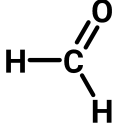
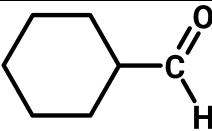
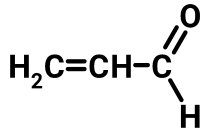
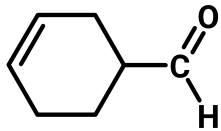
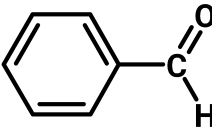
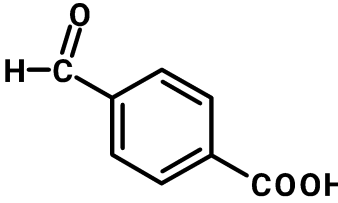
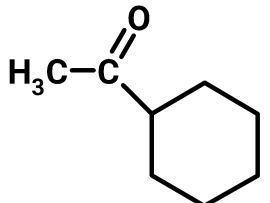
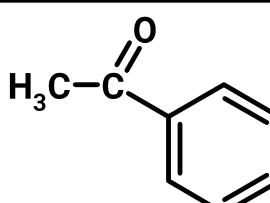


Карбонильные соединения

Альдегиды

		IUPAC	Тривиальные названия
	Алифатический, насыщенный	Метаналь	Формальдегид
	Алициклический, насыщенный	Циклогесанкарбальдегид	
	Алифатический, непредельный	Пропеналь	Акролеин
	Алициклический, непредельный	Циклогекс-3-ен-1-карбальдегид	
	Ароматический	Бензальдегид	
	Старшая группа- карбоксильная	4-Формилбензойная кислота	

Кетоны

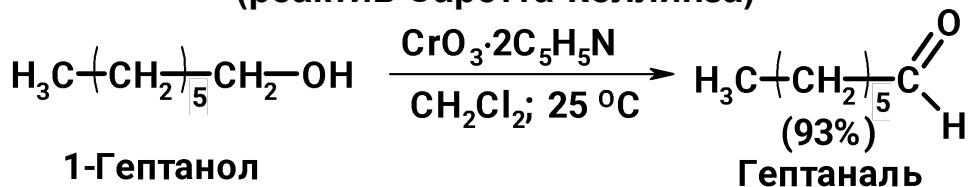
		IUPAC	Тривиальные названия
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Несимметричный, непредельный	3-Бутен-2-он	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексилкетон
	Несимметричный, ароматический	Ацетофенон 1-Фенилэтанон	Метилфенилкетон
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Старшая группа - карбоксильная	3-Оксобутановая кислота	

Способы получения

Окисление спиртов

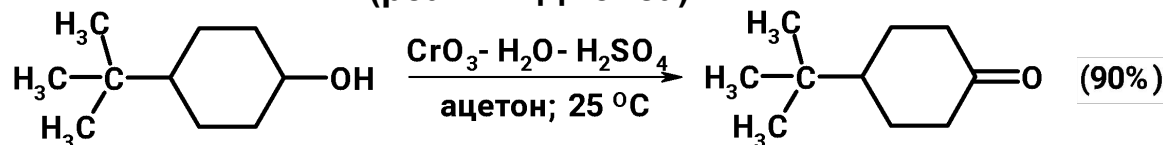
Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)

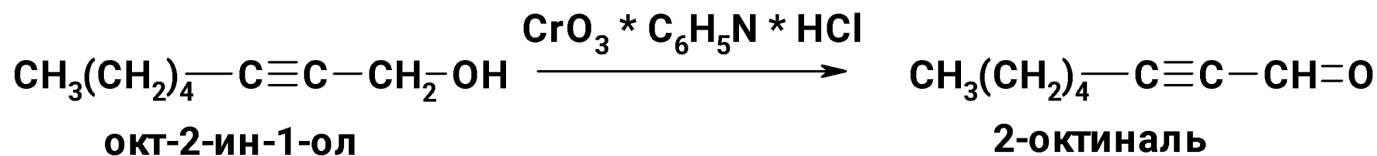


4-т рет -бутилциклогексанол

4-т рет -бутилциклогексанон

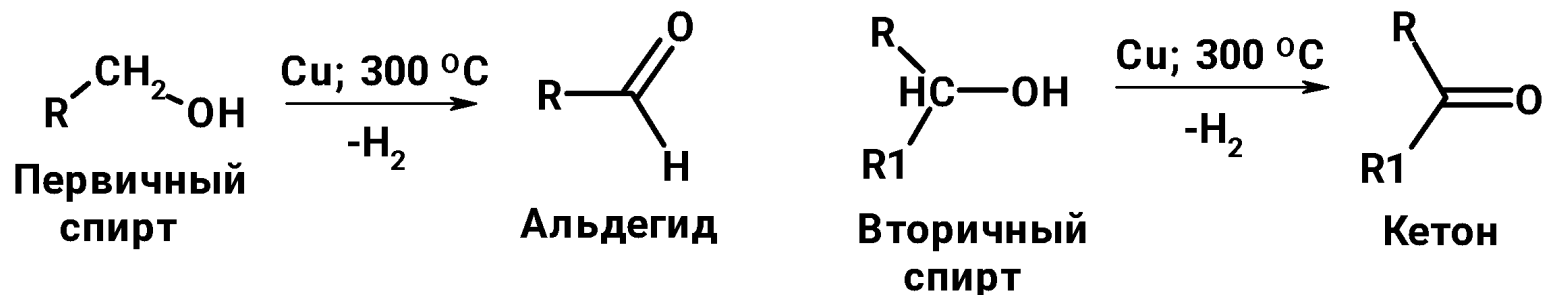
Непредельные первичные спирты – непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



Окисление спиртов до альдегидов и кетонов: см. Реутов, т.2, стр. 266-277

Дегидрирование спиртов.

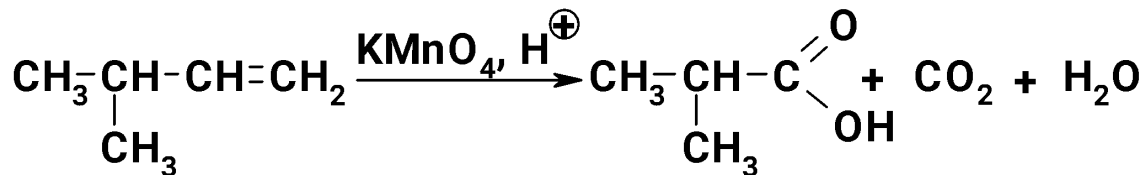
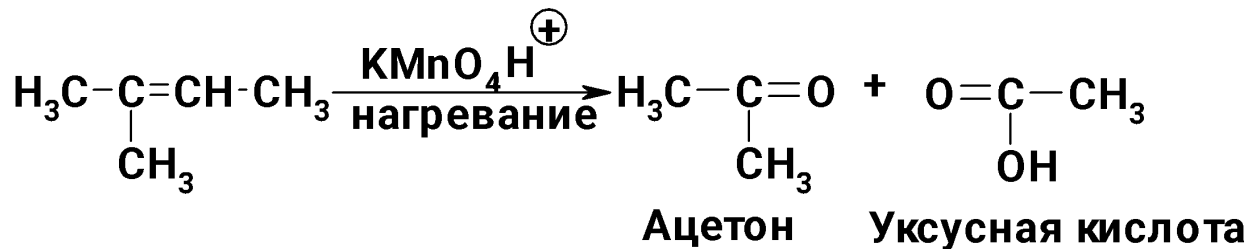


Окисление алкенов

Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

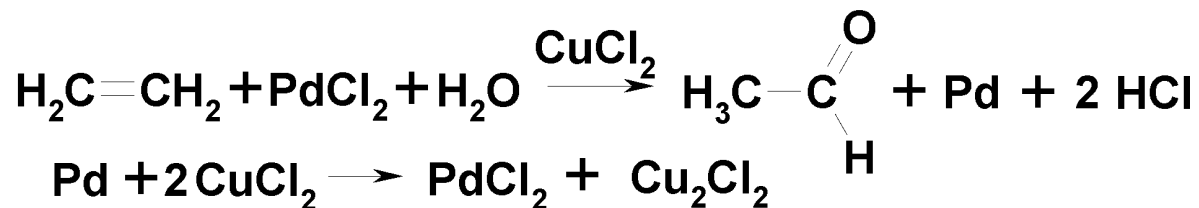
Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



изомасляная кислота

Вакер-процесс: каталитическое окисление этена в ацетальдегида.
 Основной промышленный способ получения ацетальдегида.

