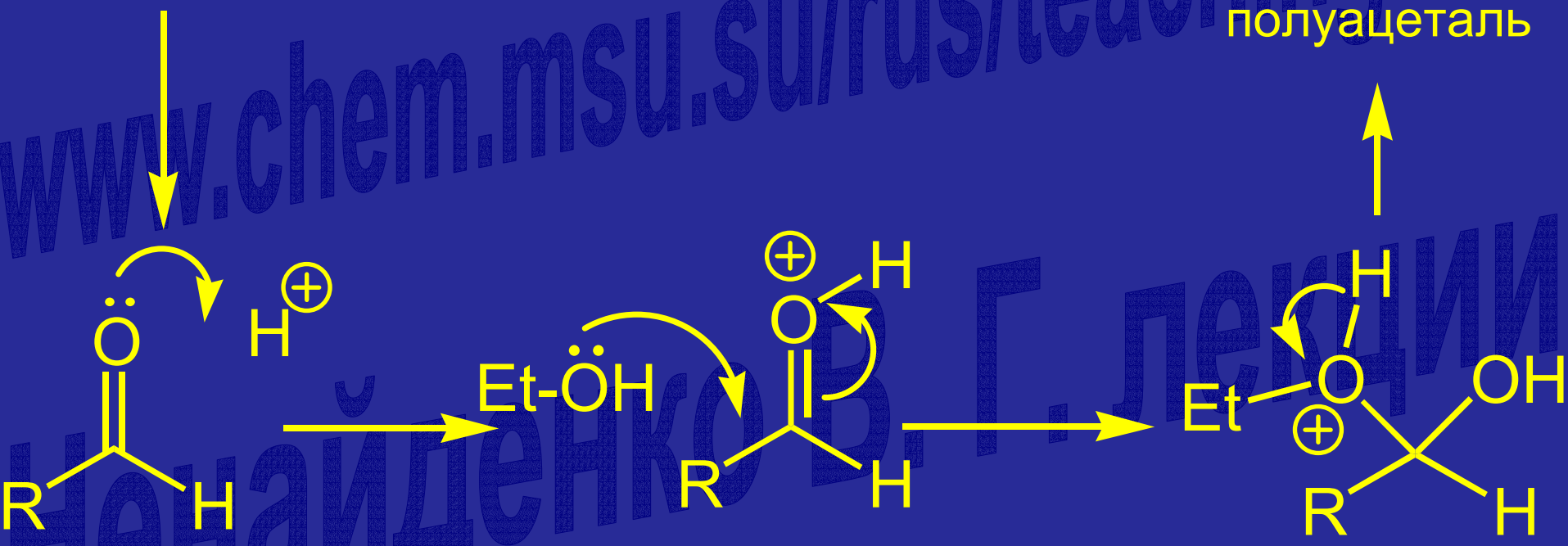
Углеводы как правило существуют в форме полуацеталей



Образование полуацеталей при основном катализе



Образование полуацеталей при кислотном катализе

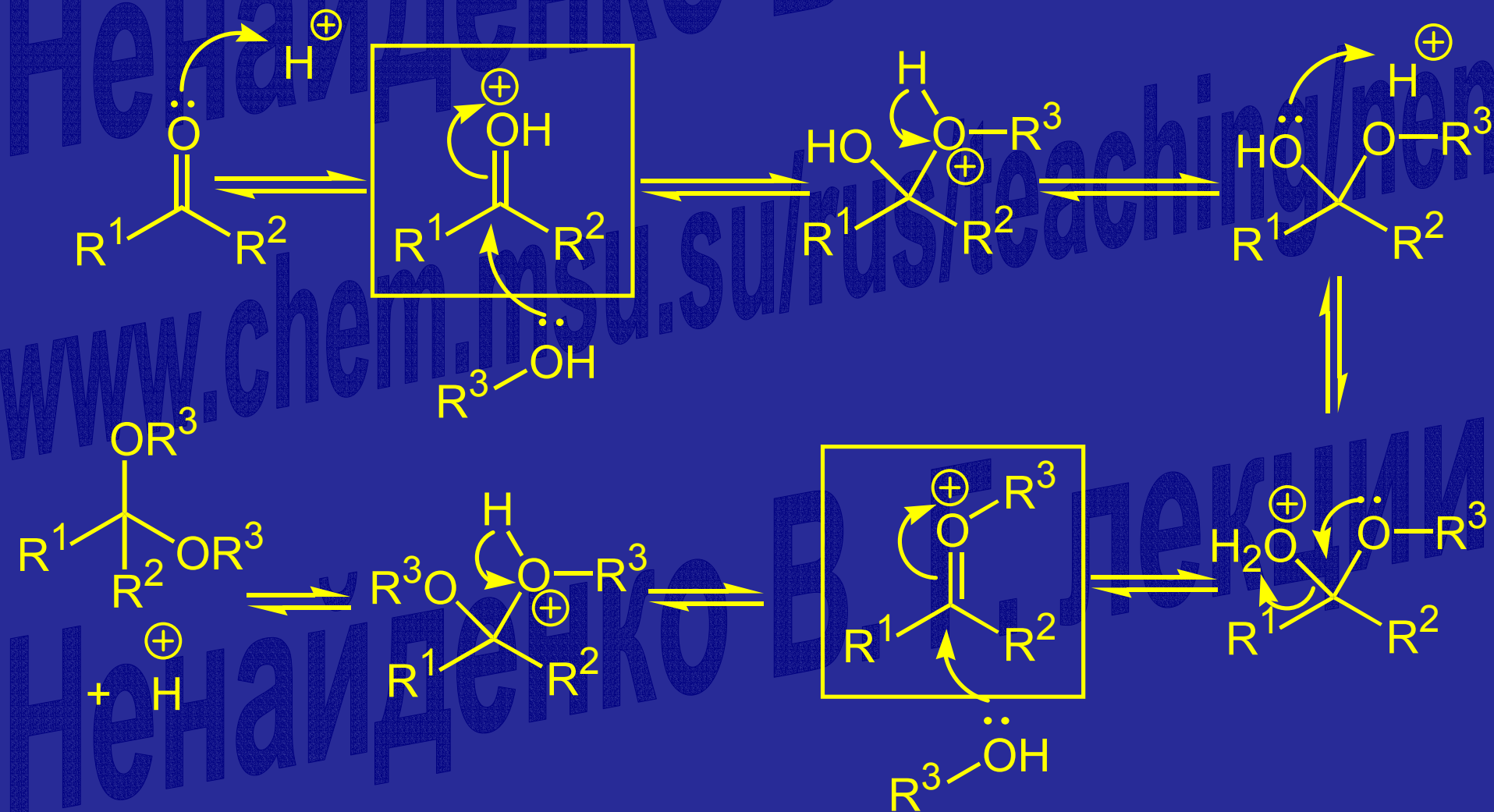


протонированная карбонильная группа более электрофильна

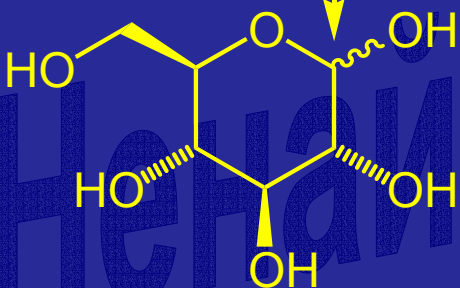
Кислотно-катализируемое образование ацеталей

