

КАФЕДРА ХИМИИ

МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Н.Н. Минаева

Лучше знать лишнее,

чем ничего не знать

Механизмом органической реакции называется совокупность всех изменений, происходящих в реагирующей системе в ходе реакции:

- изменений взаимного расположения атомов,
- изменений в распределении электронной плотности,
- изменений энергии реагирующей системы.

Большинство органических реакций проходит, как правило, в несколько элементарных стадий, совокупность которых составляет механизм реакции.

Если в реакции участвуют два партнера, один из них часто называют **субстратом**, другой – **реагентом**. Подразумевается, что субстрат – то, что изменяется, реагент – то, что изменяет субстрат (деление это довольно условное). Часто субстратом считают более сложное соединение, реагентом более – просто; если взаимодействуют органическое и неорганическое соединения, то первое считают субстратом, а второе реагентом.

Для доказательства механизма реакции применяют химические методы (метод меченых атомов, изотопный метод, кинетические и стереохимические методы) и физические методы.

Лучшим доказательством механизма реакции является выделение из реакционной среды промежуточных продуктов или обнаружение их с помощью физических методов.

Механизм реакции должен объяснять все экспериментально полученные данные и включать сведения о том, каким образом, в какой последовательности и какие связи разрываются в ходе реакции, как образуются промежуточные и конечные продукты, из каких элементарных стадий состоит реакция, каковы относительные скорости каждой стадии и т. д.

Механизм реакции всегда следует рассматривать как гипотезу с достаточной степенью достоверности. Нет ни одного механизма, который был бы известен полностью.

С появлением новых фактов механизм может уточняться и даже изменяться.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Разнообразные органические реакции классифицируют по трем основным признакам:

1. направление (или конечный результат)
2. способ разрыва и образования связей
3. молекулярность.

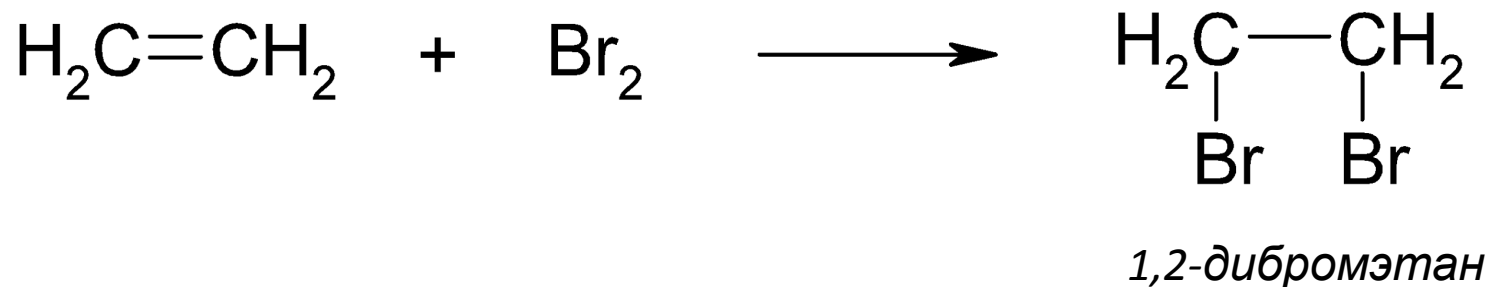
1. Классификация органических реакций ПО КОНЕЧНОМУ РЕЗУЛЬТАТУ

1. Реакции замещения - **S** (substitution)
2. Реакции присоединения - **A** (addition)
3. Реакции элиминирования (отщепления)- **E** (elimination)
4. Перегруппировки (миграция или перемещение какого либо фрагмента молекулы или миграция связи)
5. Окислительно-восстановительные реакции

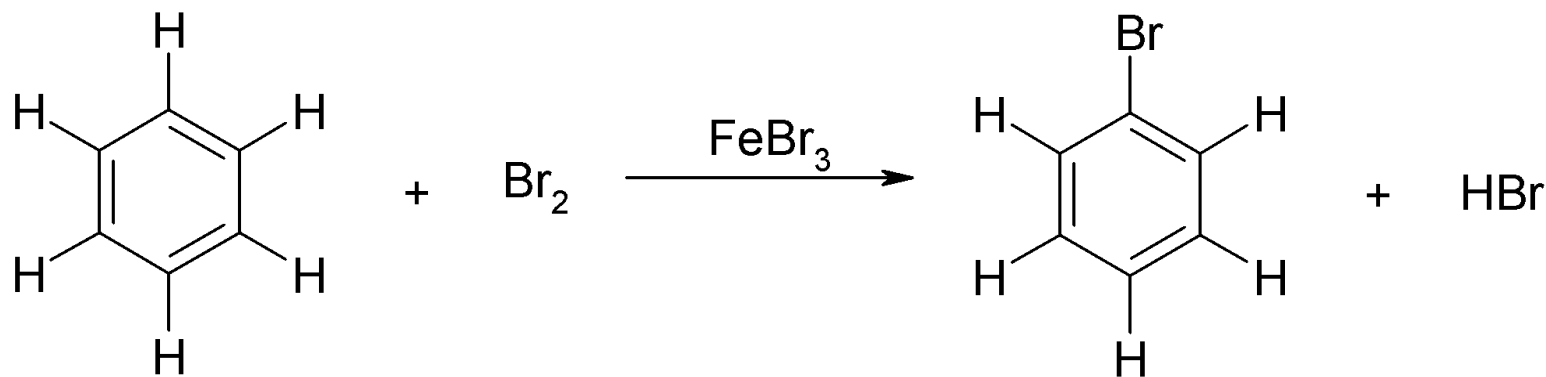
Классификация органических реакций

1. По типу

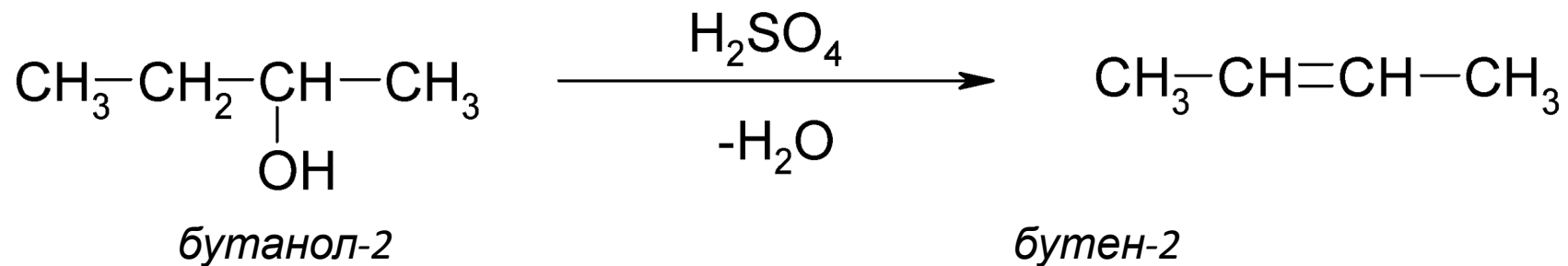
1. Присоединение - **A**



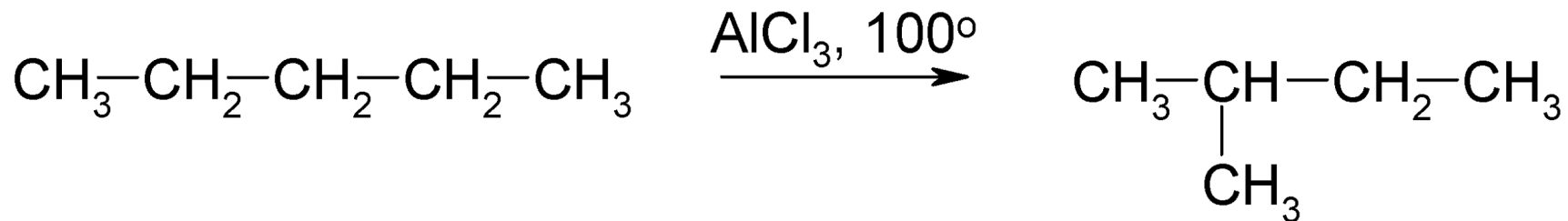
2. Замещение - **S**



3. Элиминирование (отщепление) - E



4. Изомеризация



5. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Окисление – процесс перехода электронов от субстрата к окислителю.

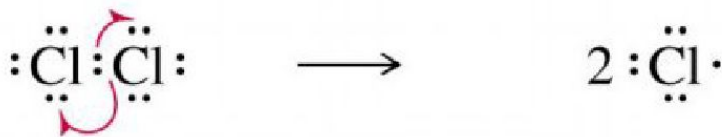
Восстановление – процесс перехода электронов от восстановителя к субстрату.

2. Классификация органических реакций ПО СПОСОБУ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ

В зависимости от способа разрыва связей в атакующем реагенте и субстрате различают три типа механизмов реакций:

А. гомолитический (радикальный), **Б. гетеролитический** (ионный), **В. перициклический** (молекулярный). Классификация органических реакций по этому принципу зависит от того, как происходит разрыв и образование химических связей

При **гомолитическом** разрыве образуются радикалы



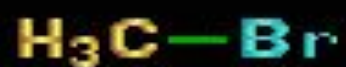
При **гетеролитическом** разрыве образуются ионы



РАЗРЫВ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

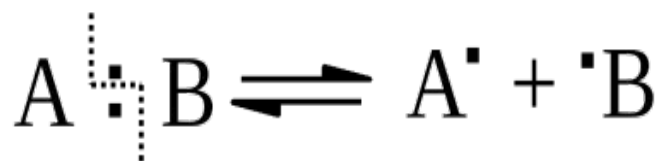


гомолитический



гетеролитический

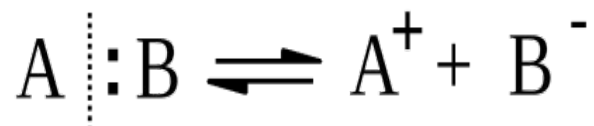
A. Если при разрыве химической связи у **каждого из атомов** остаётся **по одному электрону**, такой тип разрыва называют *гомолитическим*, или *гомолизом* (от греч. слов: *гomo*-одинаковый, *лизис* – расщепление). **Гомолитическим, или свободнорадикальным, называют механизм, в котором при разрыве связей в реагирующих молекулах у каждого из образующихся фрагментов остается по одному электрону**, эти нейтральные частицы с неспаренным электроном и есть **радикалы**. Радикалы не заряжены (электронейтральны), имеют неспаренный электрон, поэтому очень активны.



Такой тип разрыва химической связи характерен для неполярных и малополярных связей. Ему способствуют определённые внешние факторы: **облучение, нагревание**, проведение реакции в **газовой фазе или в среде неполярного растворителя** (чтобы исключить поляризацию связи).

Свободнорадикальный механизм обозначают символом **R**.

Б. Если при разрыве связи пара электронов остаётся у одного из атомов, такой тип разрыва называют *гетеролитическим, или гетеролизом* (*гетерос* - разный, другой). Такой тип разрыва характерен для полярных связей. Ему способствуют наличие полярного растворителя, нагревание, катализаторы (кислоты или щёлочи).



Гетеролитическим, или ионным, называют механизм, в котором при разрыве связей в реагирующих молекулах оба электрона остаются на одном из образующихся фрагментов. Такие частицы называют **ионами**.

Реакции, протекающие по ионному механизму, в зависимости от электронной природы атакующего реагента делят на:

нуклеофильные (символ **Nu**) и **электрофильные** (символ **E**).

В нуклеофильных реакциях атакующим реагентом является нуклеофил (**Nu**), **в электрофильных** — электрофил (**E**).

Нуклеофильными (любящими, ищущими ядра) называют реагенты, которые отдают электронную пару при образовании химической связи с субстратом.

К нуклеофильным реагентам относят анионы и нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподеленными парами электронов или центры с повышенной электронной плотностью.