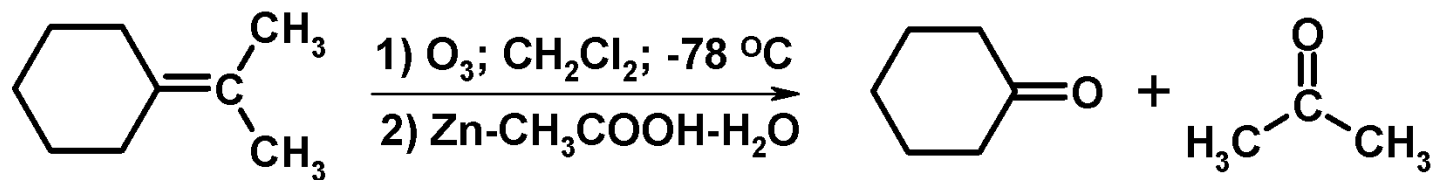
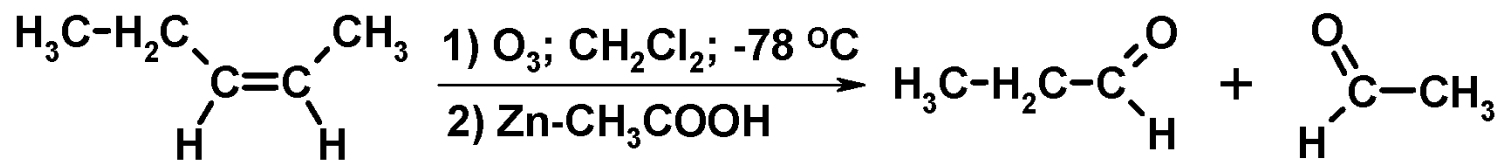


Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

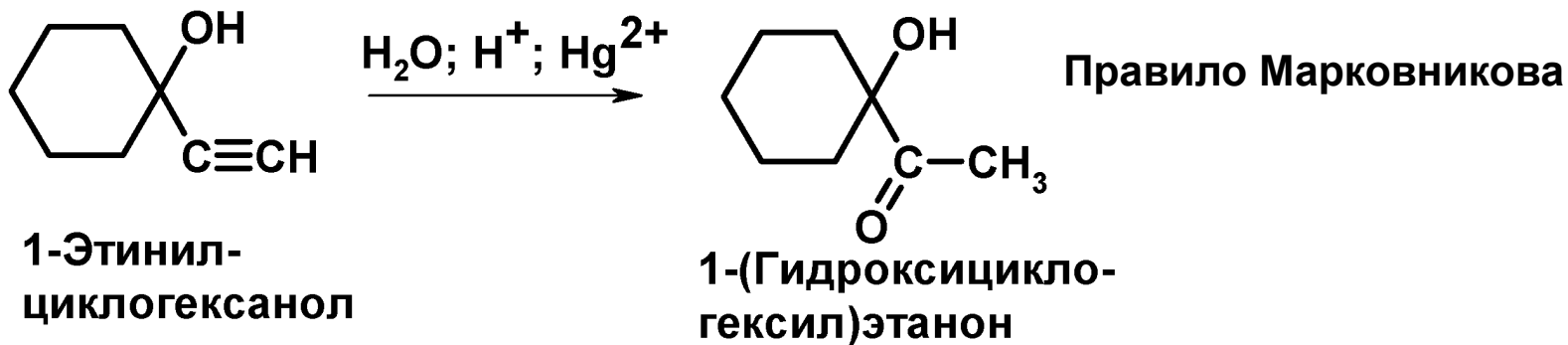
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



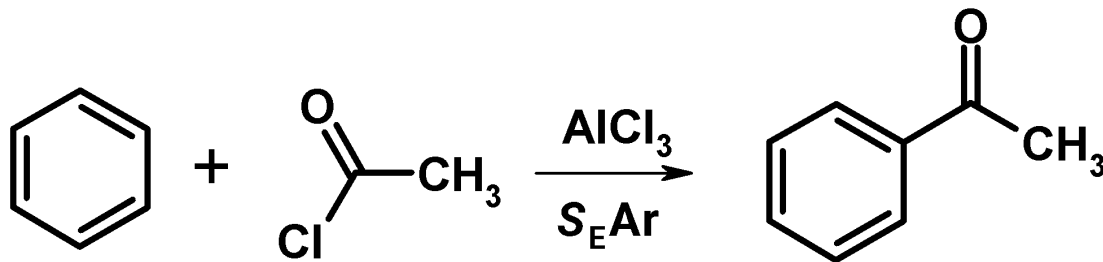
Изопропилиден-
циклогексан

Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



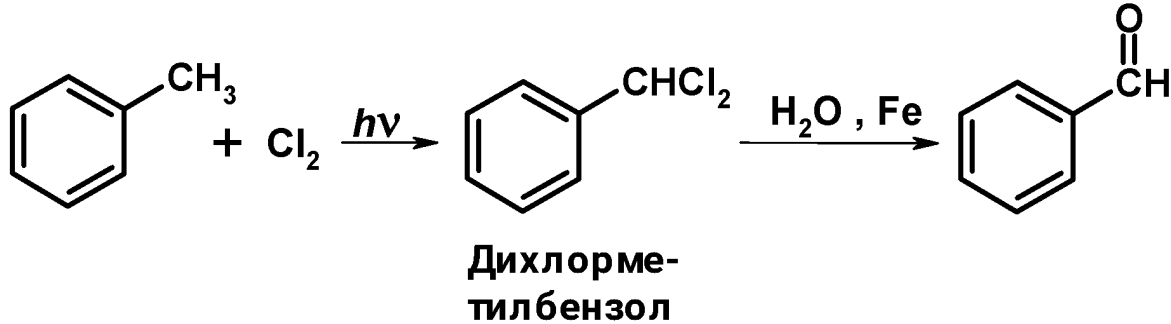
Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