избыток воды

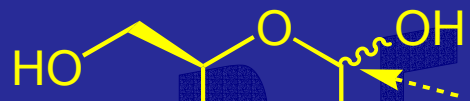
избыток спирта, удаление воды



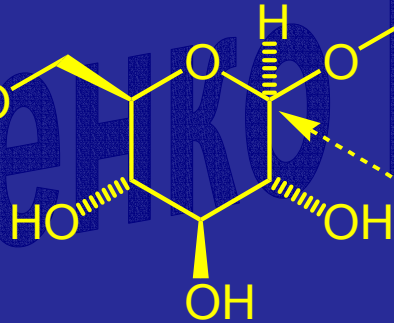
полуацеталь



глюкоза

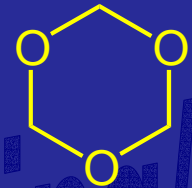


полуацеталь



ацеталь

мальтоза

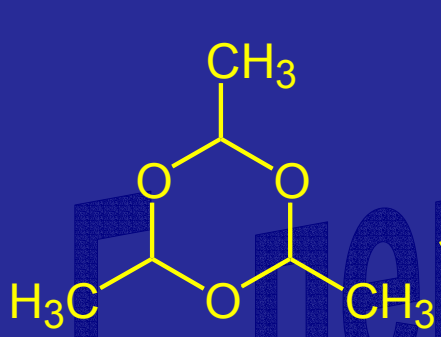


триоксан

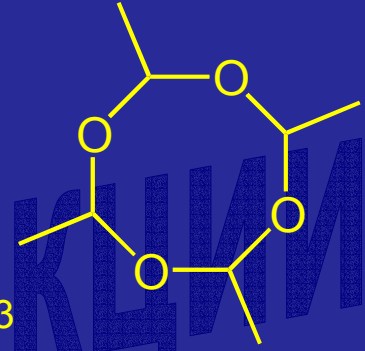
параформ



целлюлоза

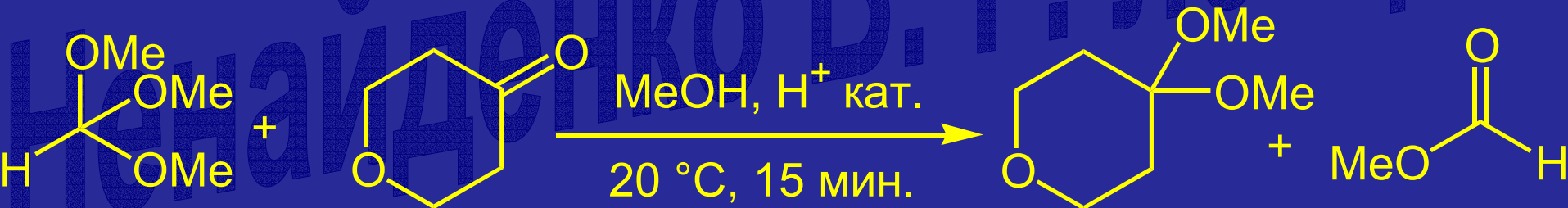
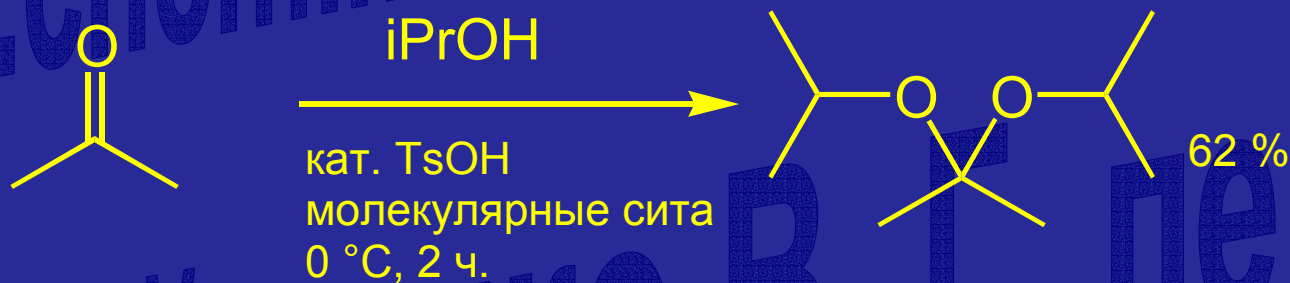


