# **Реакции альдегидов и кетонов**

Двойная связь С=О, подобно связи С=С, представляет собой комбинацию σ- и π-связей (они изоэлектронны). Однако, между этими двумя двойными связями имеются существенные различия:

- C=O значительно прочнее С=С;

- энергия связи С=О (179 ккал/моль) больше, чем энергия двух связей С-О (85.5 ккал/моль), в то время как энергия связи С=С (146 ккал/моль) меньше суммы энергий двух связей С-С (82.6 ккал/моль);

- связь С=О в отличие от С=С полярна.

При этом π-связь поляризована сильнее, чем σ-связь. Таким образом, атом углерода карбонильнойгруппы является *электронодефицитным центром,* а кислорода - *электроноизбыточным*.



δ+ δ−

Кроме тогo, карбонильная группа увеличивает кислотность атомов Н у соседнего атома С, приводя к увеличению кинетической кислотности (увеличению полярности связи С-Н из-за -I-эффекта карбонильной группы) и термодинамичес-кой кислотности (стабилизация образующегося карбаниона за счет мезомерного эффекта).

В молекулах карбонильных соединений имеется несколько реакционных центоров.

Электрофильный центр − карбонильный атом углерода, возникновение частичного положительного заряда на котором обусловлено полярностью связи С=О. Электрофильный центр участвует в реакциях нуклеофильного присоединения.

Основный центр − атом кислорода с неподеленными парами электронов. С участием основного центра осуществляется кислотный катализ в реакциях присоединения, а также в процессе енолизации. Важно отметить, что альдегиды и кетоны являются жесткими основаниями Льюиса и координируются с жесткими кислотами: H+, BF3, ZnCl2, FeCl3 и т. д.

α-СН-Кислотный центр, возникновение которого обусловлено индуктивным эффектом карбонильной группы. При участии СН-кислотного центра протекают многие реакции карбонильных соединений, в частности реакции конденсации.

Связь С⎯Н в альдегидной группе разрывается в реакциях окисления.

Ненасыщенные и ароматические углеводородные радикалы, подвергающиеся атаке электрофильными или нуклеофильными реагентами.



**А. Нуклеофильное присоединение** − наиболее характерная реакция карбонильных соединений. Частично положительно заряженный атом углерода карбонильной группы атакуется нуклеофильным реагентом. Получающийся продукт стабилизируется, присоединением на конечной стадии протона. Таким образом, для карбонильных соединений характерны реакции *нуклеофильного присоединения* AN, а не АЕ, как это характерно для алкенов. Атака карбонильной группы нуклеофилом может происходить снизу или сверху плоского фрагмента молекулы:

(М 2)



Многие реакции нуклеофильного присоединения обратимы и их исход зависит от положения равновесия. Переходное состояние в реакциях АN будет менее затрудненным, чем в реакциях SN2, в которых к углероду присоединено сразу 5 атомов. Именно эта незатрудненность и имеется в виду, когда говорят, что карбонильная группа доступна для атаки. Главной же причиной реакционной способности карбонильной группы является не ее полярность, а способность атома кислорода принимать электроны.

Каково же будет влияние заместителей, непосредственно связанных с карбонильной группой? Чем больше частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем легче он атакуется нуклеофильной частицей, поэтому заместители, оттягивающие электроны с атома углерода повышают реакционную способность карбонильной группы, а заместители, подающие - уменьшают. Кетоны в целом менее реакционноспособны, чем альдегиды, поскольку суммарное электронное влияние двух углеводородных радикалов в молекуле кетона сильнее по сравнению с одним радикалом в молекуле альдегида.

В ароматических соединениях бензольное кольцо, находящееся в сопряжении с карбонильной группой, проявляет более сильное электронодонорное действие, чем алкильный радикал. За счет положительного мезомерного эффекта бензольного кольца снижается частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода:



Вследствие сказанного *ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны, чем алифатические.*

Стерические факторы также оказывают определенное влияние на реакционную способность карбонильных соединений: объемные радикалы затрудняют подход нуклеофила к карбонильному атому углерода и, следовательно, снижают скорость реакций. Некоторые реакции присоединения в этих случаях вообще не осуществляются. Например, 2,2,4,4-тетраметил-3-пентанон и 2,2,4-триметил-3-пентанон, имеющие объемные *трет*-бутильные и изопропильный радикалы, не вступают во многие реакции присоединения.



2,2,4,4-Тетраметил-3-пентанон 2,2,4-Триметил-3-пентанон

По тем же причинам *циклические кетоны,* у которых конформационная подвижность радикалов существенно ограничена, *более реакционноспособны,* чем их ациклические аналоги. Например, циклопентанон значительно активнее, чем пентанон-3, в молекуле которого осуществляется свободное вращение вокруг всех углерод углеродных связей, вследствие чего приближение нуклеофильной частицы к карбонильной группе затрудняется.