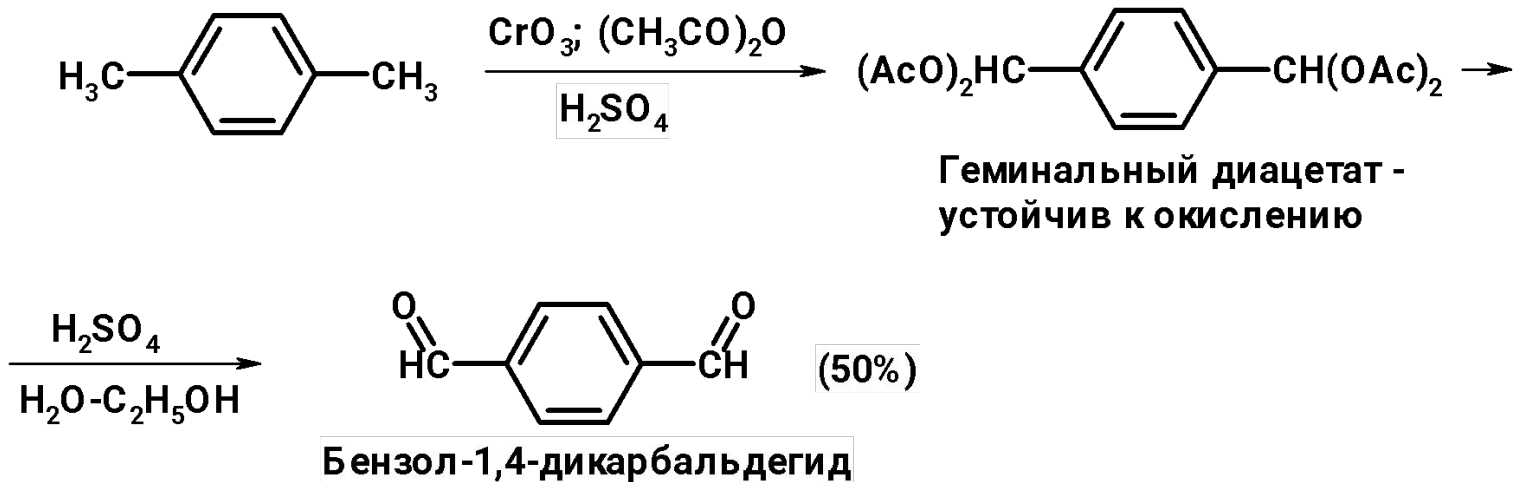


Гидролиз дигалогенпроизводных

Ароматические альдегиды

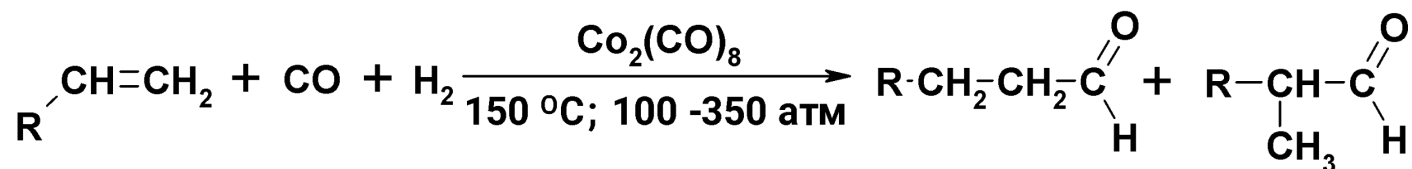


Окисление ароматических метилпроизводных

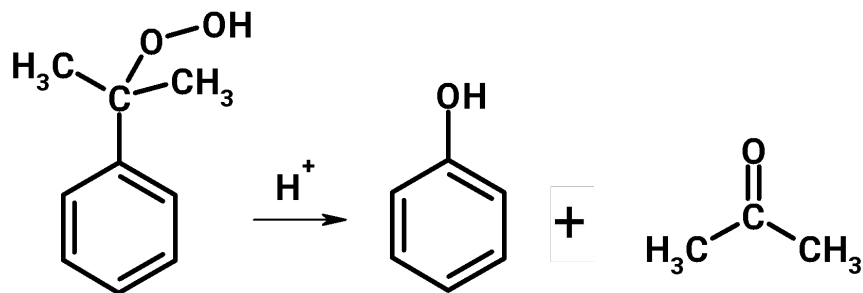


Гидроформилирование алкенов

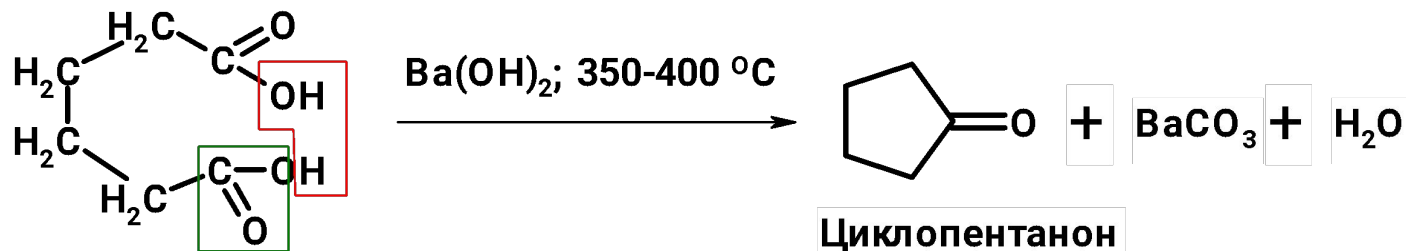
Гомогенный металлокомплексный катализ



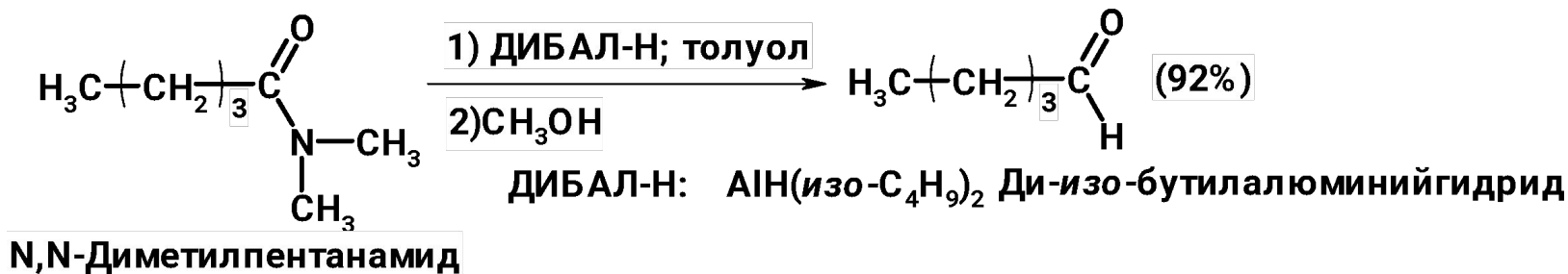
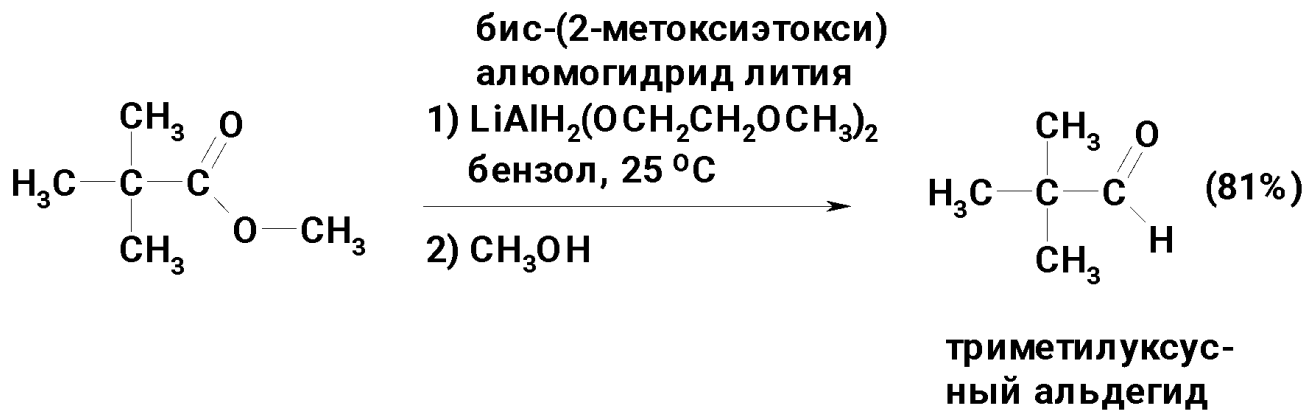
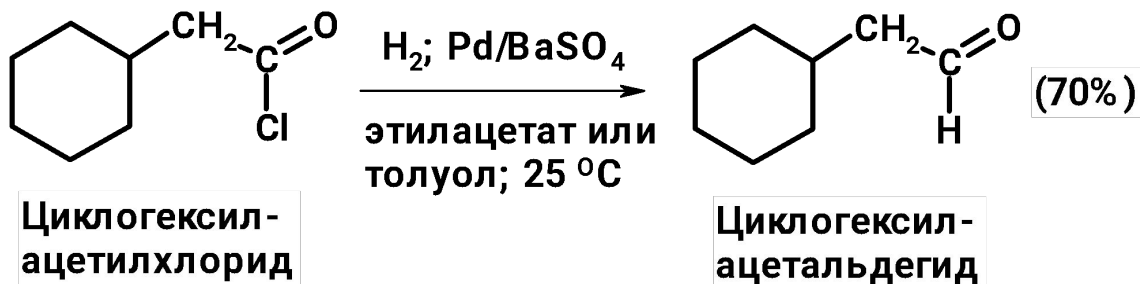
Реакция Удриса-Сергеева



Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

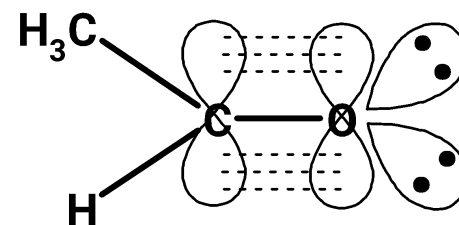
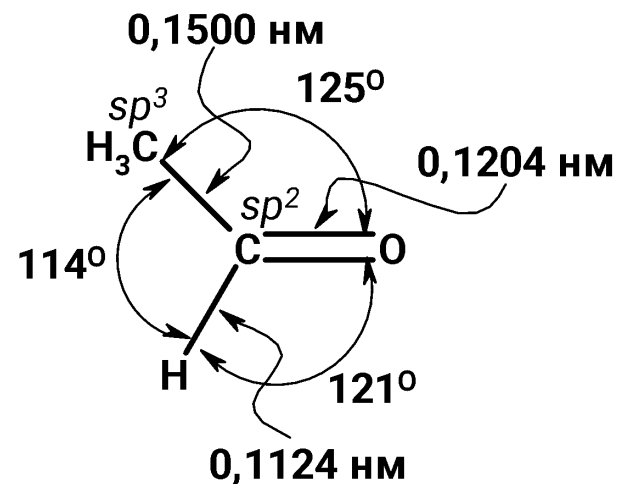


Восстановление производных карбоновых кислот

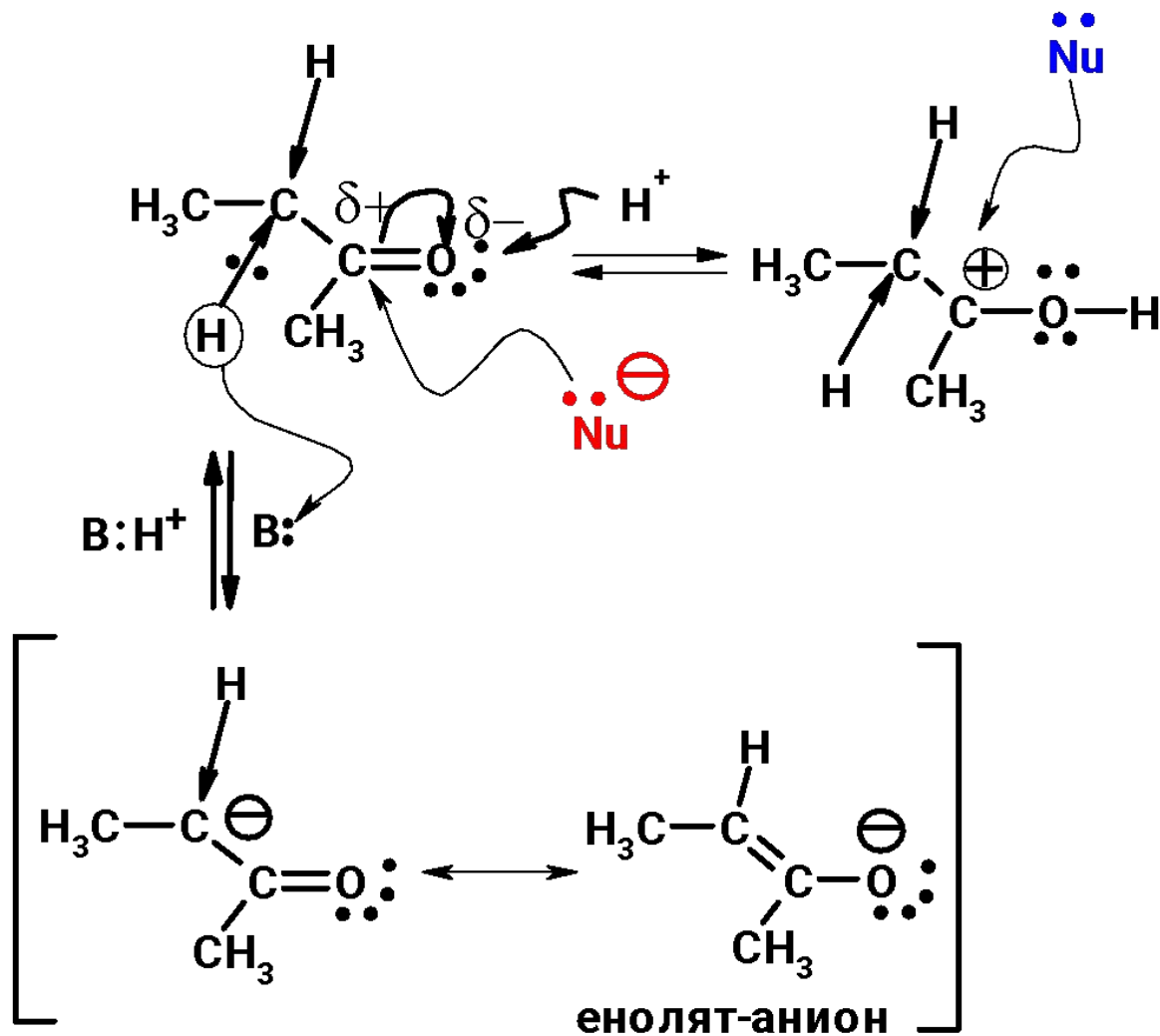


Физические свойства и строение молекулы.

Соединение	Мол. масса	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ бутаналь	72	76
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ бутанон	72	78
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ пентан	72	36
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5$ диэтиловый эфир	74	35
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 1-бутанол	74	117



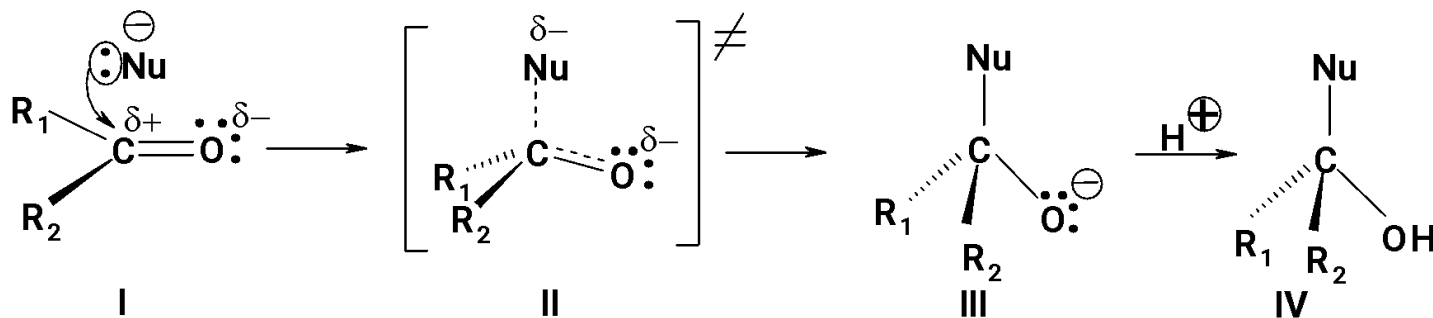
Кислотность, основность, способность к енолизации



Химические свойства

Нуклеофильное присоединение Ad_N

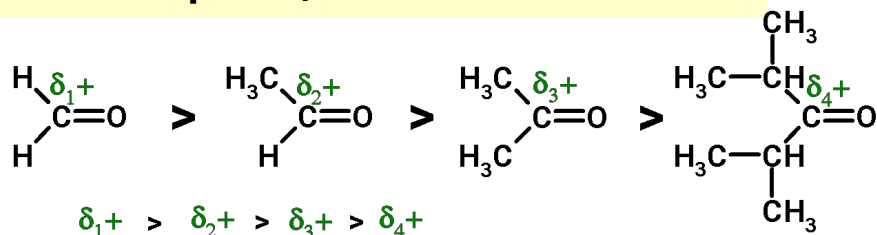
Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