паральдегид

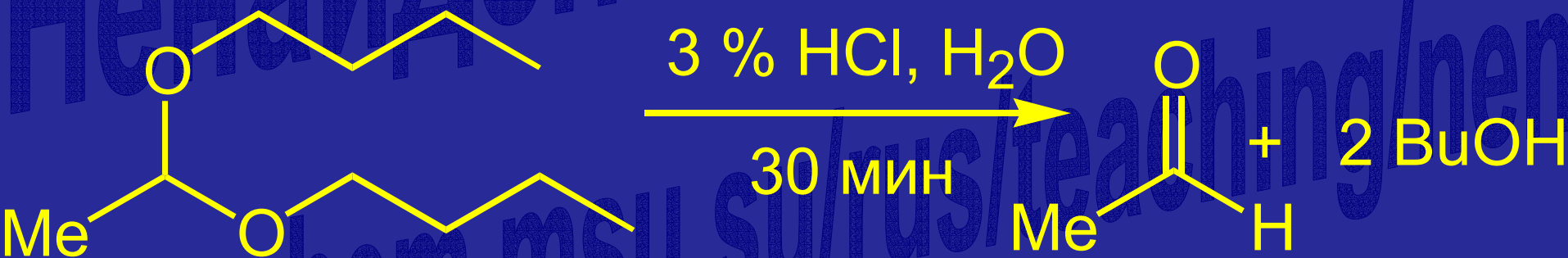


метальдегид

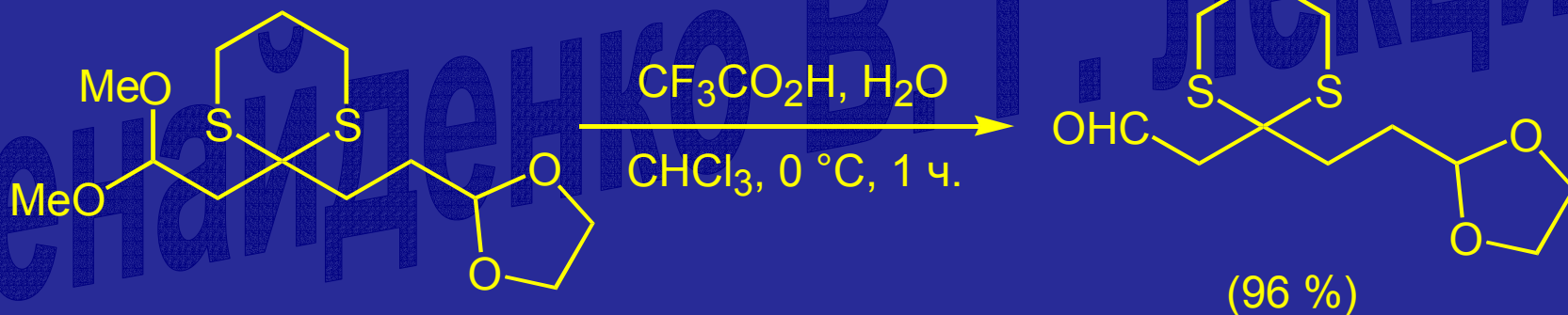
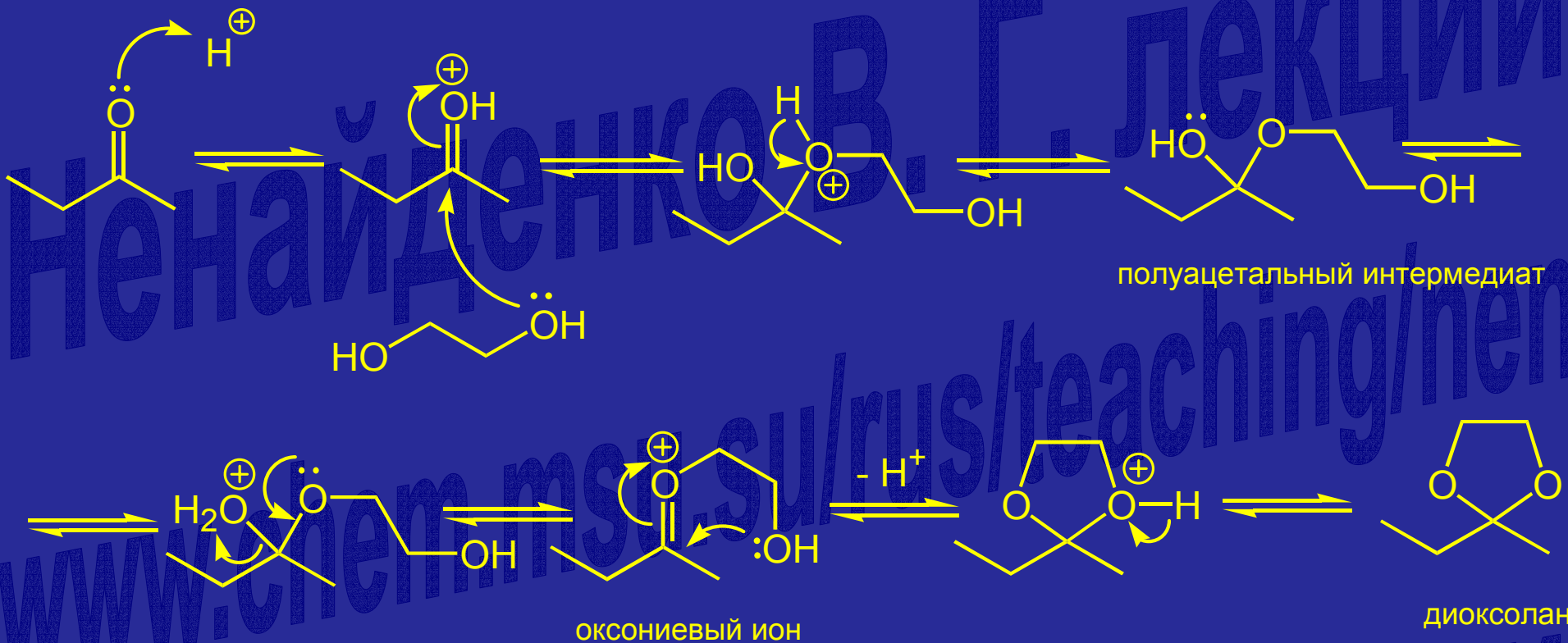
Ацетальная защита карбонильной группы



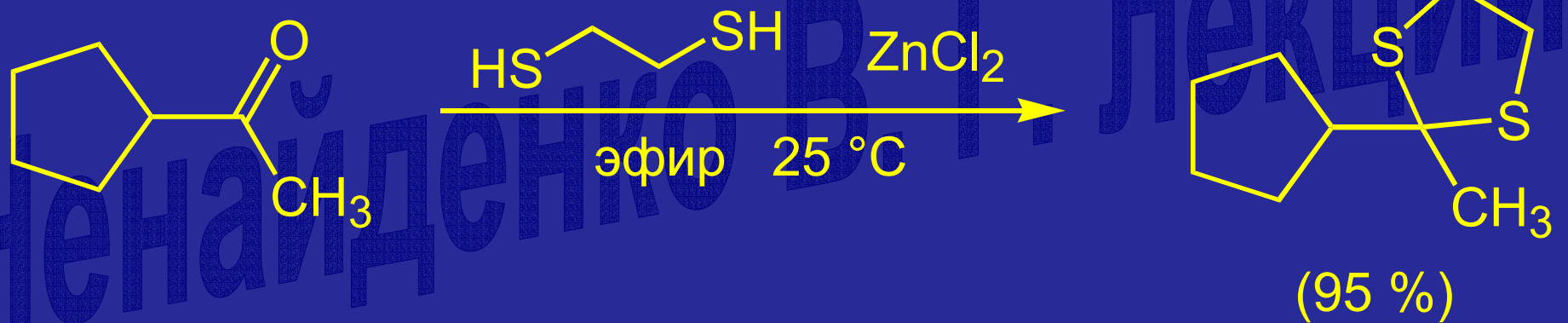
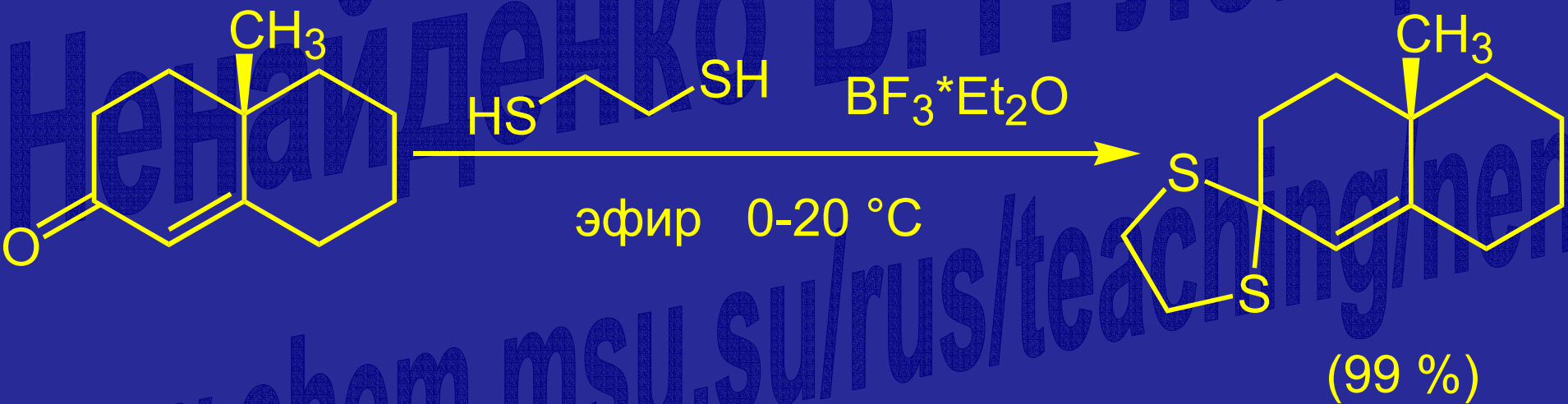
Удаление (снятие) защиты