Типичные нуклеофильные реагенты :

1. Ионы, несущие отрицательный заряд (анионы): OH^- , CN^- , RO^- , NH_2^- , R-COO^- , RS^- , SH^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_3^- , CNS^- и др.;
2. Нейтральные молекулы, содержащие одну или несколько неподеленных пар электронов: NH_3 , R-NH_2 , R_2NH , R_3N , H_2O , R-OH , R-O-R и др.;
3. Молекулы, имеющие центры с повышенной электронной плотностью (алкены, алкадиены, алкины, арены): $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, C_6H_6 ...

Нуклеофилы способны образовывать ковалентную связь с субстратом, атакуя в его молекуле центры с пониженной электронной плотностью.

Электрофильными (ищущими, любящими электроны) называют реагенты, принимающие электронную пару от субстрата при образовании с ним химической связи.

К электрофильным реагентам относят катионы и нейтральные молекулы, имеющие вакантную орбиталь или центры с пониженной электронной плотностью.

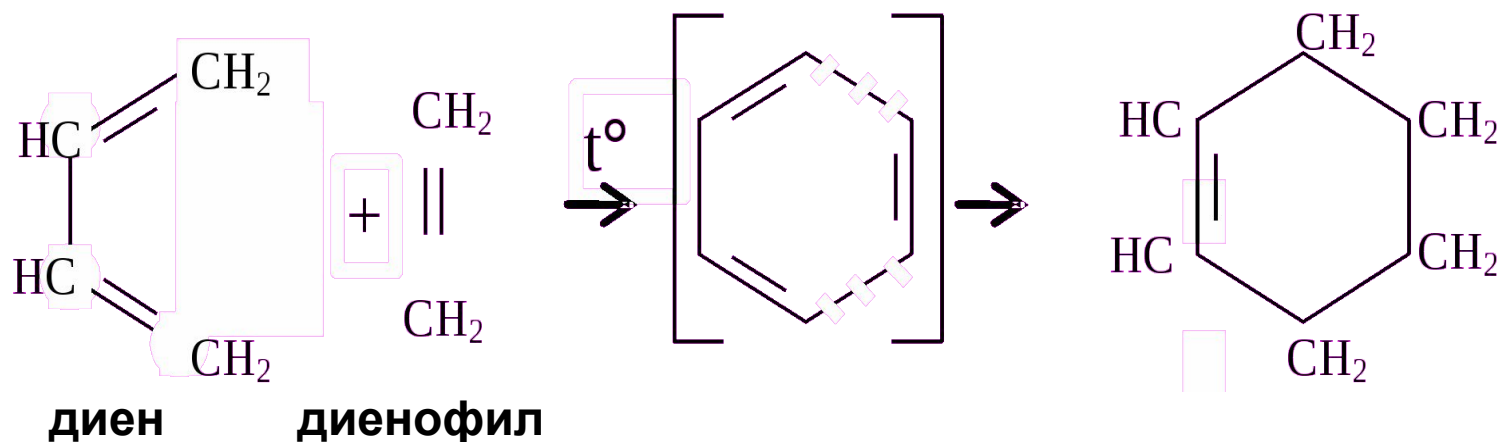
Типичными электрофильными реагентами являются:

1. Ионы, несущие положительный заряд (катионы): протон (H^+), катионы металлов (Me^+), арилдиазоний-катион ($Ar-N_2^+$), протонированный оксид серы(VI) (HSO_3^+), нитроний катион (NO_2^+), нитрозо-катион (NO^+) и др.;
2. Нейтральные молекулы, имеющие вакантную орбиталь: SO_3 , кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $FeBr_3$, $SnCl_4$, BF_3 и др.);
3. Молекулы, имеющие центры с пониженной электронной плотностью: галогенопроизводные углеводородов ($C-Hal^{\delta+}$), карбонилсодержащие соединения $>C^{\delta+}=O$, а также галогены Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Электрофильные реагенты способны образовывать ковалентную связь с субстратом, атакуя в его молекуле центры с повышенной электронной плотностью. Электрофильные и нуклеофильные реакции, подобно процессам окисления и восстановления, неразрывно связаны между собой, то есть в зависимости

В. Кроме гетеро- и гомолитических реакций существуют реакции, которые сопровождаются **одновременным (согласованным) разрывом и образованием связей**. Такие реакции называют молекулярными (синхронными, согласованными).

Типичным **примером** таких реакций является **диеновый синтез** (реакция Дильса-Альдера):



3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОСТИ

В зависимости от молекулярности (число частиц молекул), участвующих в **лимитирующей стадии**, определяющей скорость химической реакции (**самая медленная стадия**) различают: **моно-, би- и тримолекулярные реакции.**

Молекулярность больше трех не наблюдается и обозначается цифровыми индексами «1», «2» и «3», соответственно.

В зависимости от вида реагента огромное количество органических реакций можно разделить на несколько основных типов.

1. Реакции присоединения (A или Ad): $A = B + X-Y \rightarrow AX-BY$

Они характерны для соединений, имеющих кратные связи между атомами углерода, углерода и кислорода, углерода и азота, азота и азота, а также для соединений, содержащих атомы с неподеленными электронными парами и вакантными орбиталями. Реакции присоединения могут происходить по следующим возможным механизмам:

а) электрофильное присоединение (A_E);

б) нуклеофильное присоединение (A_N);

в) радикальное присоединение (A_R);

г) молекулярное (синхронное) присоединение.

2. Реакции замещения (S): $A-B + X-Y \rightarrow A-X + B-Y$

характерны для всех классов органических соединений и могут протекать по следующим механизмам:

а) электрофильное замещение (S_E);

б) нуклеофильное замещение (S_N);

в) радикальное замещение (S_R).

3. Реакции элиминирования (E): $AX-BY \rightarrow A = B + X-Y$

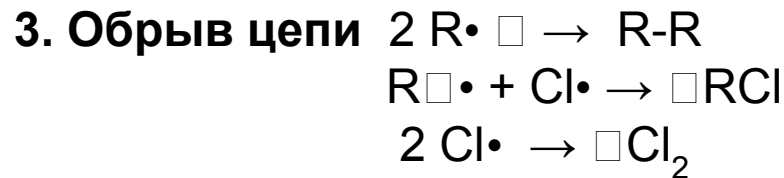
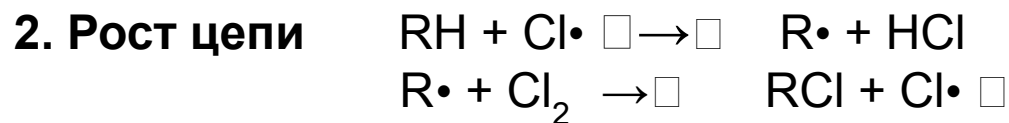
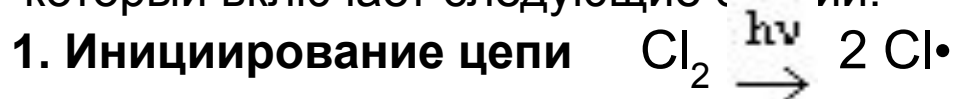
От органических соединений чаще всего отщепляются такие вещества, как вода, галогеноводороды, аммиак. **Реакции отщепления** характерны для галогенопроизводных углеводородов, спиртов, галогено-, гидроксид- и аминокислот и приводят к образованию кратных связей

Механизмы реакций замещения

1. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_R)

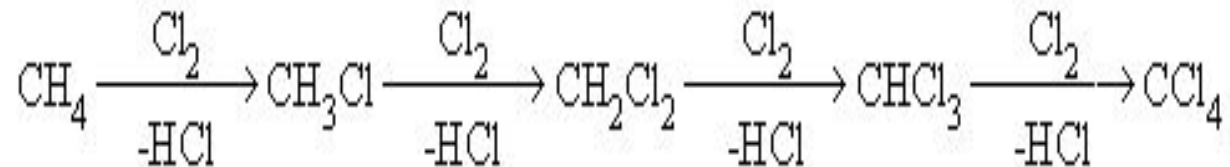
Данный механизм реакций характерен для алканов, циклоалканов, алифатических радикалов других соединений. Ковалентные σ -связи этих соединений неполярны или малополярны, поэтому для них энергетически выгоден гомолитический разрыв связи. Свободные радикалы могут возникать за счет термического (термолиз) или фотохимического (фотолиз) инициирования, а также в результате ОВ реакций.

Реакции галогенирования протекают по цепному радикальному механизму, который включает следующие стадии:



Хлорирование, как правило, не удастся остановить на стадии монозамещения.

Так, при хлорировании метана образуется смесь продуктов моно- и полихлорирования:



CH_2Cl_2 - хлористый метилен

CHCl_3 - хлороформ

CCl_4 - четыреххлористый углерод

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ - дихлорэтан

} растворители

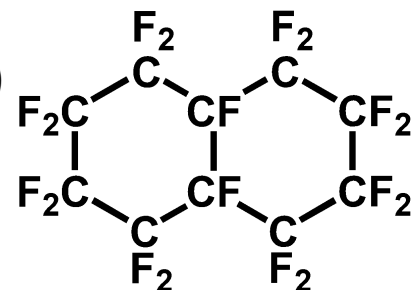


Джеймс Янг Симпсон –
изобретатель наркоза
хлороформом

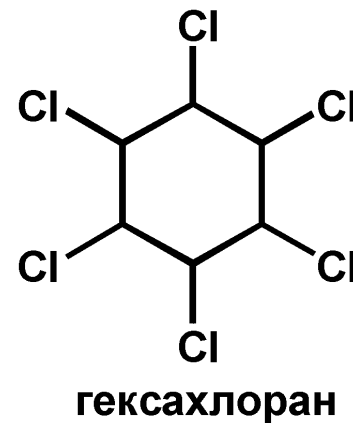
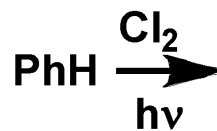
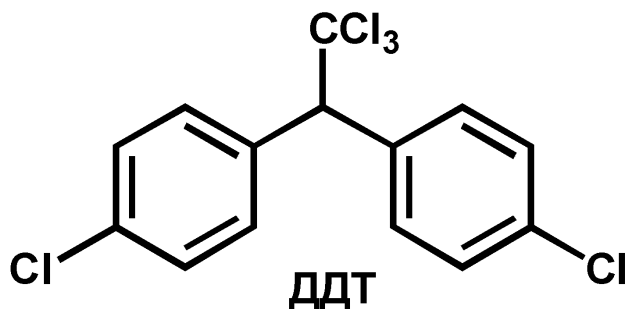
Фреоны - фторхлоруглероды (CF_2Cl_2 , CFCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_3$ - хладагенты, пропелленты)

Тетрафторэтилен – мономер для получения тефлона

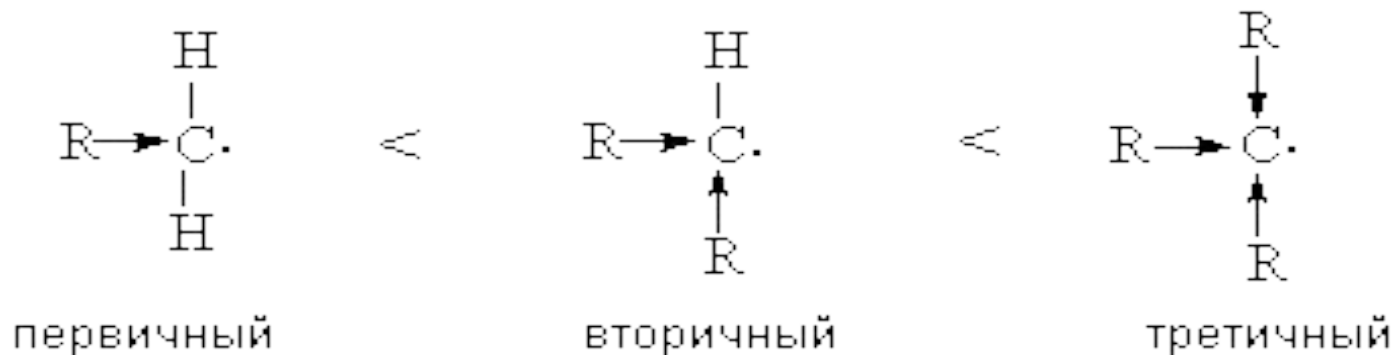
Перфтордекалин – кровезаменитель («голубая кровь»)