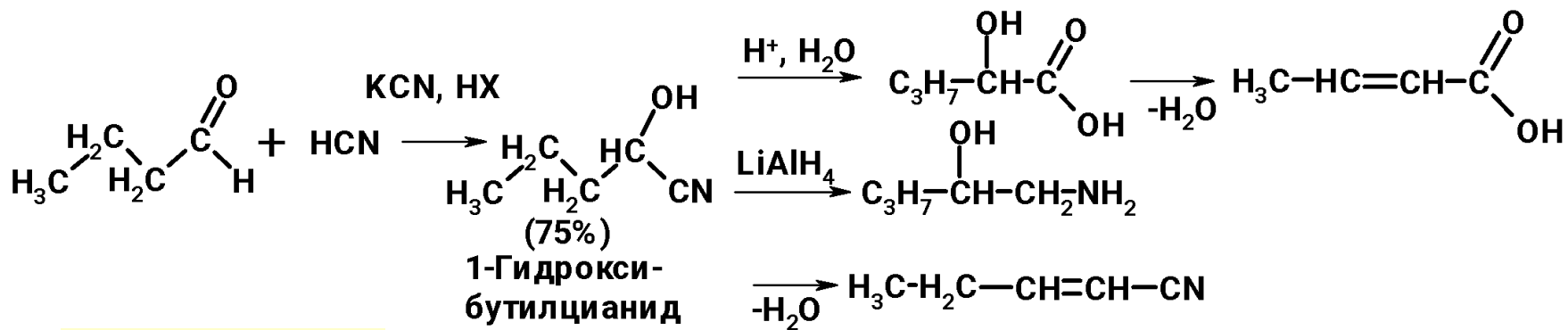
Строение и реакционная способность



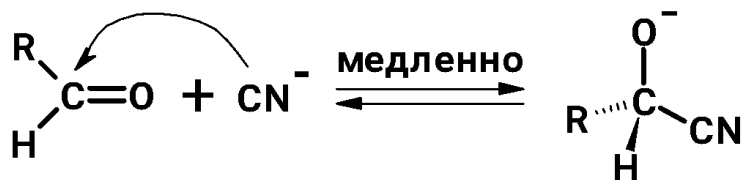
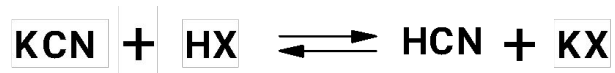
Òì áì üò áì èà ðààèèèì í í í é ñí í ñí áí í ñò è:

Увеличение положительного индуктивного эффекта ацильных групп
Уменьшение положительного заряда на карбонильном атоме С
Увеличение стерических препятствий для атаки нуклеофила

Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.



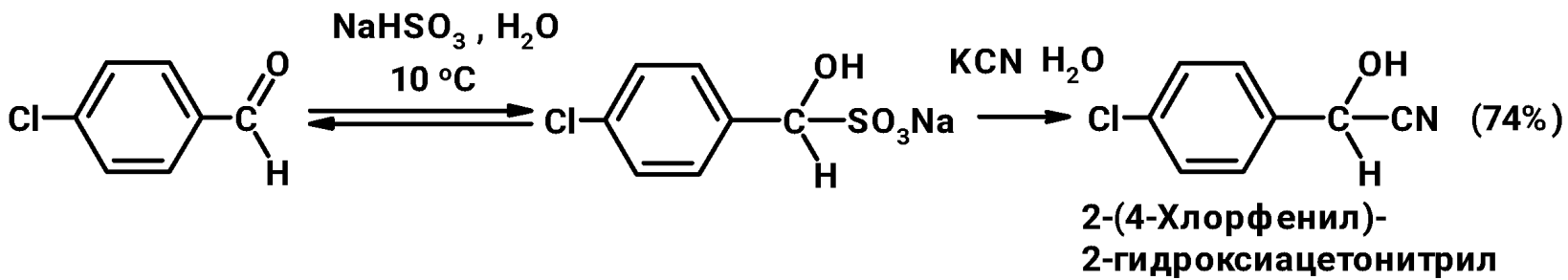
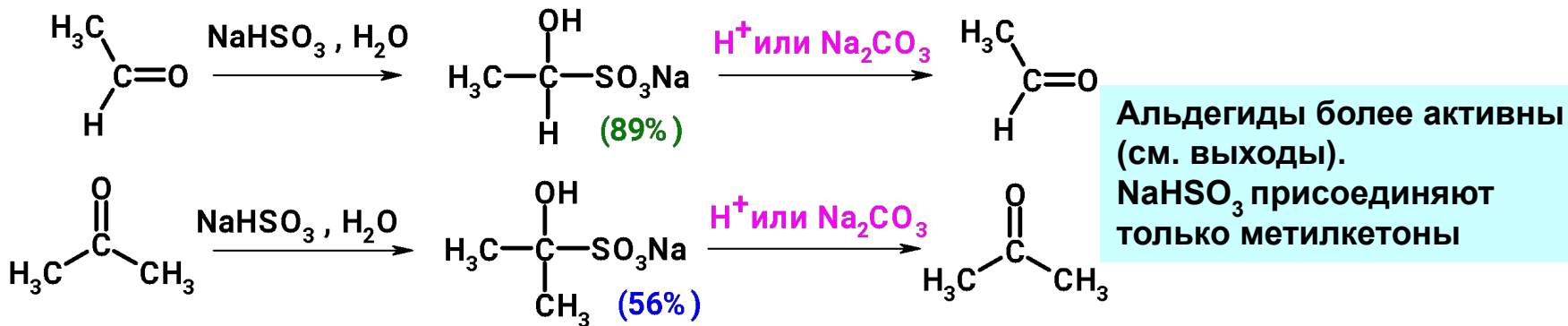
Механизм $A_{\text{N}}2$



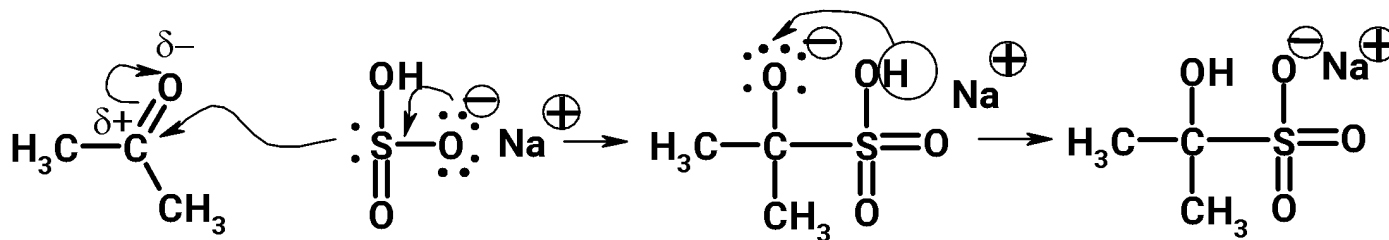
$$v = k[\text{C}_{\text{C}=\text{O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