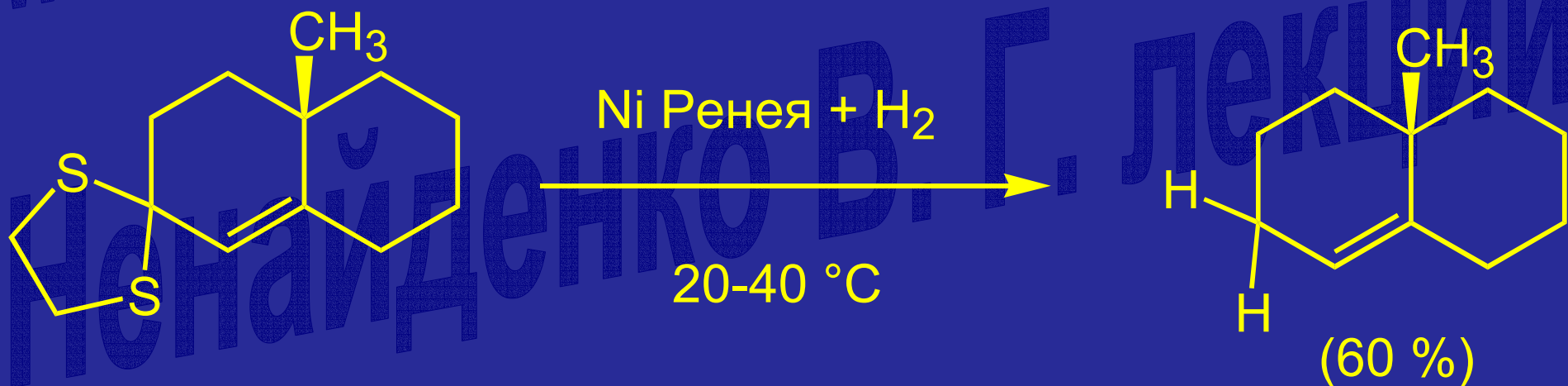
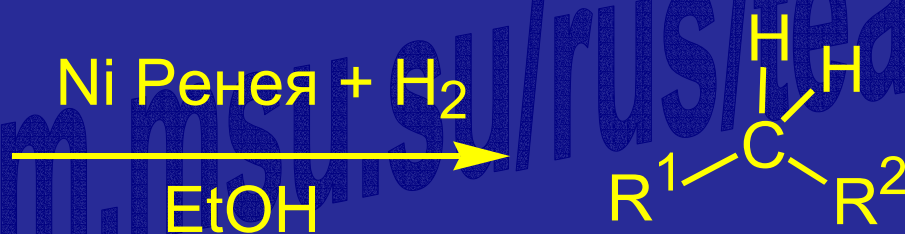
Кисотно-катализируемое образование диоксоланов



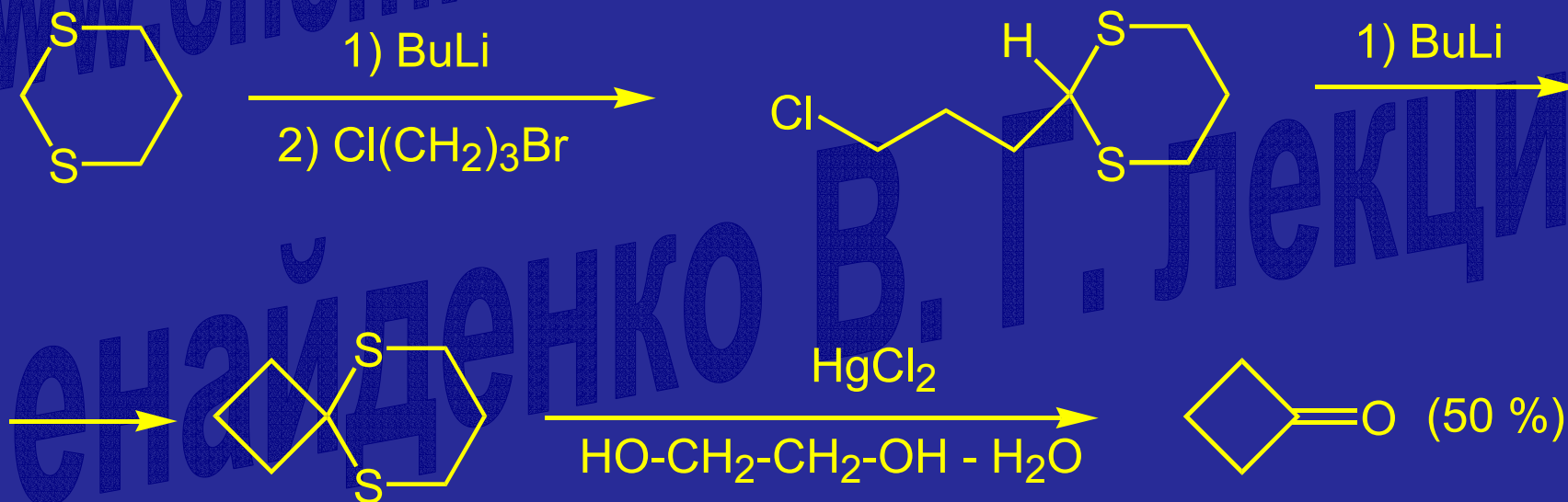
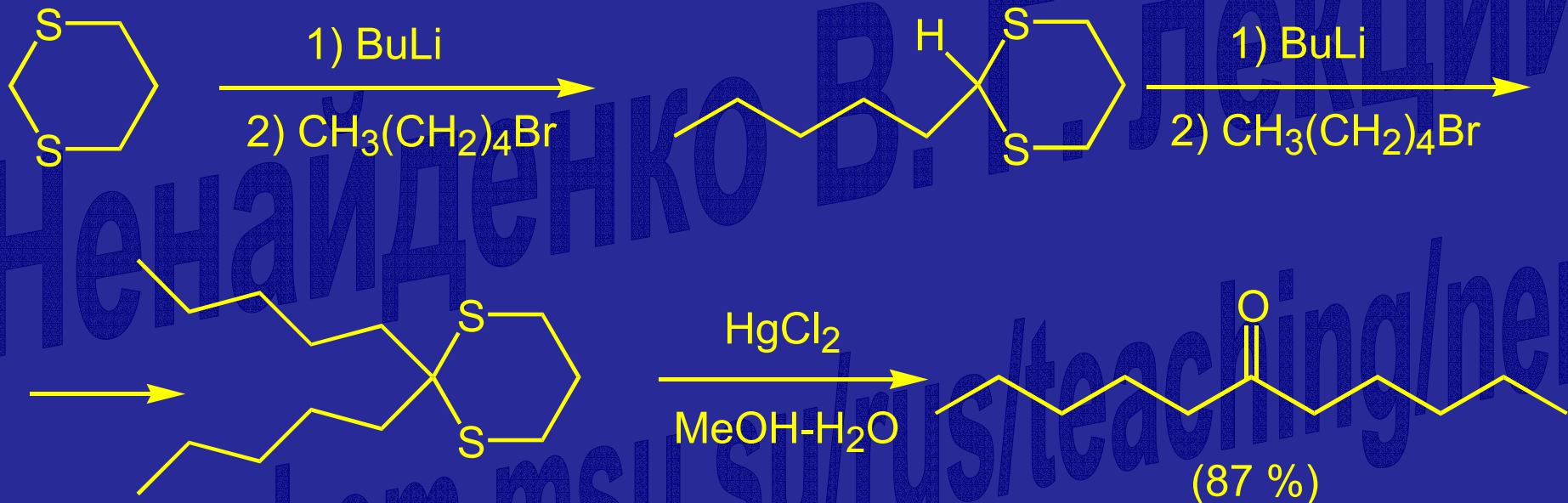
Образование дитиоацеталей