Инсектициды

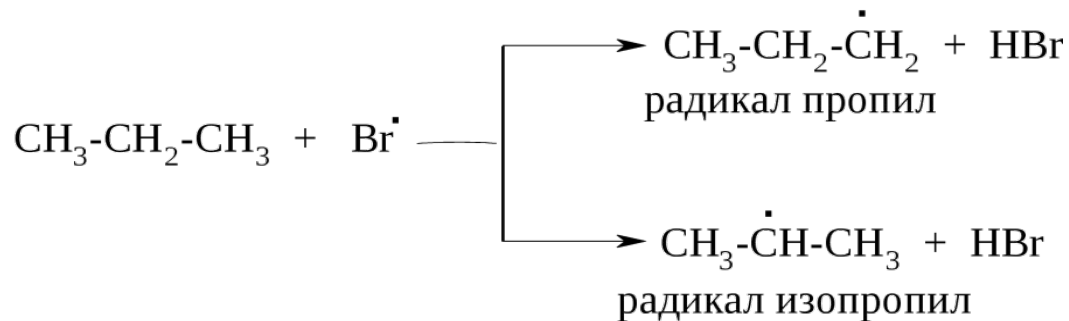
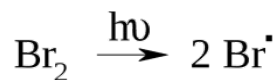


Этот ряд соответствует ряду относительной стабильности алкильных радикалов:

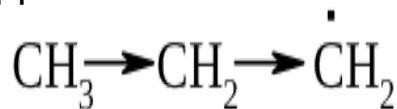
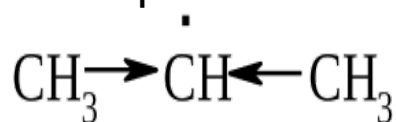


Алкильные группы за счет *+I-эффекта* увеличивают электронную плотность в радикальном центре и тем самым частично заполняют одноэлектронную орбиталь вторым электроном, приводя по существу к делокализации. Свободные радикалы, в которых одноэлектронная орбиталь находится в сопряжении с π -электронной системой кратных связей, являются более устойчивыми, так как в данном случае делокализация неспаренного электрона происходит по всей сопряженной системе:

Реакция бромирования пропана

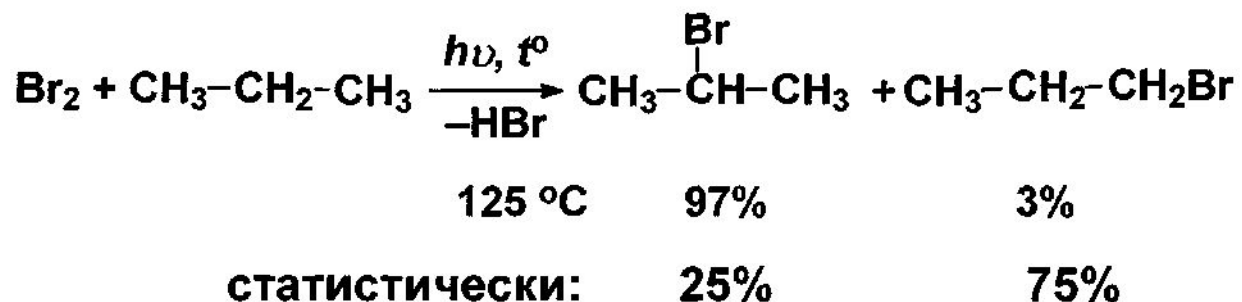


чтобы решить вопрос, какой из продуктов будет преобладать, нужно описать механизм данной реакции. Известно, чем стабильнее промежуточная частица реакции, тем больше вероятность её образования. Необходимо сравнить стабильность двух возможных свободных радикалов, образующихся на стадии роста цепи. Свободные радикалы в целом очень нестабильны, т.к. имеют неспаренный электрон, они «ищут» пару электрону и легко вступают в реакции. Радикал изопропил относительно более устойчив, чем пропил. Это можно объяснить, показав смещение электронной плотности в данных радикалах.

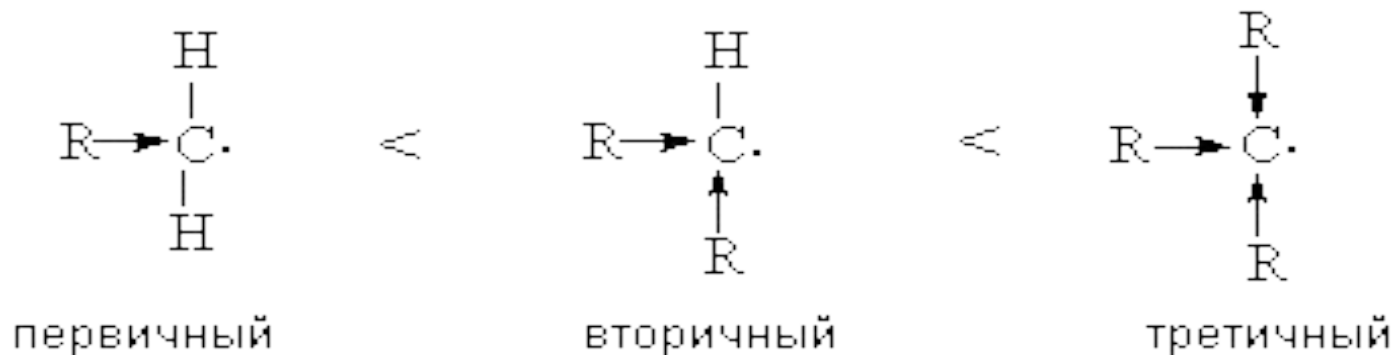


Пропил – первичный радикал, изопропил – вторичный и электронная плотность смещается к углероду с неспаренным электроном с двух сторон, что способствует стабилизации радикала. Вероятность образования радикала изопропила на стадии роста цепи выше, а значит, в дальнейшем именно радикал изопропил имеет больше шансов прореагировать с новой молекулой брома и образовать конечный продукт реакции – 2-бромпропан.

Региоселективность реакций S_R - реакции преимущественно протекают по одному из нескольких возможных реакционных центров (с образованием наиболее стабильных радикалов: для алканов - понаиболее замещенному атому углерода)

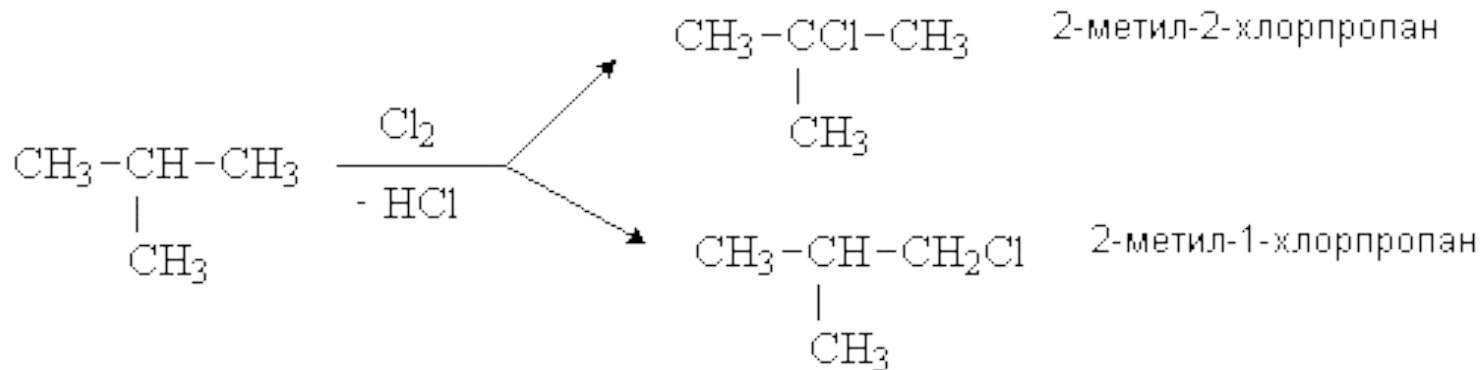


Этот ряд соответствует ряду относительной стабильности алкильных радикалов:



Алкильные группы за счет *+I-эффекта* увеличивают электронную плотность в радикальном центре и тем самым частично заполняют одноэлектронную орбиталь вторым электроном, приводя по существу к делокализации. Свободные радикалы, в которых одноэлектронная орбиталь находится в сопряжении с π -электронной системой кратных связей, являются более устойчивыми, так как в данном случае делокализация неспаренного электрона происходит по всей сопряженной системе:

Если алкан имеет более сложное строение, то возможно несколько направлений замещения с образованием изомерных моногалогенпроизводных. При хлорировании изобутана образуется смесь двух монохлорпроизводных:



Состав продуктов замещения определяется относительной скоростью конкурирующих реакций, которая зависит от относительной реакционной способности связей С-Н и от количества связей С-Н определенного сорта. Установлено, что энергия разрыва связи С-Н уменьшается в ряду:

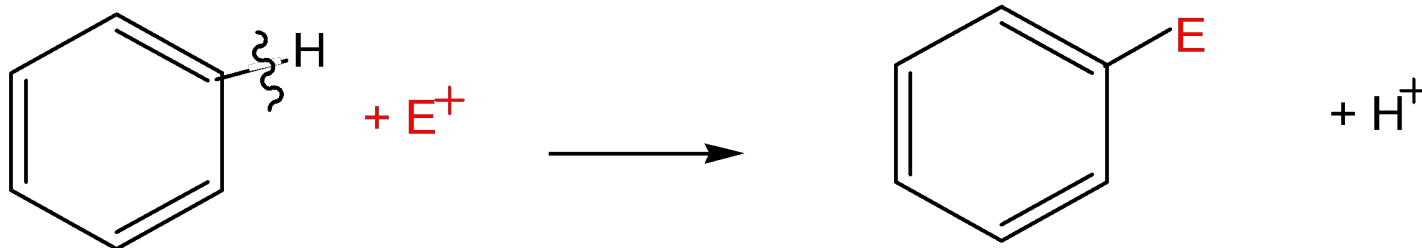


Реакции электрофильного замещения - S_E

Механизм реакции S_E

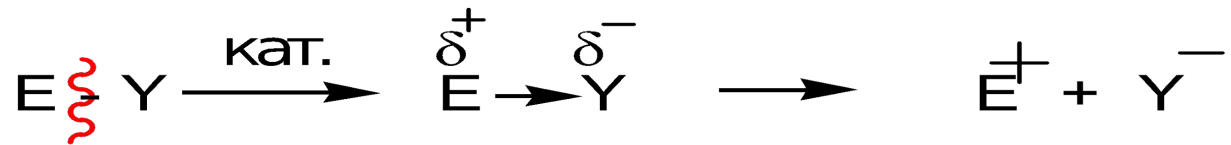
Для соединений ароматического характера, имеющих циклическую π – электрон-ную систему, наиболее характерны реакции электрофильного замещения (S_E).

В общем виде реакция замещения протона в бензольном кольце на электрофильную группу может быть представлена в виде схемы:

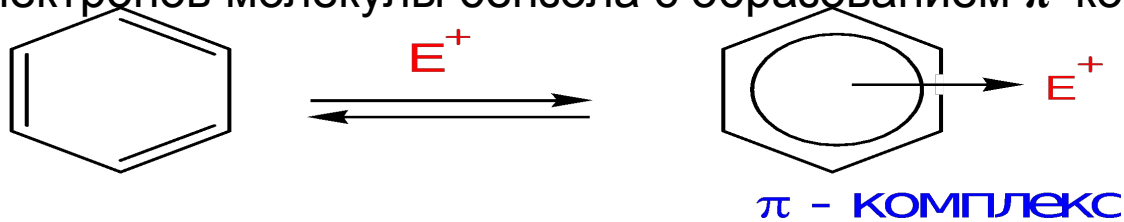


Механизм включает ряд стадий.