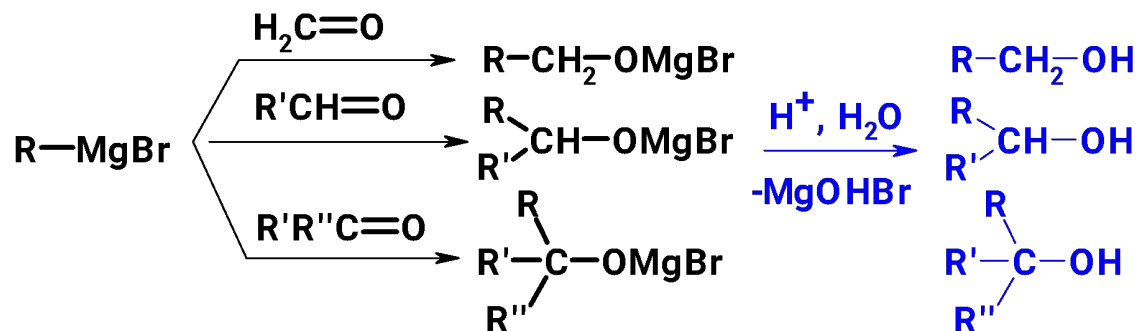
Присоединение гидросульфит-иона



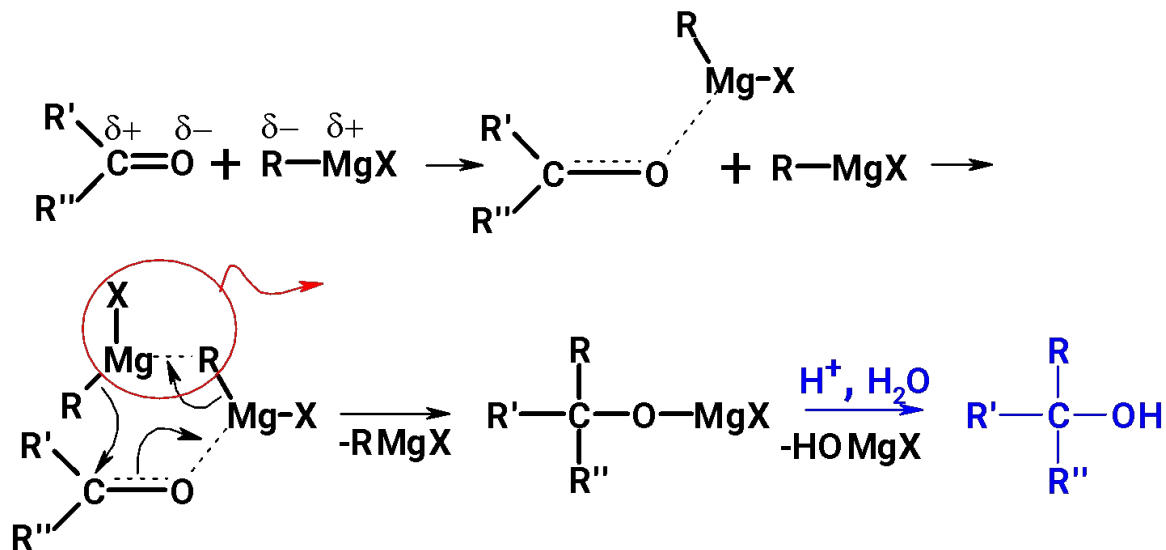
Механизм Ad_N



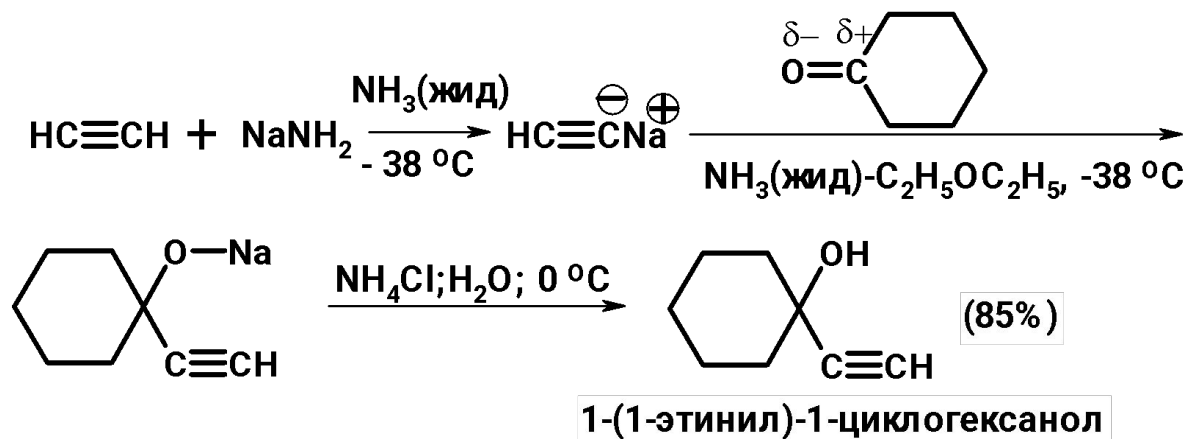
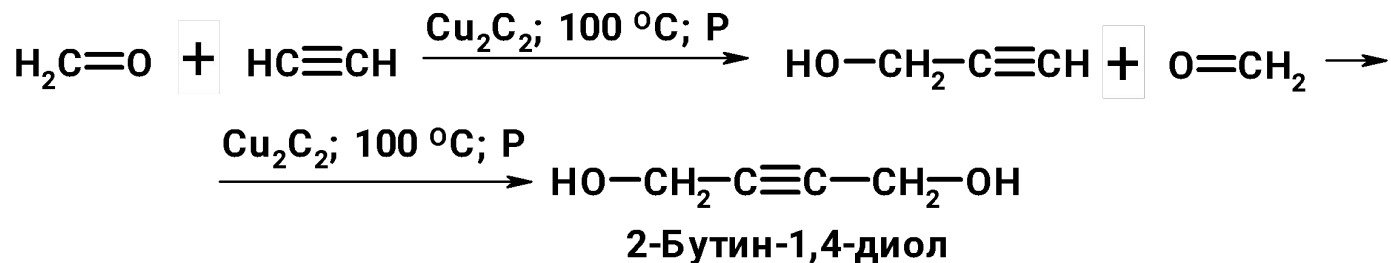
Реакции с Mg-органическими соединениями



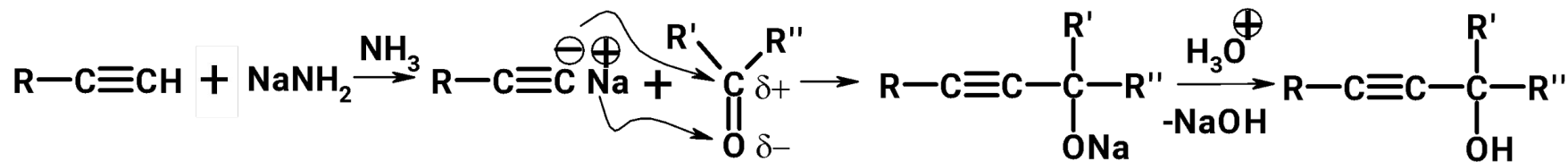
Механизм



Реакция с солями алкинов

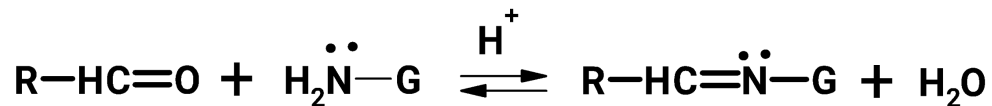


Механизм Ad_N

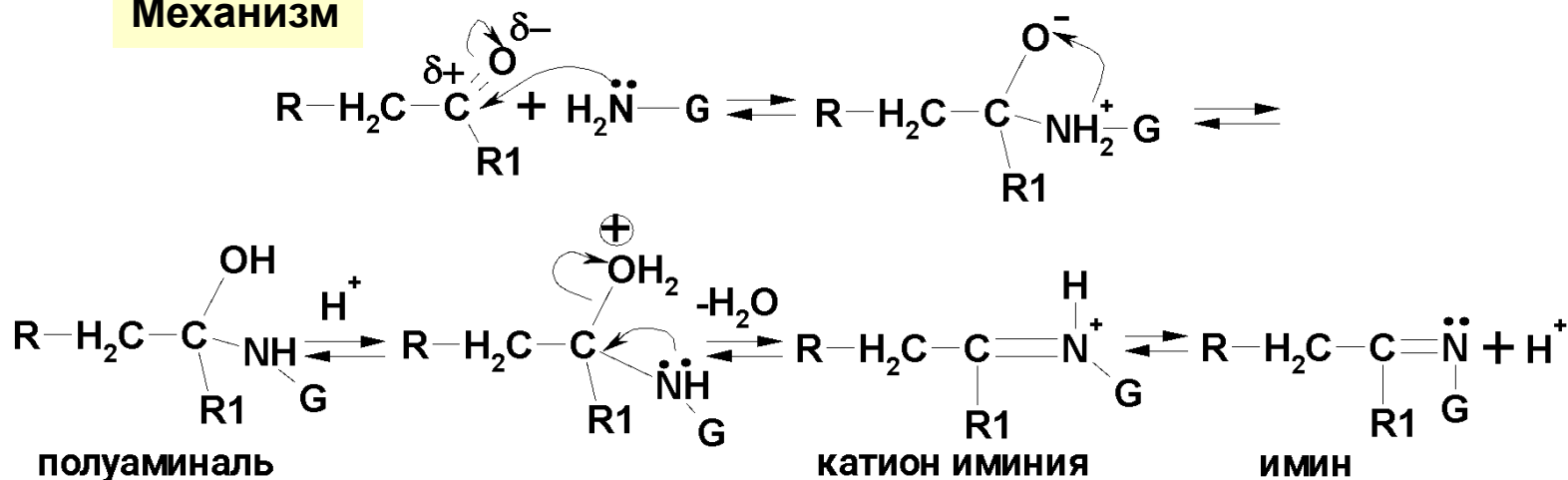


Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

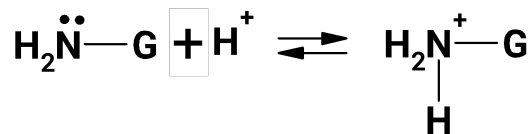
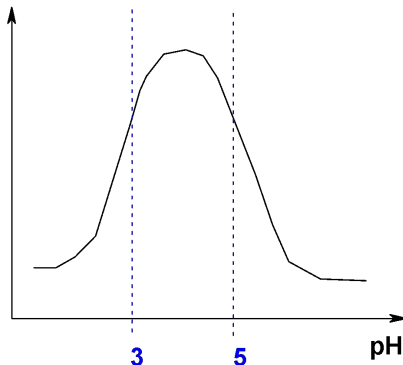
Первичные амины превращаются в имины (основания Шиффа для ароматических карбонилсодержащих соединений)