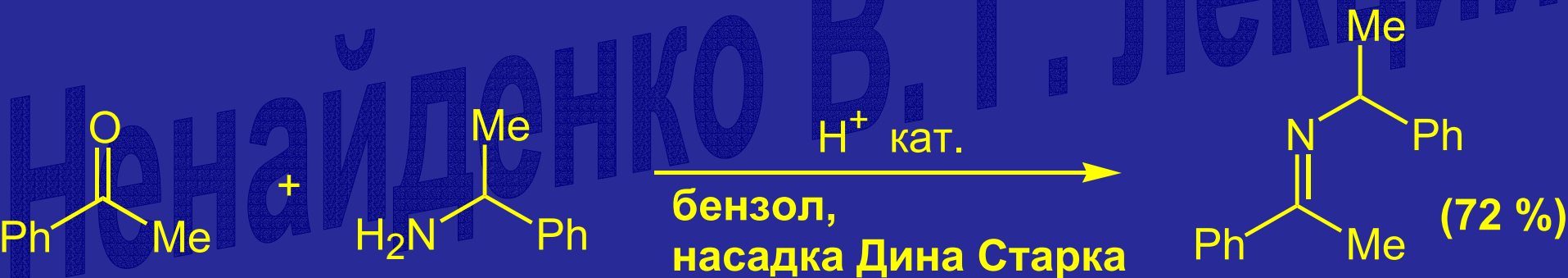
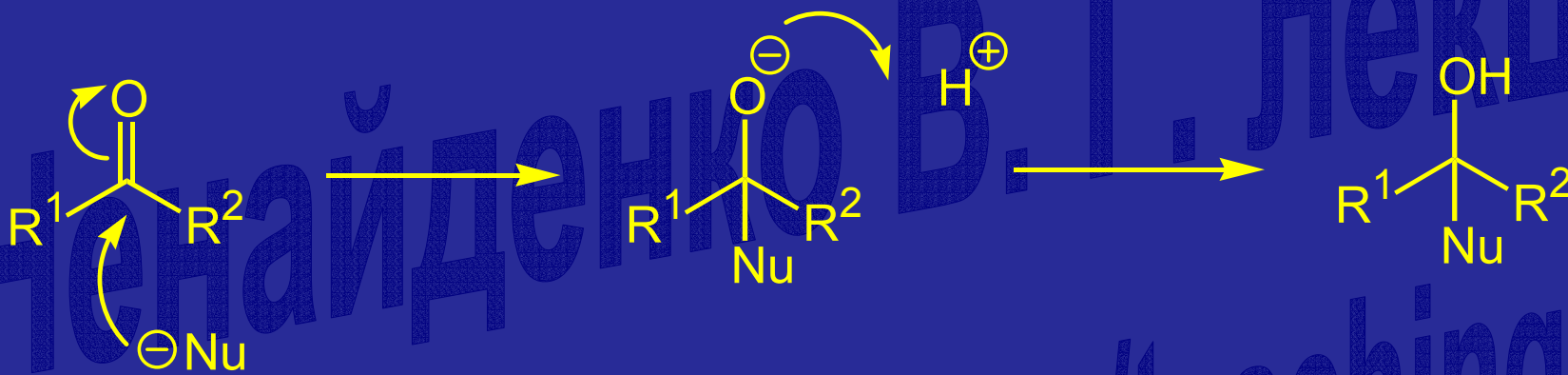
Восстановление дитиоацеталей – метод превращения карбонильной группы в CH₂-фрагмент



Алкилирование анионов дитиоацеталей. Снятие защиты



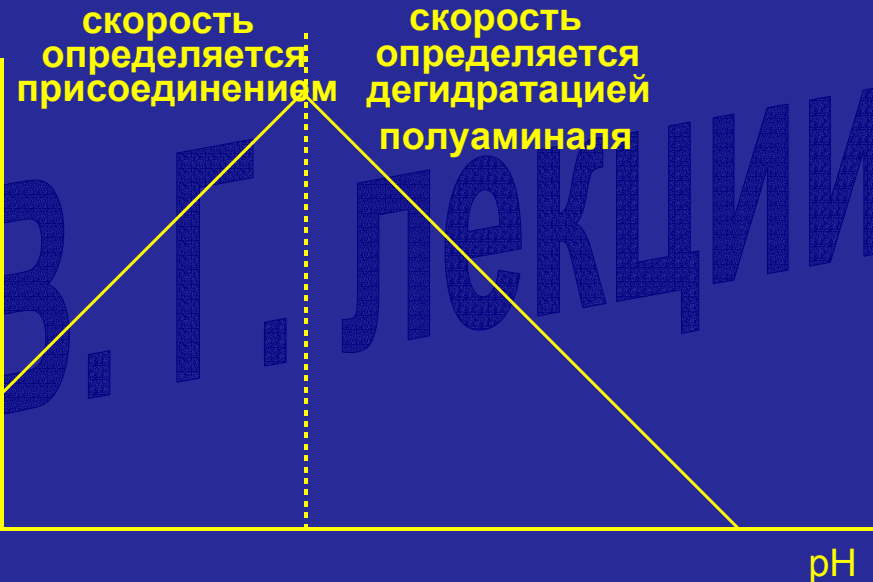
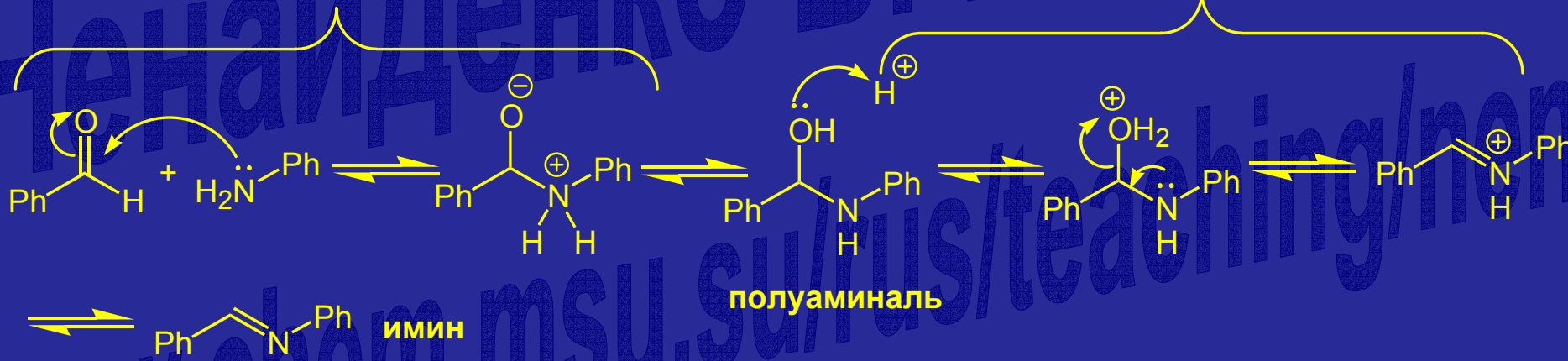
Взаимодействие карбонильных соединений с аминами