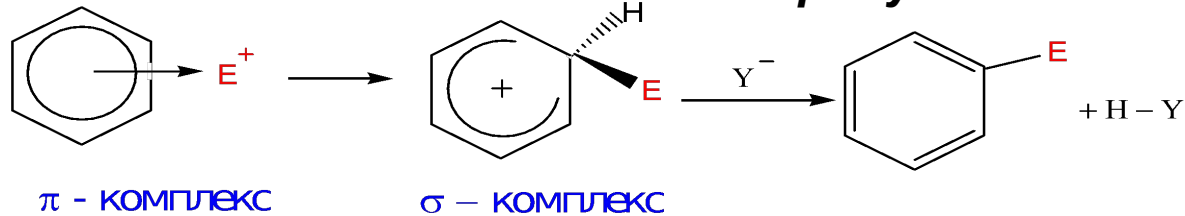
1. Образование электрофильной частицы E^+ :



2. Образование π -**комплекса**: электрофильная частица притягивается секстетом π -электронов молекулы бензола с образованием π -комплекса.

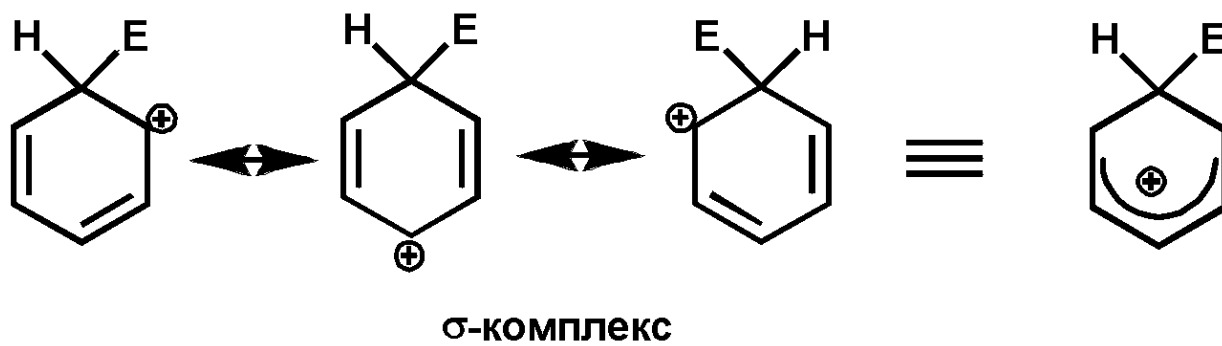
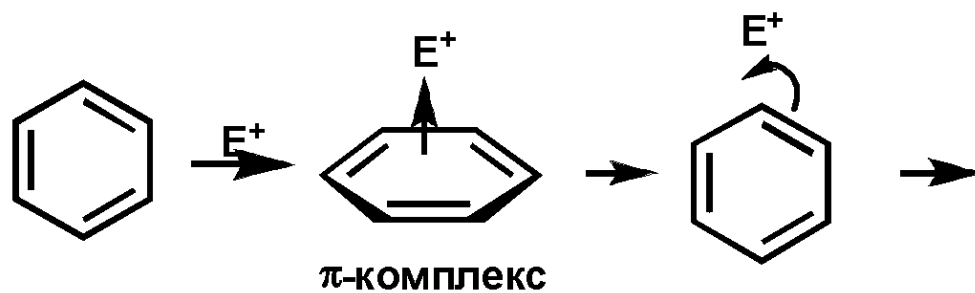


3. Образование σ -**комплекса** и **конечного продукта**:



Электрофил забирает два электрона из бензольного кольца и образует σ -связь с атомом углерода. При этом нарушается ароматичность, т.к. атом углерода кольца перешел в sp^3 -гибридное состояние и образовался σ -комплекс, этот процесс протекает наиболее медленно. Вторая стадия, связанная с отщеплением протона, идет быстро. Ароматическая система восстанавливается и недостающая до секстета пара электронов, связывающая атом водорода с кольцом возвращается в кольцо.

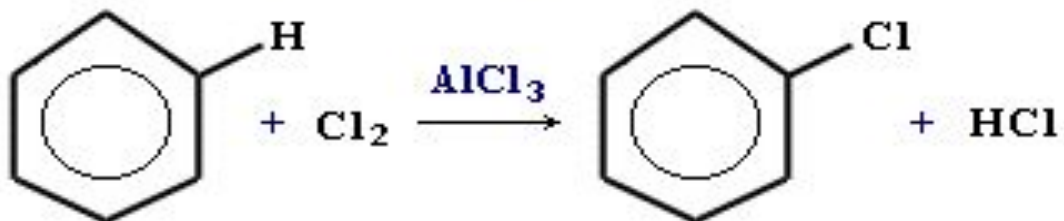
Механизм S_E



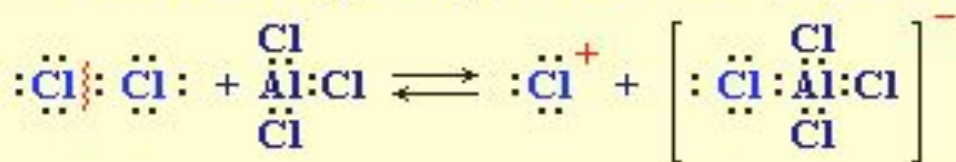
РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

1.

Схема реакции хлорирования бензола

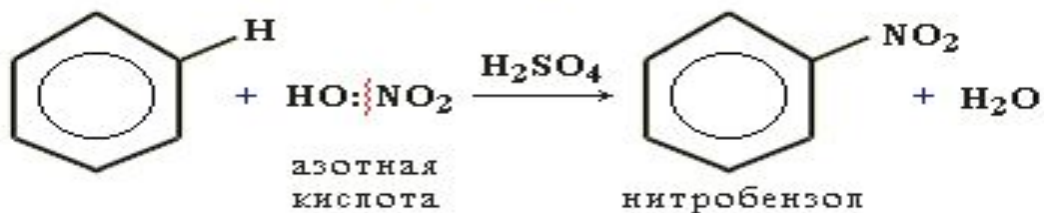


Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :

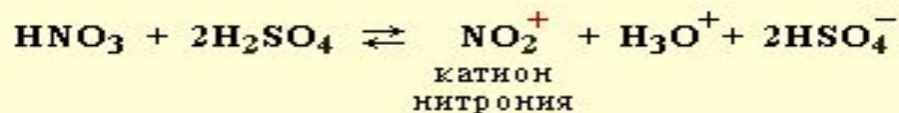


2.

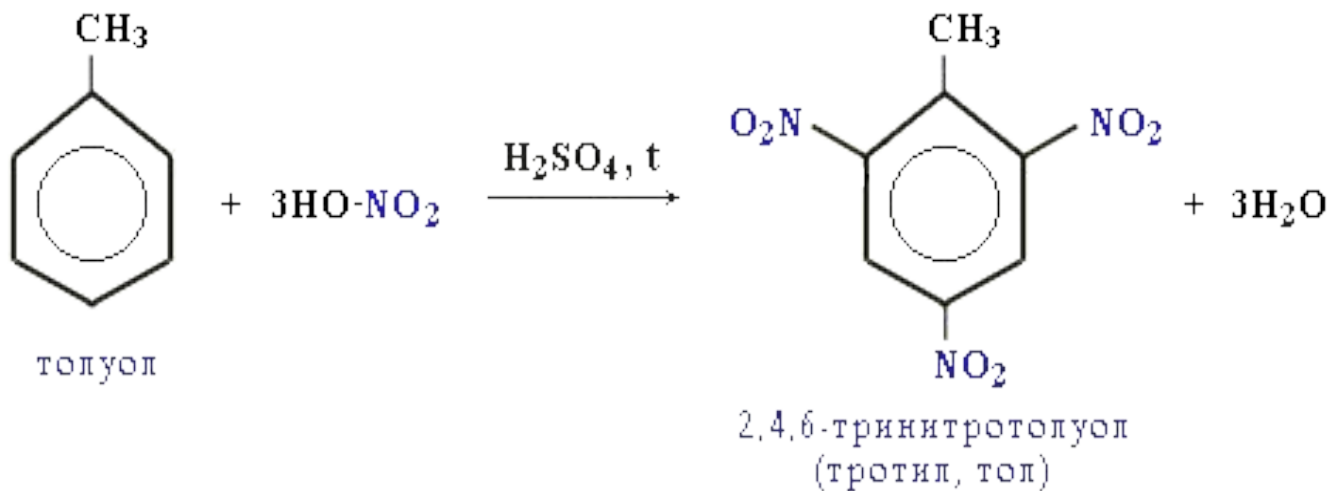
Схема реакции нитрования бензола



Роль серной кислоты - образование электрофила NO_2^+



При нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:

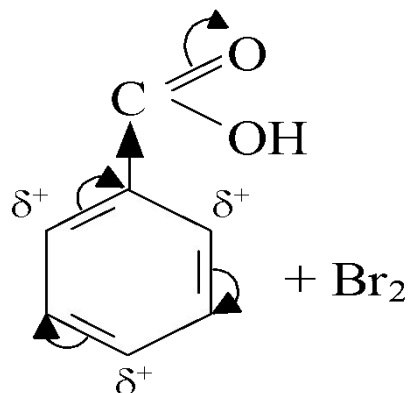


Если в бензольном кольце содержится какой-либо заместитель, то под его влиянием происходит перераспределение π -электронной плотности цикла и новая группа вступает уже в определенные положения по отношению к имеющемуся заместителю. В реакциях S_E монозамещенных бензола, в зависимости от электронной природы заместителя, вступающая группа может занимать преимущественно **орто-**, **мета-** или **пара-**положения, а реакция соответственно протекать быстрее или медленнее, чем с незамещенным бензолом.

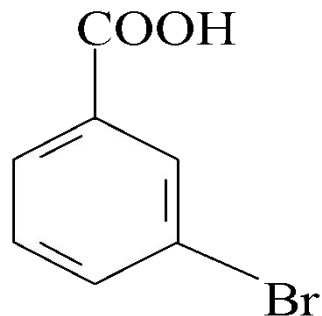
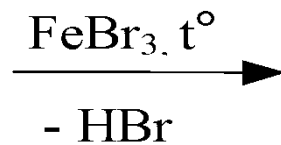
По влиянию на направление реакций электрофильного замещения и реакционную способность бензольного кольца заместители можно разделить на две группы: **заместители I рода** (**орто-**, **пара-ориентанты**) и **заместители II рода**

*К заместителям I рода относятся атомы и атомные группы, проявляющие **положительный индуктивный или положительный мезомерный** эффекты: $-O^-$, $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$, $-OR$, $-NHCOR$, $-OCOR$, $-SR$, $-F$, $-Cl$, Br ,*

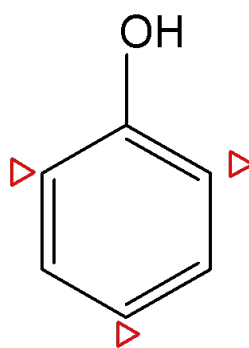
*К заместителям II рода относятся группы, проявляющие **отрицательный индуктивный или отрицательный мезомерный** эффекты: $-NR_3$, $-NH_3$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-CN$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, и др.*



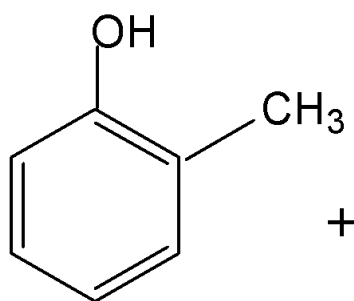
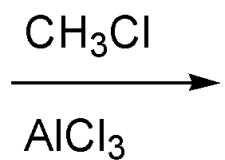
бензойная
кислота