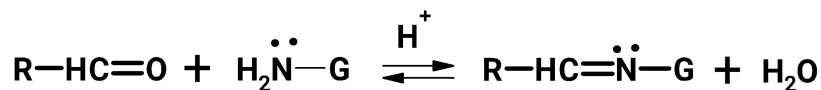


Механизм

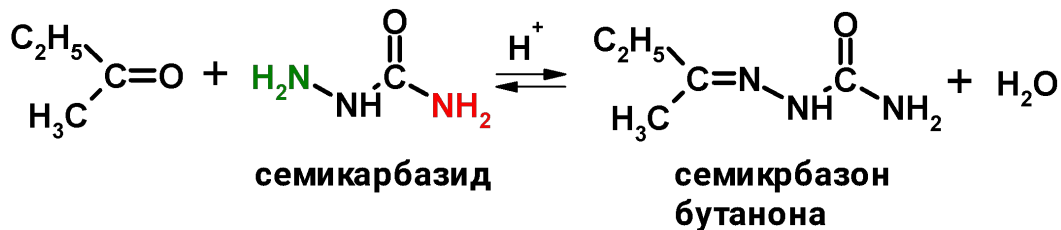
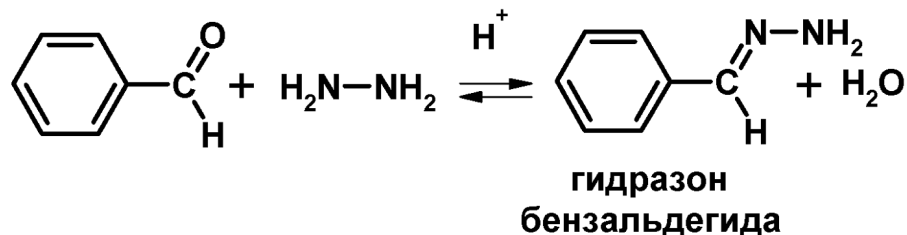
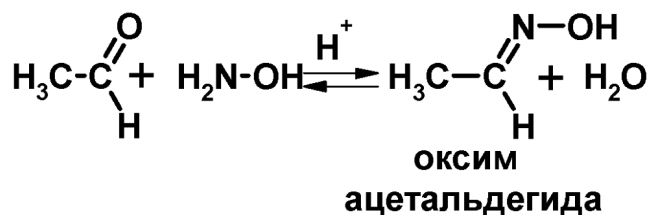
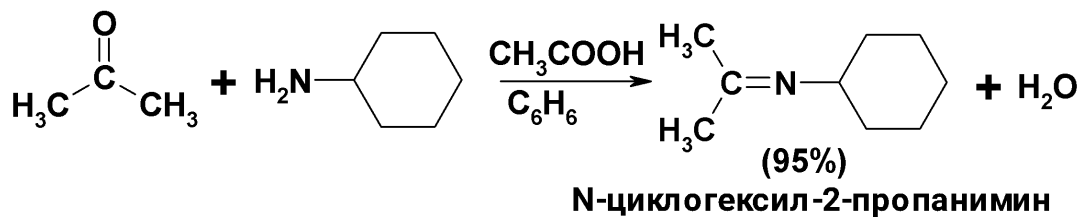


k , л/моль с

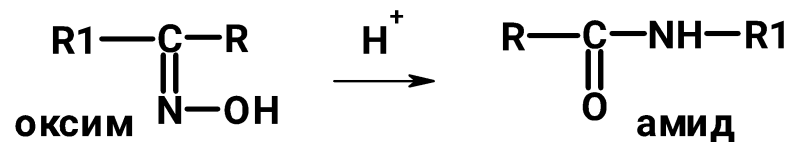




Нуклеофил	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{G}$	Продукт взаимодействия	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{G}$
Гидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{N}\text{H}_2$	Гидразон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$
Фенилгидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{HNC}_6\text{H}_5$	Фенилгидразон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
Семикарбазид	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$	Семикарбозон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$
Тиосемикарбазид	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$	Тиосемикарбозон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$
Гидроксиламин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{OH}$	Оксим	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$



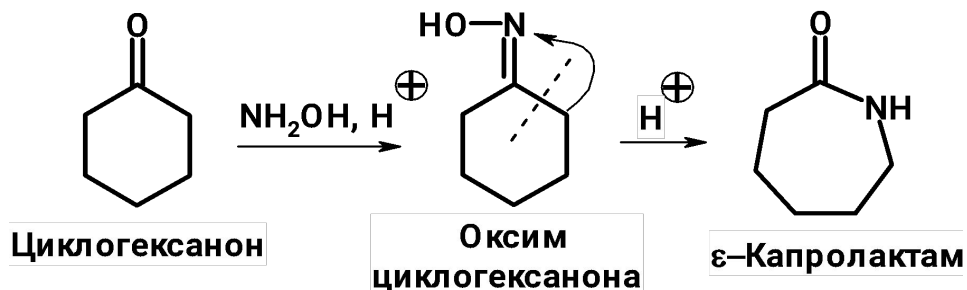
Перегруппировка Бекмана



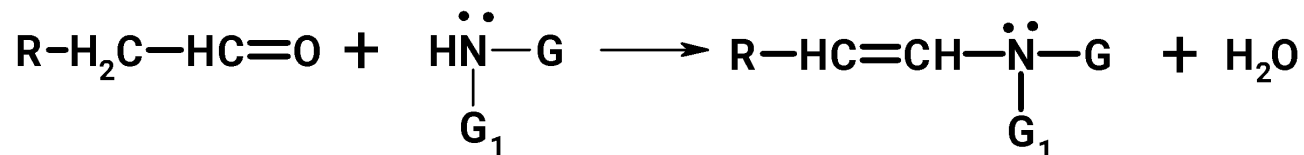
Механизм реакции



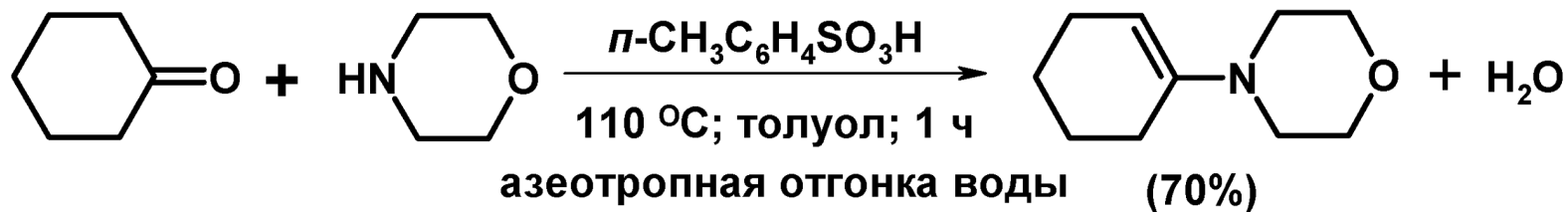
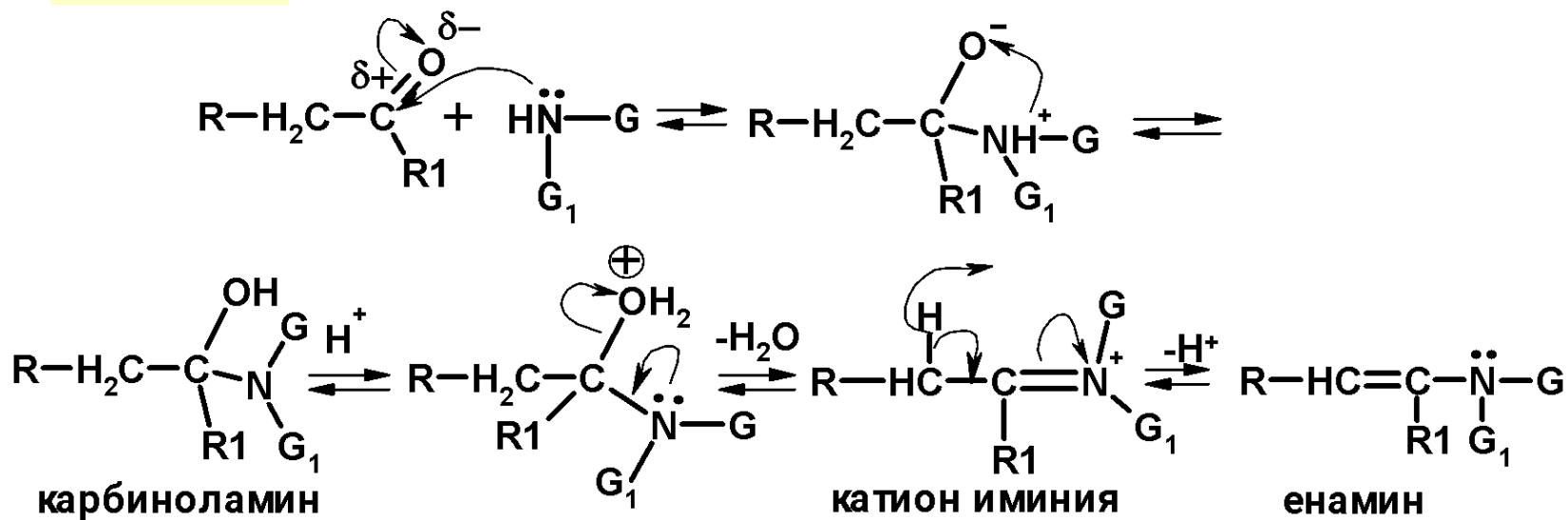
Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