Влияние pH среды

эта стадия проходит при pH 4

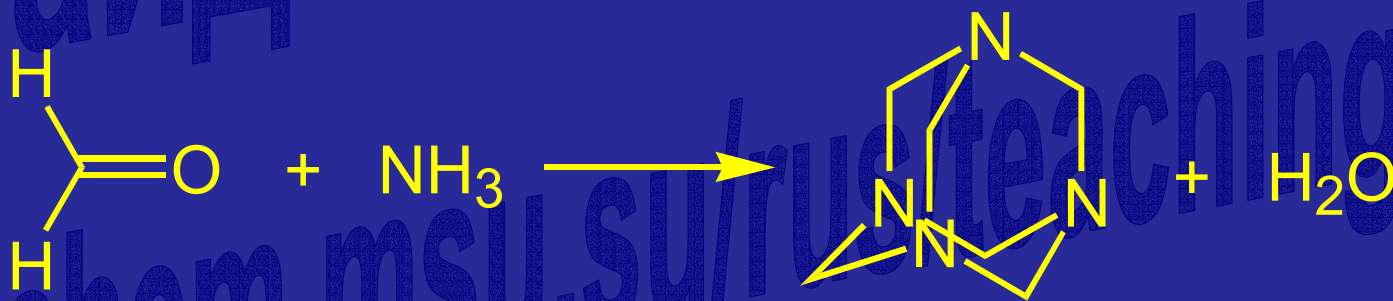
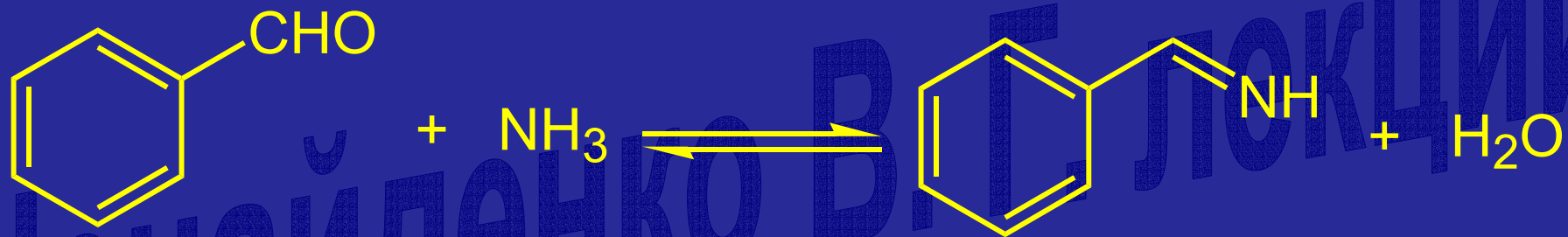
необходим кислый катализатор - медленно при pH 6



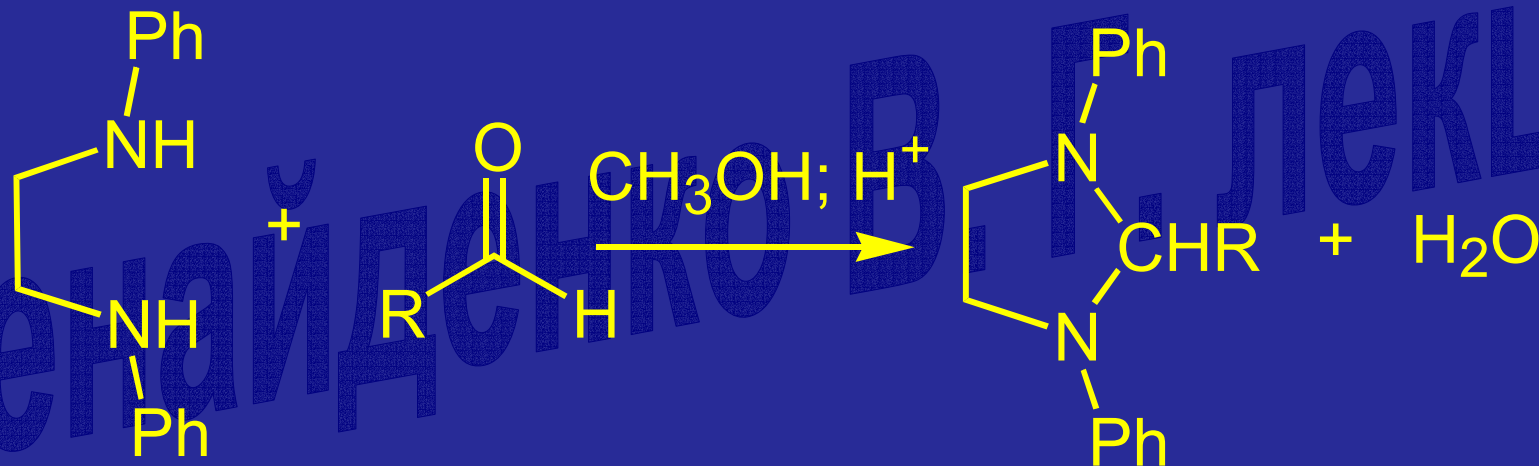
Синтез аланина в природе



Имины, полученные из аммиака не устойчивы

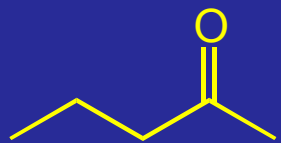


Аминали – азотные аналоги ацеталей

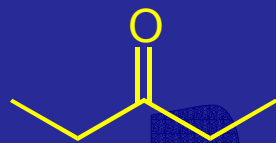


Ненайденко В. Г. лекции
www.chem.msu.su/rus/teaching/nen





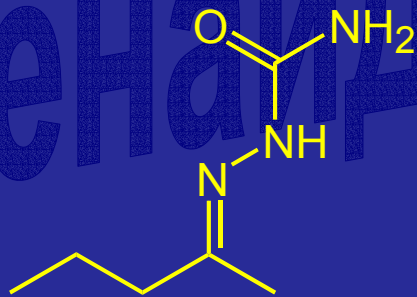
$T_{\text{кип.}} 102\text{ }^{\circ}\text{C}$



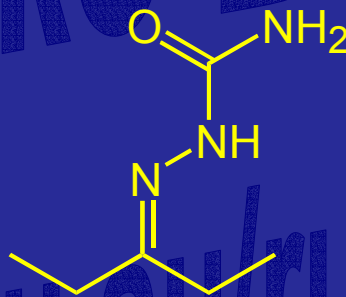
$T_{\text{кип.}} 102\text{ }^{\circ}\text{C}$



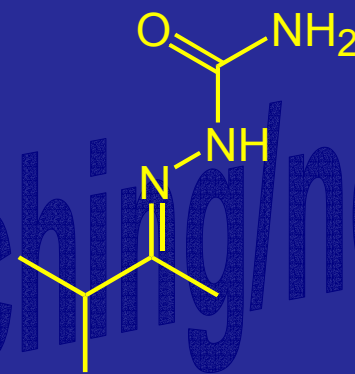
$T_{\text{кип.}} 106\text{ }^{\circ}\text{C}$



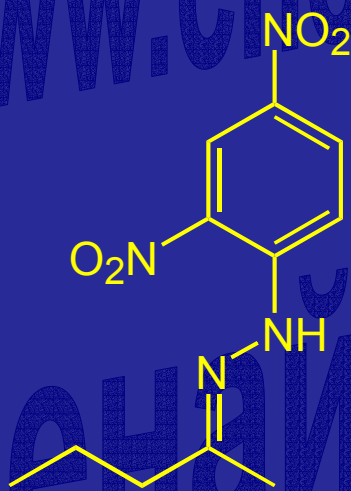
$T_{\text{пл.}} 112\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{пл.}} 139\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{пл.}} 157\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{пл.}} 143\text{ }^{\circ}\text{C}$

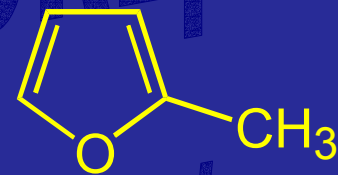
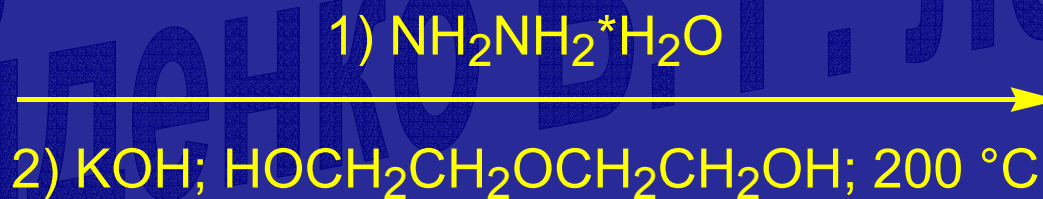
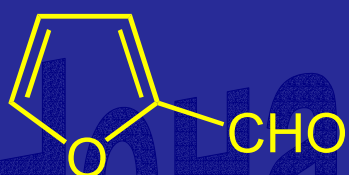