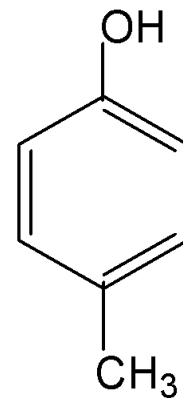
мета-бромбензойная
кислота



фенол



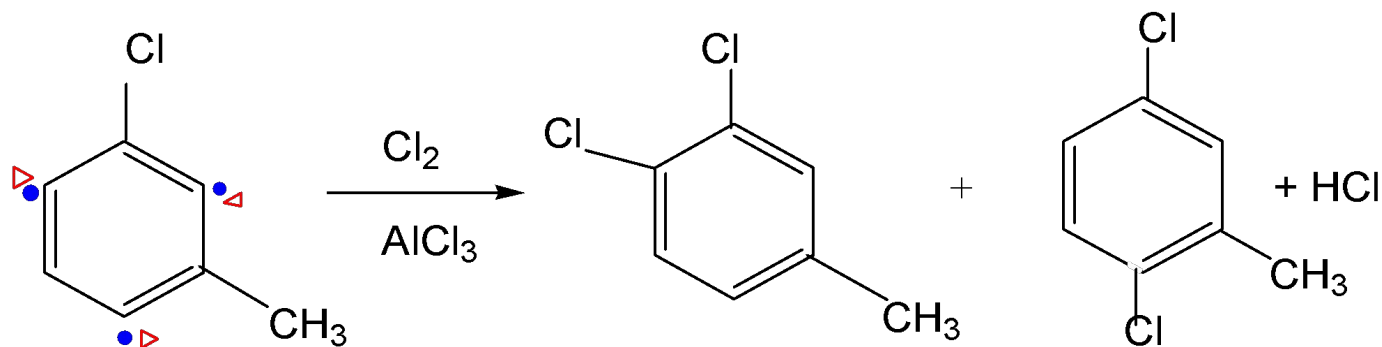
о - метилфенол



п - метилфенол



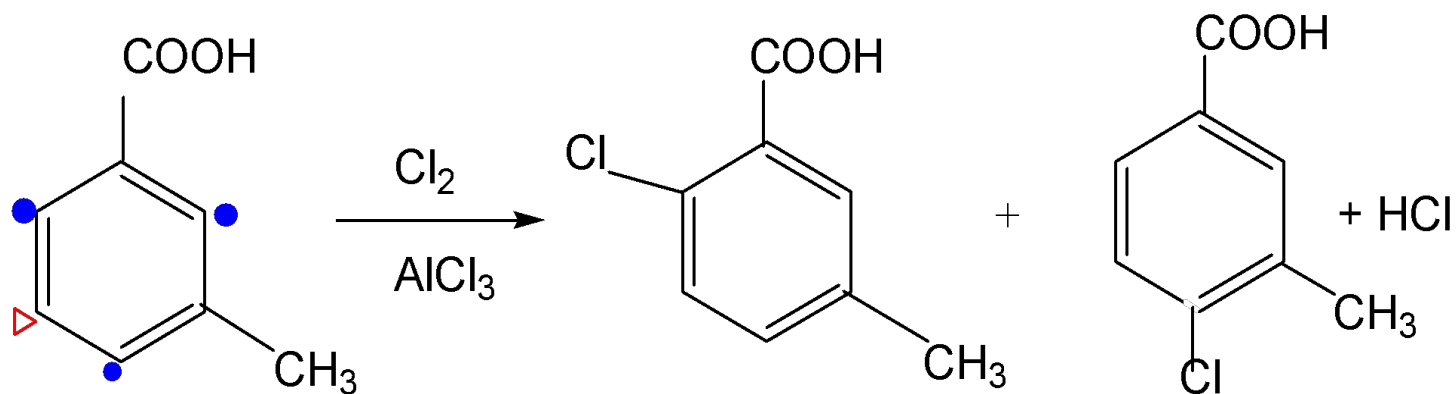
При наличии в кольце двух заместителей, которые направляют третий заместитель в одно и то же положение, ориентация будет согласованной.



Если в бензольном кольце имеются заместители 1 и 2 рода, то введение третьего заместителя определяет заместитель 1 рода.

Если в бензольном кольце имеются два заместителя в 1,3 положениях, то маловероятно, что между ними войдет третий заместитель.

При наличии в бензоле двух заместителей, которые направляют новые группы в разные положения, ориентация будет несогласованной. Если заместители обладают разной ориентирующей силой, то ориентацию определяет более сильный ориентант (1 рода).



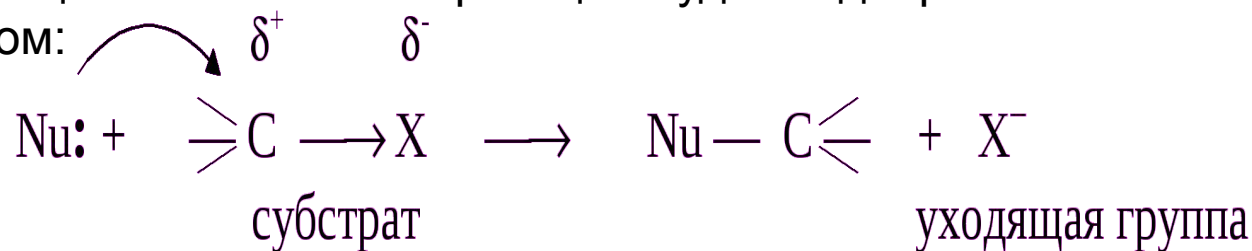
В этом примере более сильным ориентантом будет метильная группа (1 рода).

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (S_N)

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

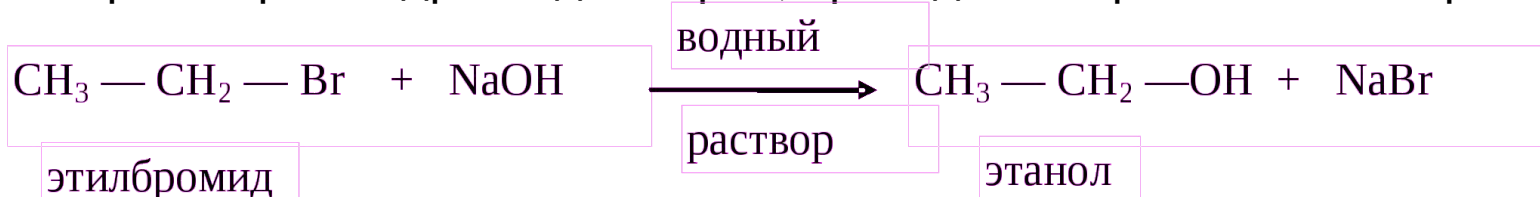
Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода характерны для галогенопроизводных, спиртов и простых эфиров. Для них установлено, что нуклеофильное замещение может протекать по двум механизмам: S_N1 и S_N2 .

Наличие в молекуле электрофильного центра обуславливает реакции S_N . В алкилгалогенидах и спиртах из-за различия в электроотрицательности $C \rightarrow \text{Гал}$ и $C \rightarrow \text{ОН}$, связь сильно поляризована, что приводит к появлению электрофильного центра, т. е. атома углерода несущего частично положительный заряд (Такой атом углерода в процессе химической реакции будет подвергаться атаке нуклеофильным реагентом:

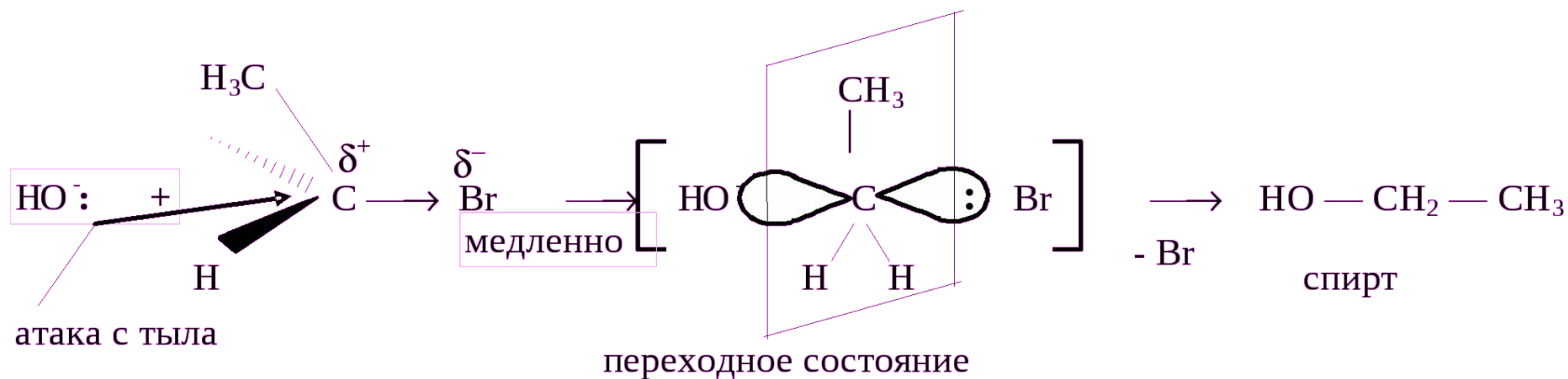


В процессе реакции происходит гетеролитический разрыв связи $C-X$, электроны связи переходят к электроотрицательному элементу X , а новая связь $C-Nu$ образуется за счет пары электронов нуклеофильного реагента.

У первичных алкилгалогенидов реакции нуклеофильного замещения протекают по бимолекулярному механизму (S_{N2}). Взаимодействие бромистого этила с водным раствором гидроксида натрия, приводит к образованию спирта:



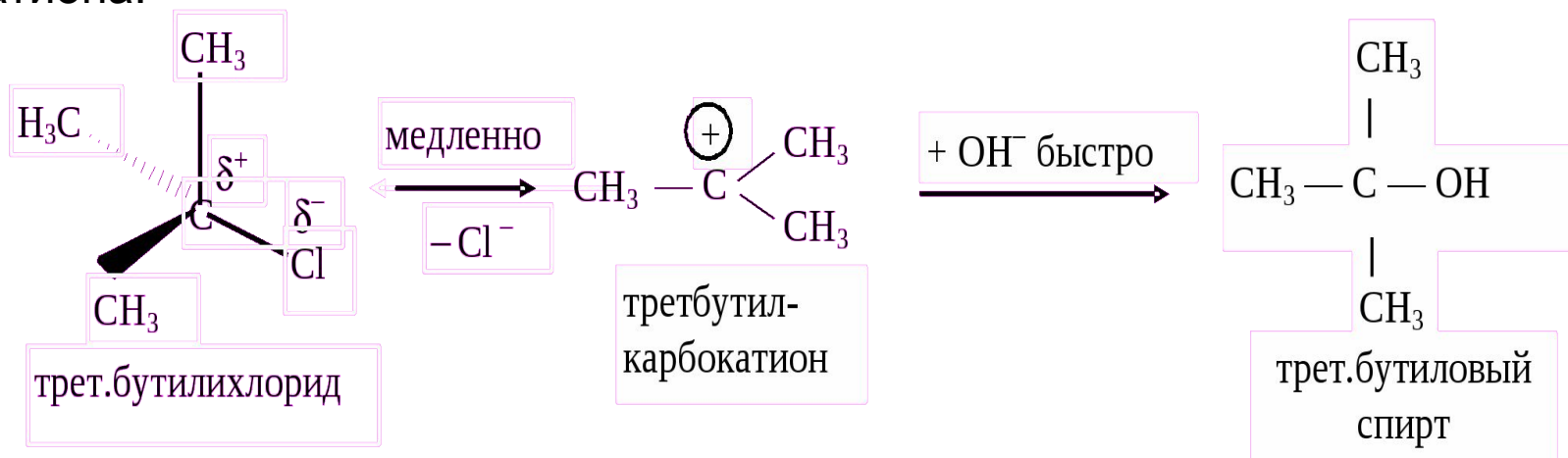
Механизм реакции: в водном растворе щелочь диссоциирует с образованием гидроксид иона OH^- , который является нуклеофилом. Атом углерода, связанный с бромом, находится в sp^3 -гибридизованном состоянии и имеет тетраэдрическую конфигурацию. Нуклеофил OH^- приближается к электрофильному центру с электростатически наиболее выгодной стороны (атака с тыла), что приводит к формированию плоскостного (sp^2 -гибридизация) переходного состояния:



Образование новой связи $\text{C}-\text{OH}$ и разрыв старой связи $\text{C}-\text{Br}$ происходят одновременно. Скорость реакции в целом зависит от концентрации двух частиц-субстрата и нуклеофила, поэтому описанный механизм - S_{N2} (бимолекулярный).