В альдегидах единственный заместитель создает меньше стерических препятствий, чем два заместителя в кетонах.

Электроноакцепторные группировки, такие как -СF3 или CCl3 увеличивают реакционную способность карбонильной группы. Кроме того, *кетоны термодинамически более устойчивы, чем альдегиды.*

Реакции по карбонильной группе могут катализироваться как кислотами благодаря увеличению положительного заряда на атоме углерода.

(М 3)



так и основаниями. В этом случае катализатор отнимает протон от реагента, давая более сильный нуклеофил:

(М 4)



**Присоединение углеродных нуклеофилов**

##### В результате взаимодействия альдегидов и кетонов с углеродными нуклеофила-ми образуются новые связи С⎯С.Такими нуклеофилами служат реактивы Гри-

##### ньяра, литийорганические соединения, ацетилениды и циановодородная кислота.

##### 



**А. Присоединение реактивов Гриньяра**

Особая ценность реактивов Гриньяра заключается в их способности создавать новые связи С⎯С. Разница в электроотрицательности между углеродом и магнием (2,5 − 1,2 = 1,3), обусловливает полярность связи между этими атомами и наличие частичного отрицательного заряда на атоме углерода и частичного положительно-го заряда на атоме магния. В реакциях реактивы Гриньяра ведут себя как карбанионы. Карбанионы являются хорошими нуклеофилами и легко присоединяются к карбонильной группе. Магнийорганические соединения вступают в реакции нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам с образованием алкоксидов, гидролизующихся в спирты:

###### Присоединение к формальдегиду приводит к образованию первичных спиртов.

(17)



Другие альдегиды дают вторичные спирты:

(18)



1-Циклогексилэтанол

Из кетонов получают третичные спирты:



2-Фенил-2-пропанол

(19)



**Б. Присоединение литийорганических соединений**

Литийорганические соединения более реакционноспособны, чем магнийлрганичес-кие и обеспечивают больший выход целевого продукта. Онако с ними можно работать только в атмосфере инертного газа. Ниже приводится пример использования литийорганического соединения для получения стерически затрудненного третичного спирта.

(20)



Фениллитий 3,3-Диметил-2-бутанон 3,3-Диметил-2-феил-2-бутанол

**В. Присоединение ацетиленидов металлов**

Этинид-анион также является нуклеофилом. Образующиеся при этом спирты содержат две функциональные группы, каждая из которых может быть далее модифицирована.

(21)



1-этинилциклогексанол

Гидратация полученного алкинола приводит к образованию α-гидроксикетона, а гидроборирование-окисление − β-гидроксиальдегида.

(22)



1-ацетилциклогексанол

(α-гидроксикетон)

(23)



2-(1-гидроксициклогексил)этаналь

(β-гидроксикетон)

**Упр. 8.** Напишите реакции получения 2-фенил-2-бутанола с помощью реактивов Гриньяра (3 комбинации).

**Г. Циангидринный синтез**

Циановодород присоединяется к альдегидам и кетонам с образованием α-окси-нитрилов ( циангидринов). Сама *синильная кислота является очень слабым нуклеофилом* и поэтому реагирует очень медленно. С гораздо большей скоростью карбонильная группа реагирует с цианид-ионом.

Альдегиды легко образуют циангидрины. *Кетоны с разветвленной цепью* углеродных атомов, а также *высшие кетоны циангидринов не образуют*. Реакцию обычно проводят, прибавляя минеральную кислоту к смеси карбонильного соединения и водного раствора цианида натрия.

(24)



2-гидроксипропаннитрил

(ацетальдегидциангидрин)

Гидролизом циангидринов получают α-оксикислоты:

(25)



нитрил α-оксипро- молочная

пионовой кислоты кислота

(26)



ацетонциангидрин

Реакция проходит при щелочном катализе по следующему механизму:



(М 5)



При гидролизе ацетонциангидрина в присутствии соляной кислоты образуется 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота, а при его обработке концентрированной серной кислотой – метакриловая кислота:

(27,28)



2-гидрокси-2-метилпропановая к-та метакриловая к-та

Ацетонциангидрин широко используется в лабораторной практике для получения других циангидринов, например:



(29)

### циклогексанонциангидрин

В этой реакции используется обратимость реакций присоединения к карбонильной группе.

**Упр.9.** Напишите реакции ацетона и пропионового альдегида с синильной кислотой. Каков механизм этих реакций? Какое из этих соединений и почему будет легче вступать в реакцию? Объясните, почему образование циангидринов ускоряется добавлением оснований, а не добавлением кислот?

**Д. Реакция Реформатского**

К действию цинкорганических соединений на альдегиды и кетоны сводится реакция Реформатского:

(30)



пропаналь этилбромацетат этил-3-гидроксивалероат

**Упр. 10.** Напишите реакции получения ниже следующих соединений из соответствующих альдегидов и кетонов по реакции Реформатского:

(в)