$T_{\text{пл.}} 156\text{ }^{\circ}\text{C}$

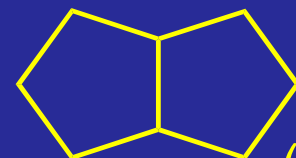
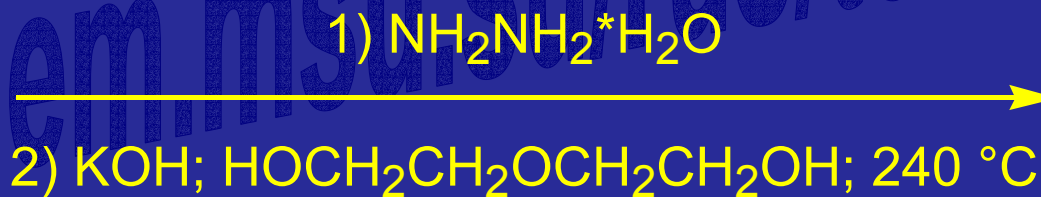
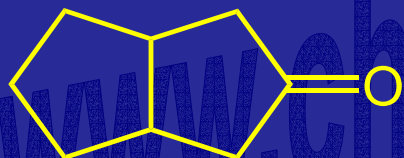


$T_{\text{пл.}} 125\text{ }^{\circ}\text{C}$

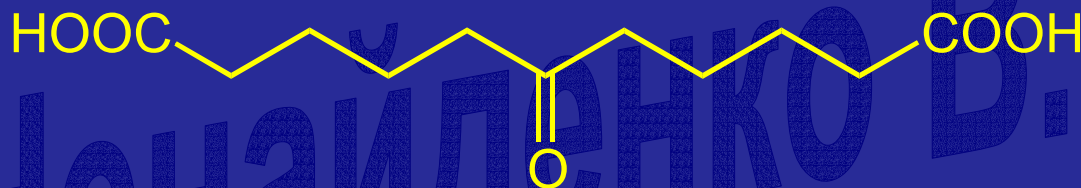
Восстановление по Кижнеру-Вольфу



(60 %)

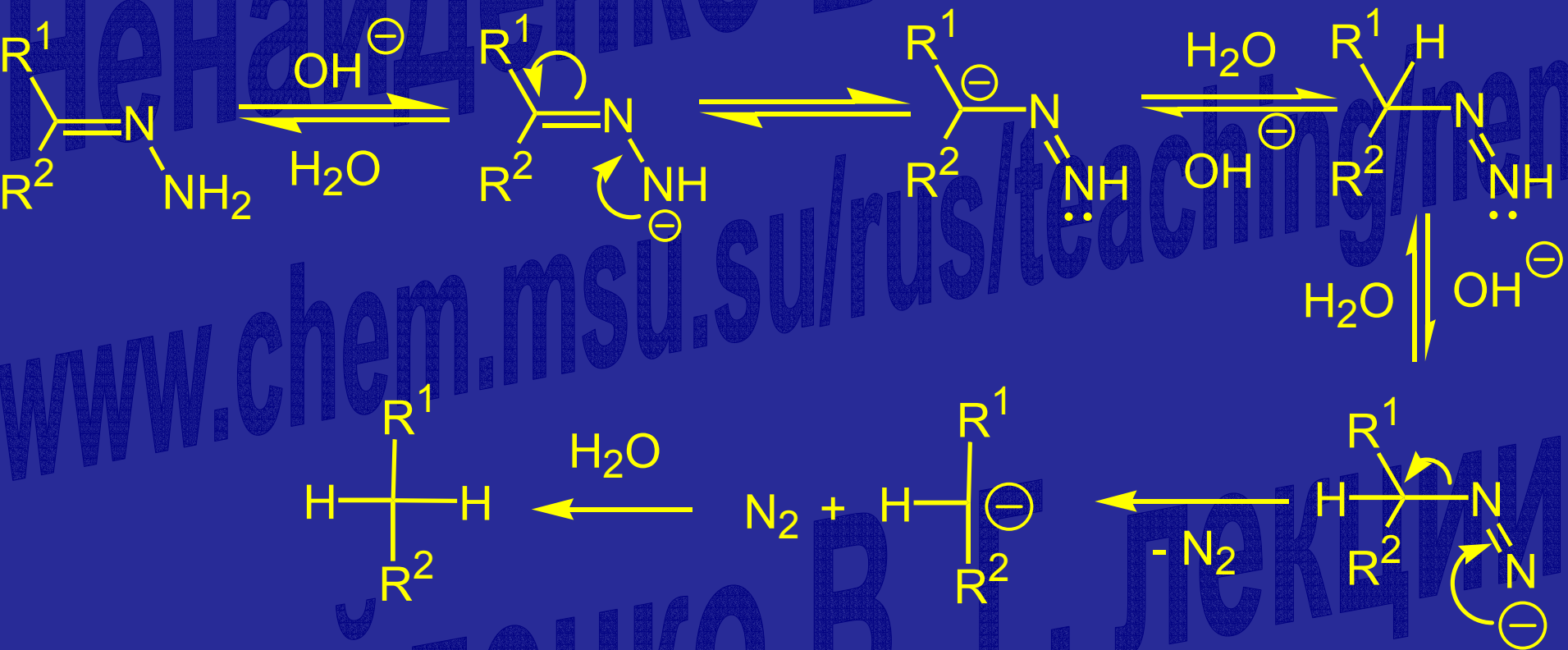


(90 %)

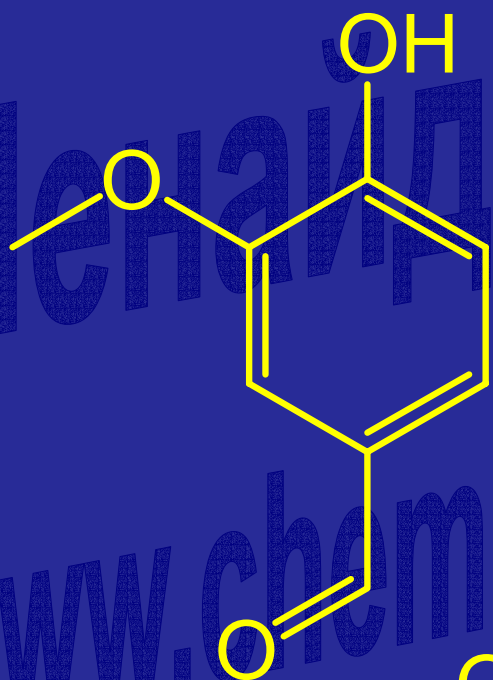


(93 %)