Для третичных алкилгалогенидов и вторичных с объемными заместителями реакция нуклеофильного замещения идет в две стадии. Это связано с тем, что объемные заместители у sp^3 -гибридизованного атома углерода создают пространственные затруднения для атаки нуклеофила с тыла.

На первой, наиболее медленной стадии, происходит гидролиз связи в исходном алкилгалогениде под действием дипольных молекул воды с образованием карбокатиона.

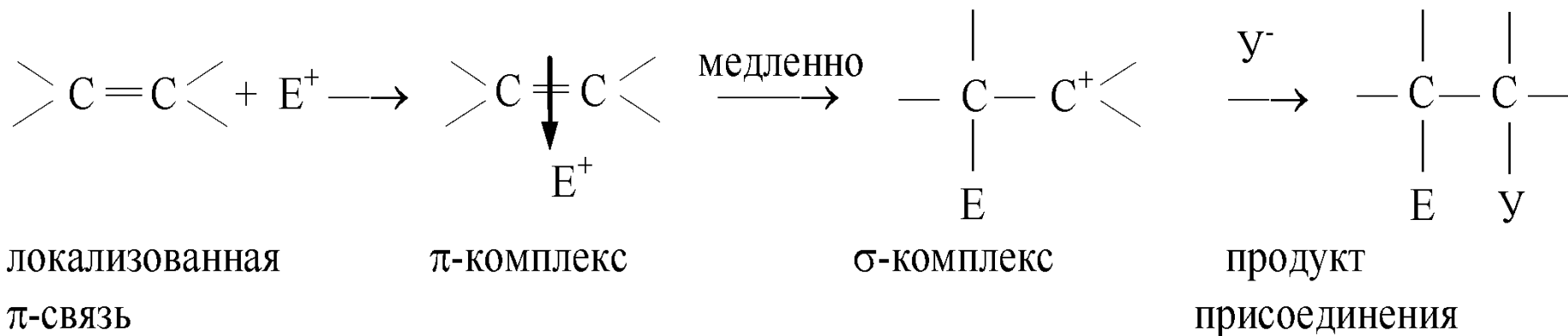


На второй стадии карбокатион быстро реагирует с нуклеофилом. Из двух последовательных стадий наиболее медленной стадией, определяющей скорость процесса, является первая. Образование карбокатиона происходит только из одной молекулы — алкилгалогенида (вода не учитывается), и поэтому процесс в целом является мономолекулярным — S_N1 .

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A)

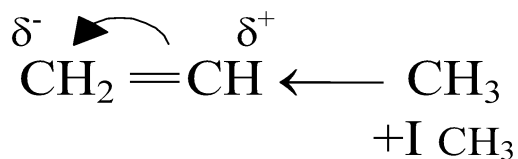
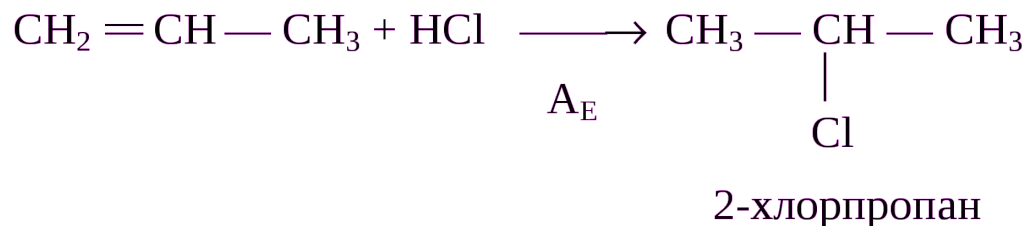
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A_E)

При действии электрофильного реагента на изолированную двойную связь происходит разрыв менее прочной π-связи, и результатом реакции является присоединение. Реакция протекает стадийно через образование π- и σ-комплексов:



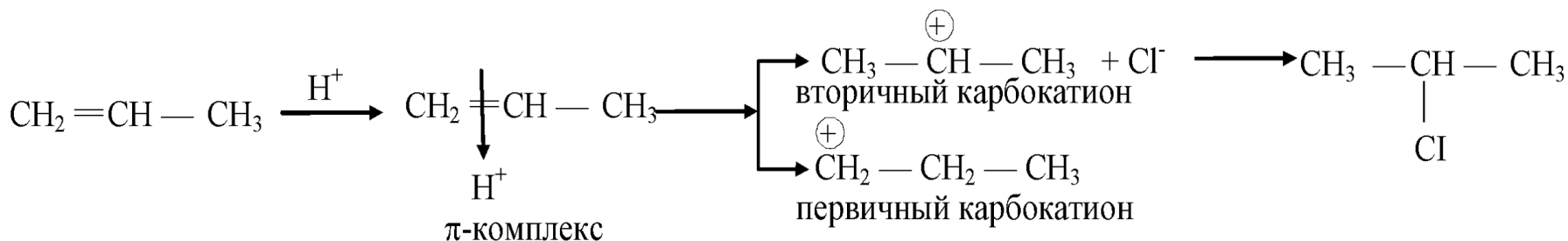
Скорость лимитирующая стадия реакции — образование σ-комплекса.

Взаимодействие пропена (несимметричный алкен) с хлороводородом:



В соответствии с эмпирическим правилом Марковникова водород присоединится к наиболее гидрированному атому углерода, а галоген к наименее гидрированному, т. е. реакция приводит к одному из двух возможных изомерных продуктов присоединения (региоселективная реакция). В исходном алкене π -связь поляризована за счет $+I_{\text{CH}_3}$. В результате на первом углеродном атоме возникает избыточная электронная плотность, что будет облегчать атаку электрофила именно по этому углеродному атому (**статический фактор**).

При атаке на π -связь электрофила (H^+) возможно образование двух карбокатионов, причем более устойчивым будет вторичный, так как две метильные группы обладающие $+I_{CH_3}$, лучше компенсируют положительный заряд, чем одна этильная группа (**динамический фактор**).



Химические реакции имеют тенденцию идти в направлении образования более стабильных частиц, то оба фактора действуют согласованно, что и приводит к образованию 2-хлорпропана. Если статический и динамический факторы противоположны, доминирует динамический фактор.

Химические реакции имеют тенденцию идти в направлении образования более стабильных частиц, то оба фактора действуют согласованно, что и приводит к образованию 2-хлорпропана. Если статический и динамический факторы противоположны, доминирует динамический фактор.

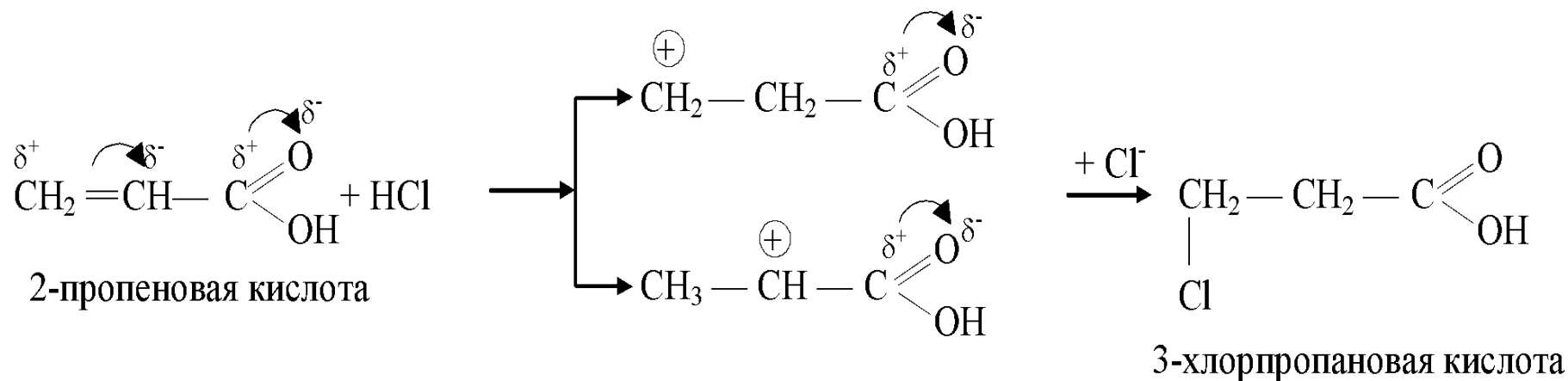
Современное правило Марковникова имеет следующую интерпретацию:

направление присоединения реагентов типа HX к несимметричным непредельным соединениям определяется действием статического (распределение электронной плотности до начала атаки реагента) и динамического (устойчивость образующихся промежуточных катионов) факторов



Марковников
Владимир
Васильевич
(1837-1904)
1869 -правило

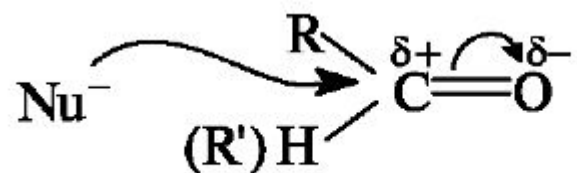
Если в несимметричном алкене имеется электроноакцептор, или реакция идет по свободно-радикальному механизму (пероксидный эффект Караша), присоединение может идти с нарушением правила Марковникова (против правила Марковникова):



МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A_N)

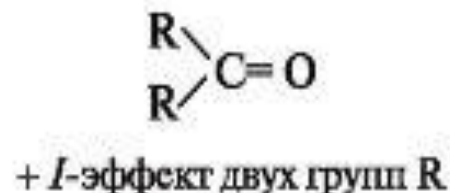
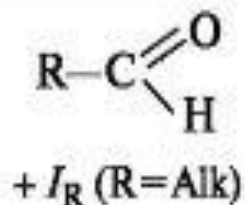
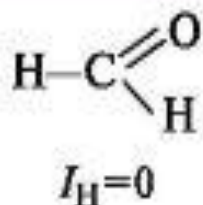
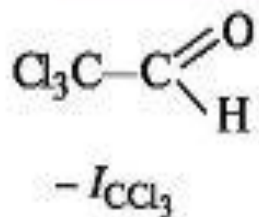
Общее описание механизма нуклеофильного присоединения A_N

Легкость нуклеофильной атаки по атому углерода карбонильной группы альдегида или кетона зависит от величины частичного положительного заряда на атоме углерода, его пространственной доступности и кислотно-основных свойств среды.



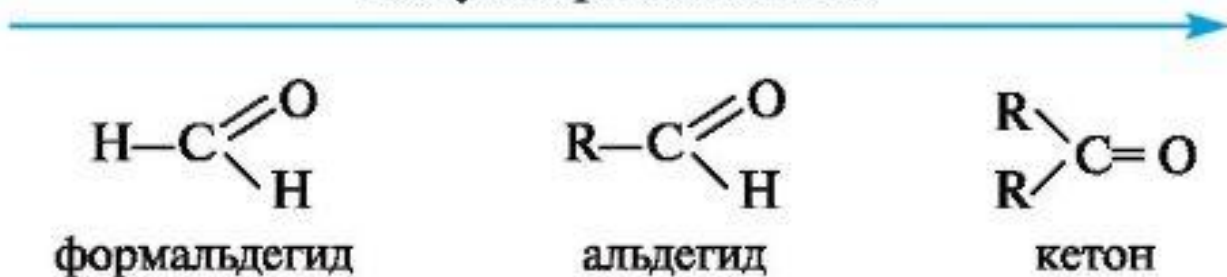
С учетом электронных эффектов групп, связанных с карбонильным атомом углерода, величина частичного положительного заряда δ^+ на нем в альдегидах и кетонах убывает в следующем ряду:

Уменьшение δ^+ на карбонильном атоме углерода

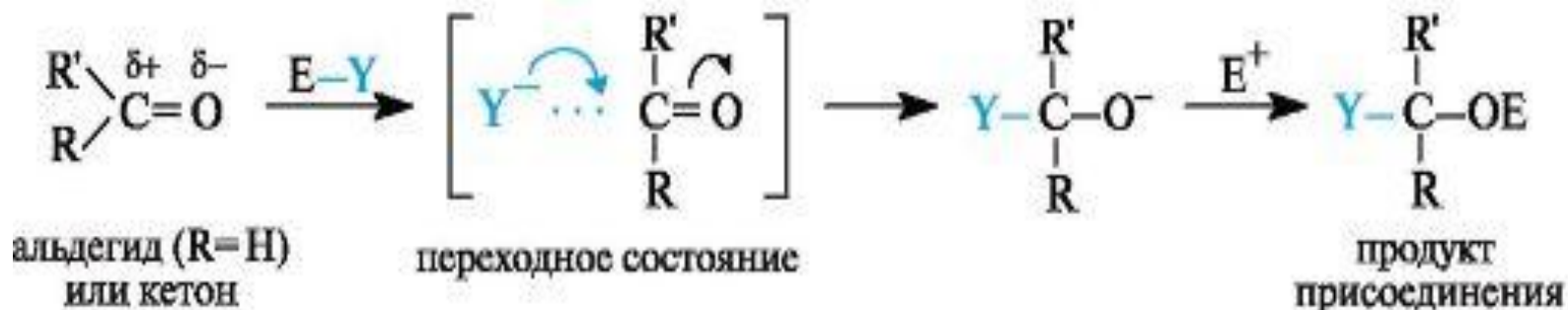


Пространственная доступность карбонильного атома углерода уменьшается при замене водорода более объемистыми органическими радикалами, поэтому альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны.

*Увеличение пространственной затрудненности
для нуклеофильной атаки*

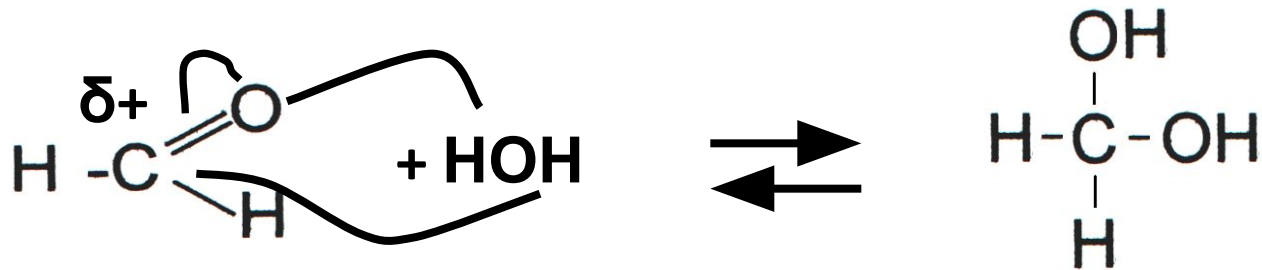


Общая схема реакций нуклеофильного присоединения A_N к карбонильной группе включает нуклеофильную атаку по карбонильному атому углерода, за которой следует присоединение электрофила к атому кислорода.



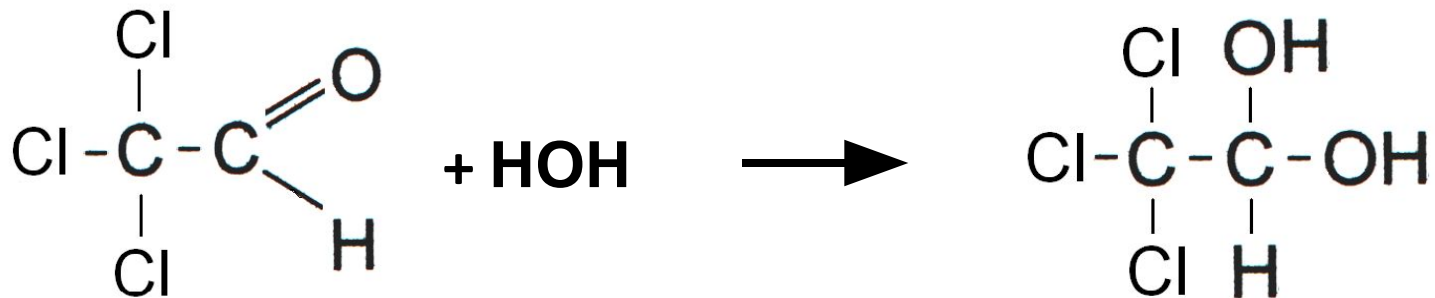
РЕАКЦИИ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ



формальдегид

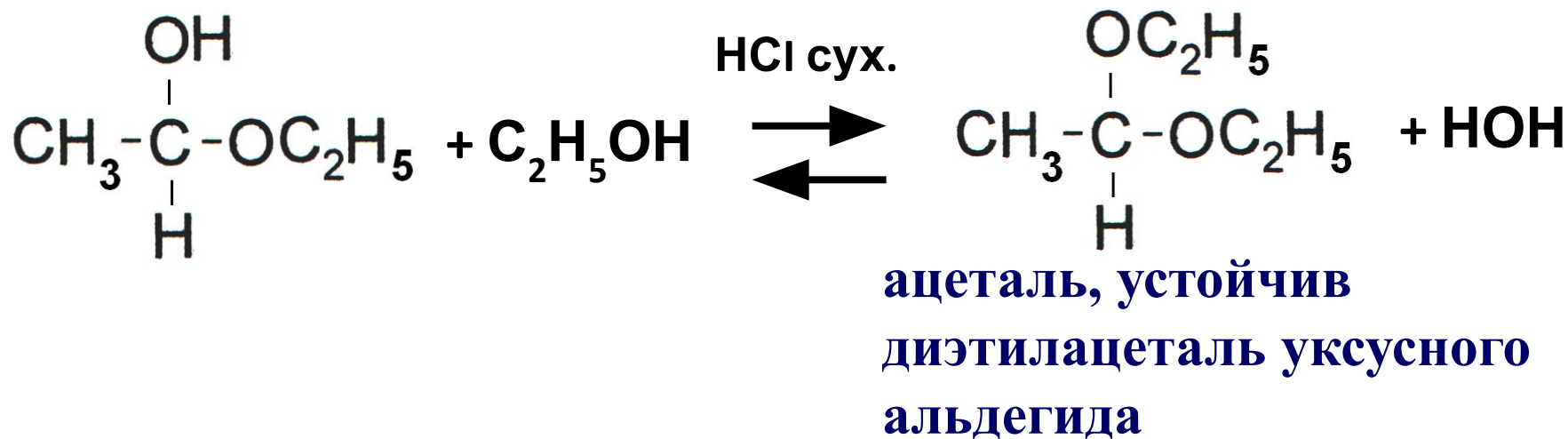
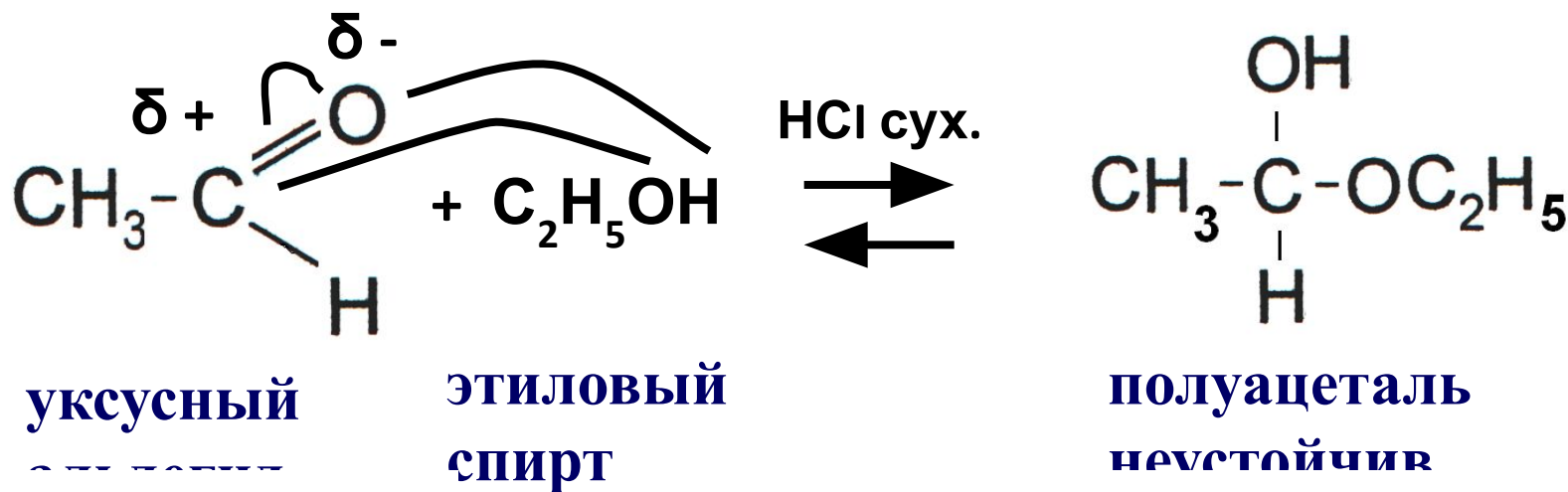
гидрат формальдегида