Механизм реакции Кижнера-Вольфа



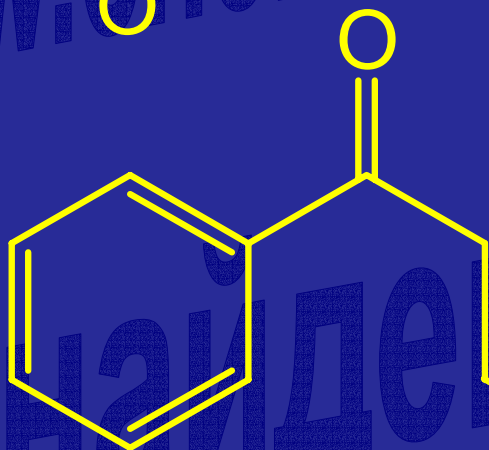
Восстановление по Клемменсену



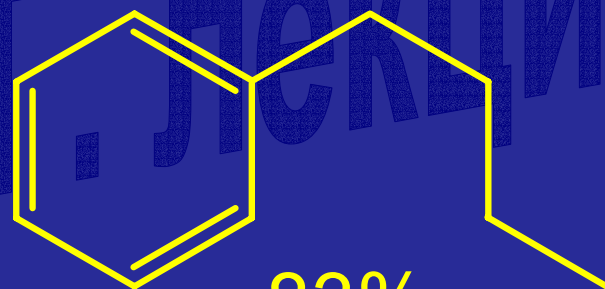
Zn(Hg)/HCl



65%

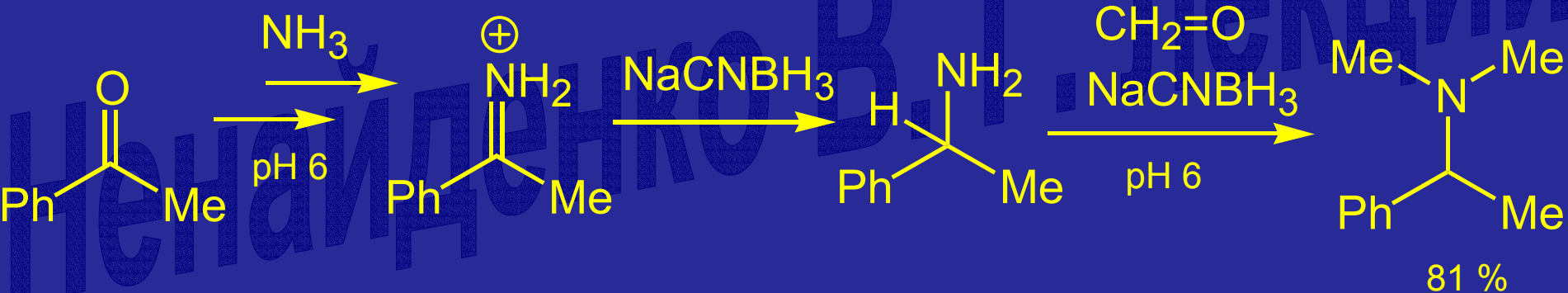
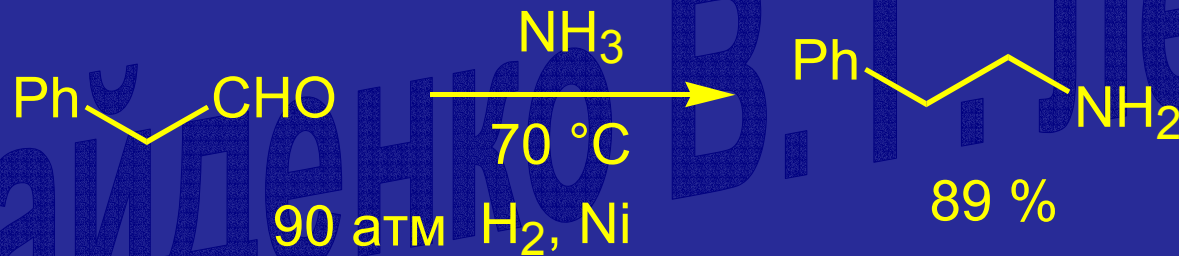


Zn(Hg)/HCl

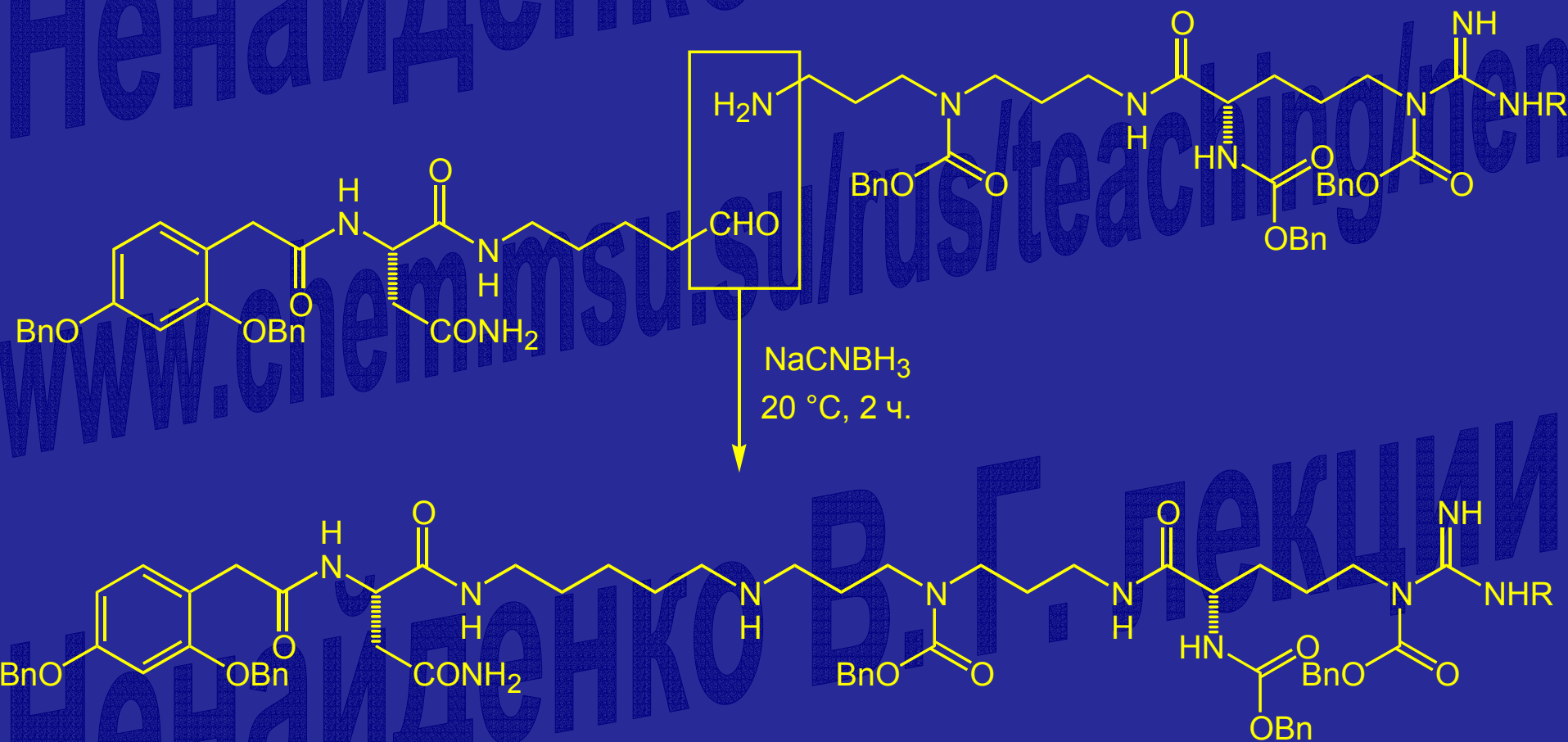


83%

Синтез аминов из иминов



Реакция восстановительного аминирования



Реакция с вторичными аминами приводит к енаминам