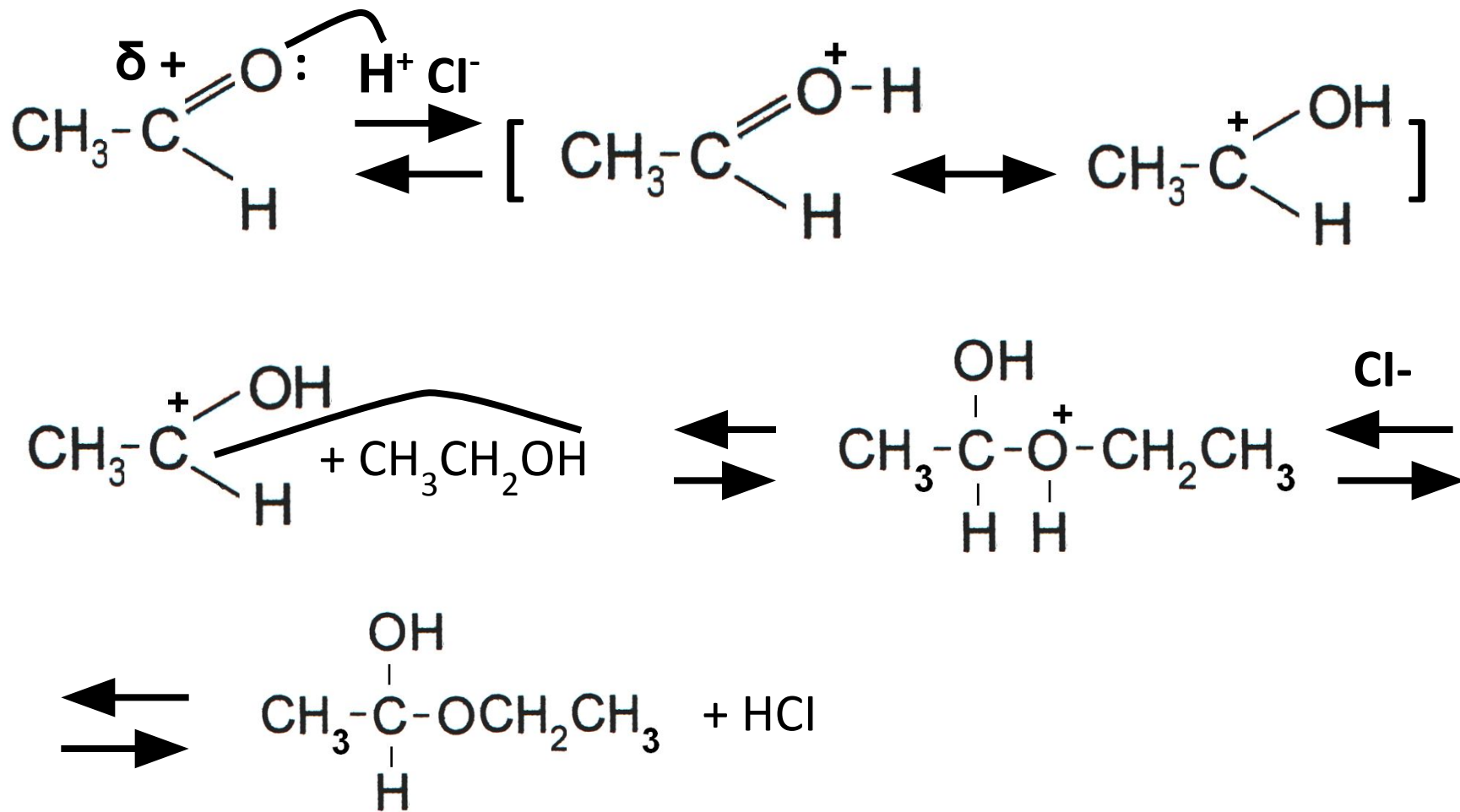
хлораль

**хлоральгидрат
устойчив**

2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ

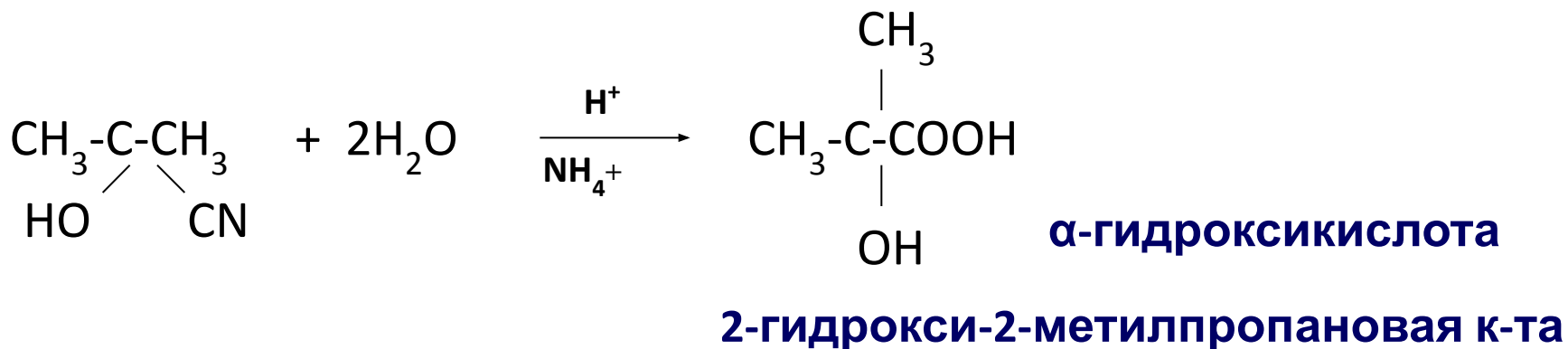
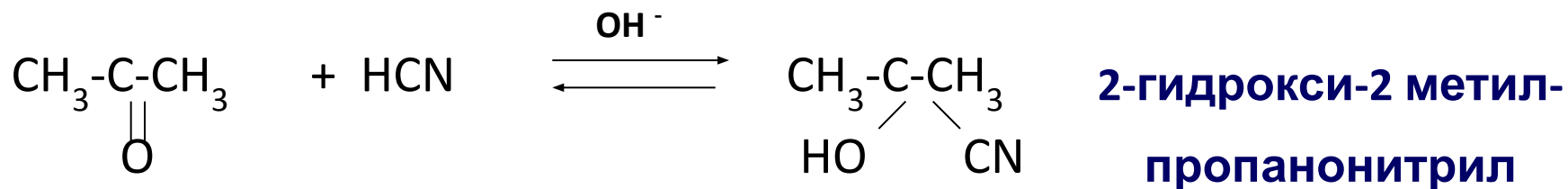
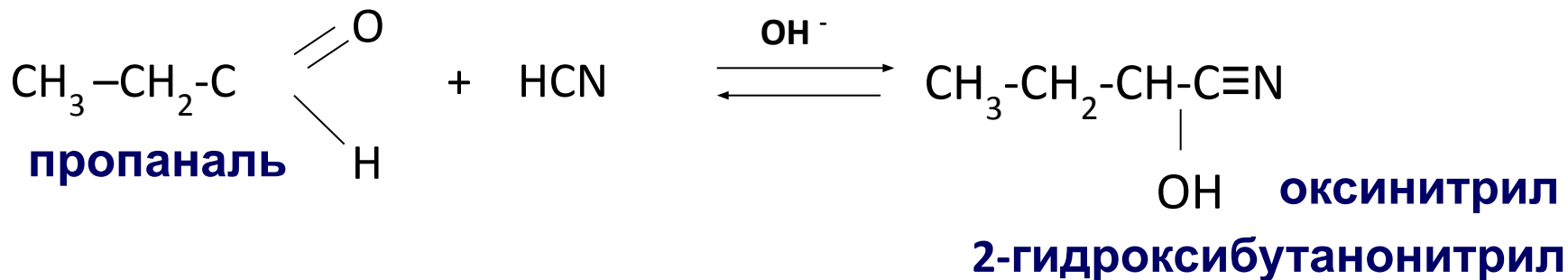


Механизм реакции образования полуацеталей



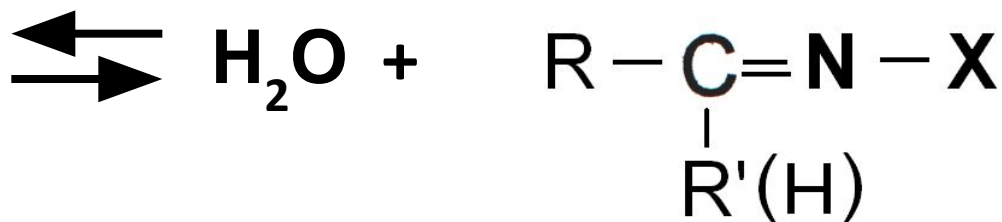
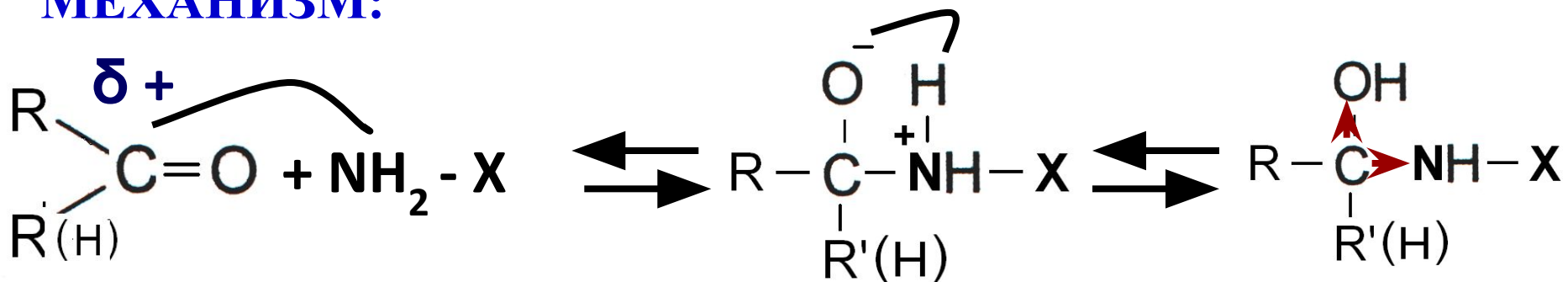
Реакции с углеродсодержащими нуклеофилами

Присоединение циановодородной кислоты



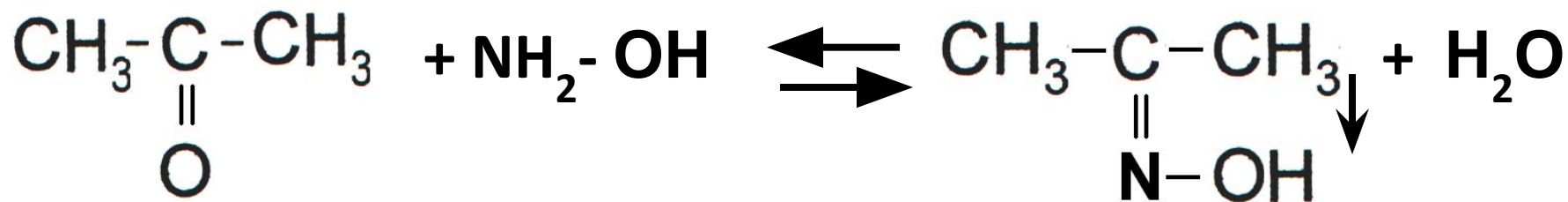
Реакции карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофилами $A_N - E$

МЕХАНИЗМ:



**МОНОЗАМЕЩЕННЫЙ
ИМИН**

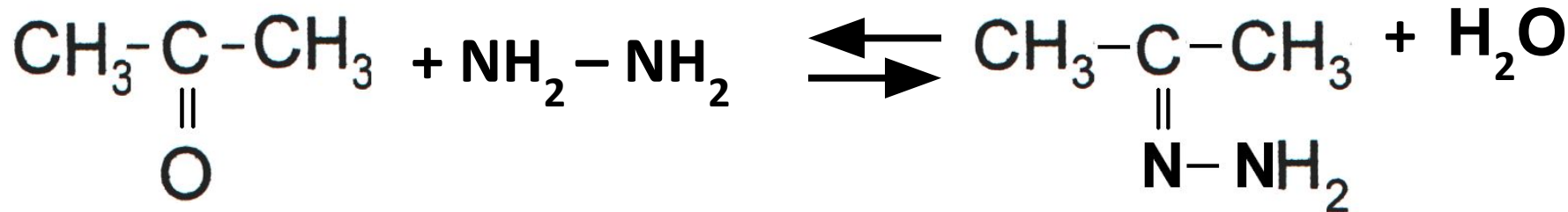
Реакции карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофилами $A_N - E$



ацетон

гидроксиламин

оксим

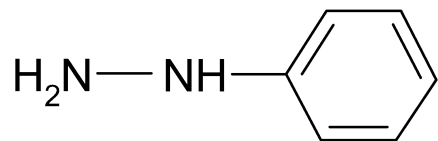


ацетон

гидразин

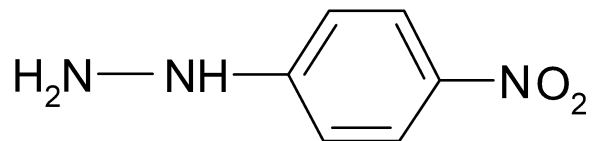
гидразон

Реакции карбонильных соединений с азотсодержащими нуклеофилами $A_N - E$



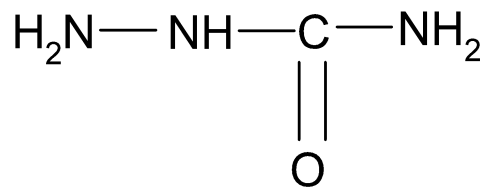
фенилгидразин

фенилгидразоны



п-нитрофенилгидразин

п-нитрофенилгидразоны



семикарбазид

семикарбазоны