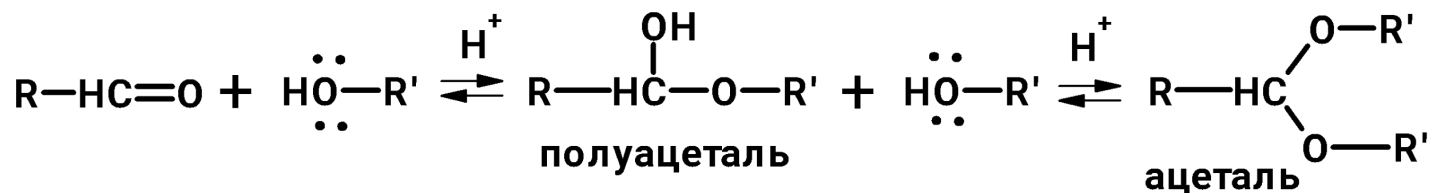
Вторичные амины превращаются в енамины



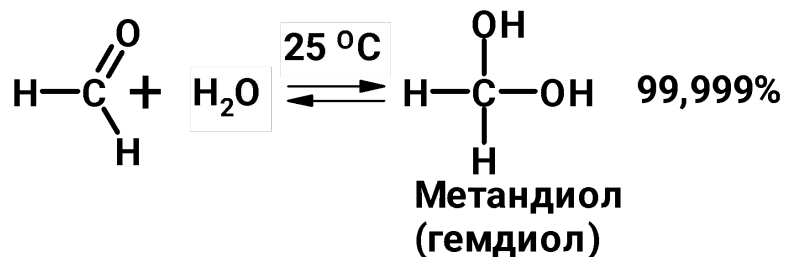
Механизм



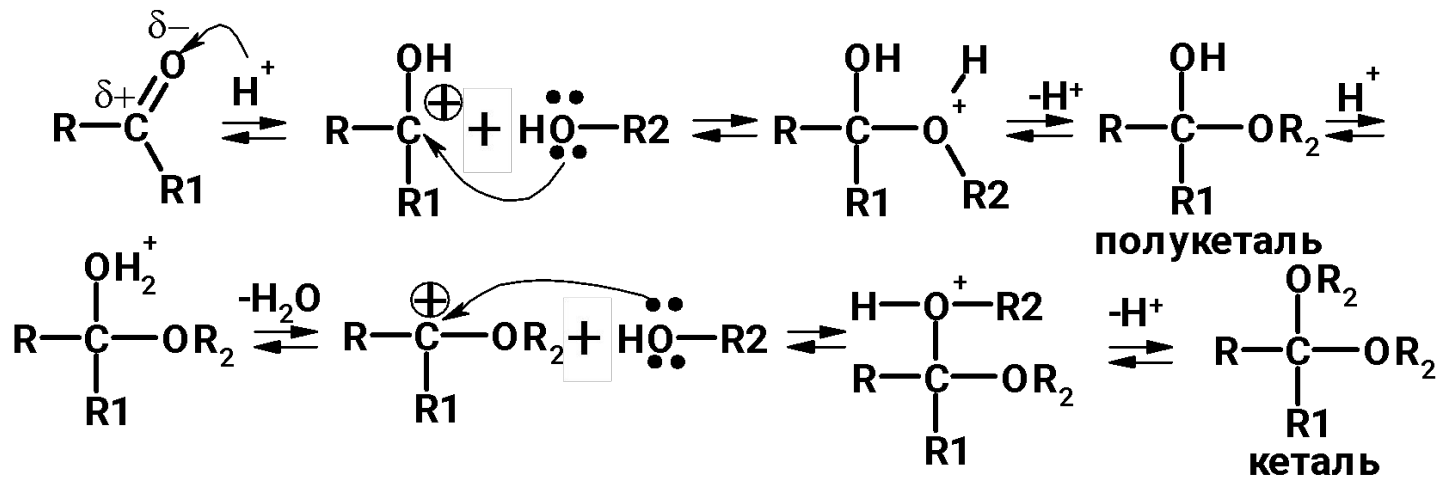
Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

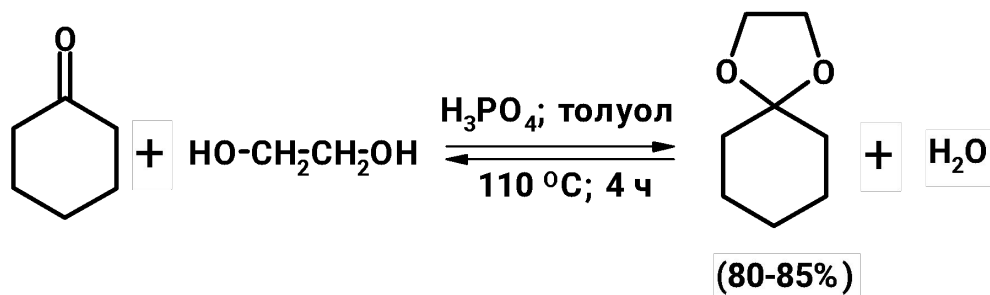
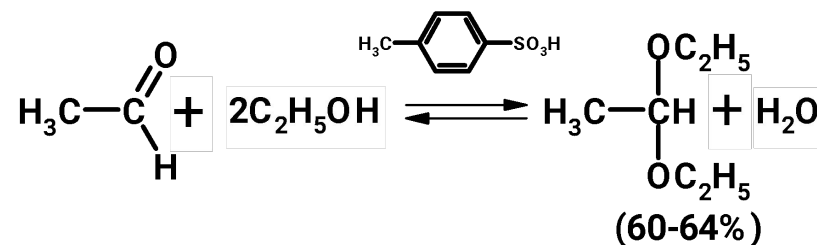
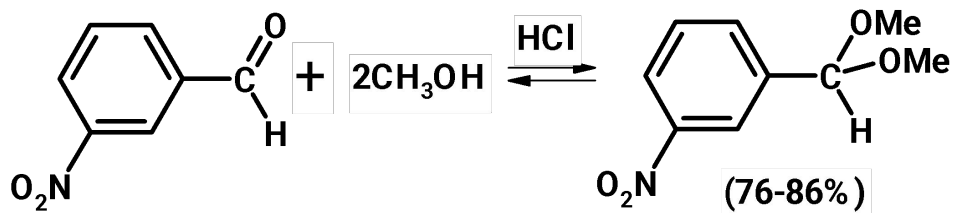


Взаимодействие с водой

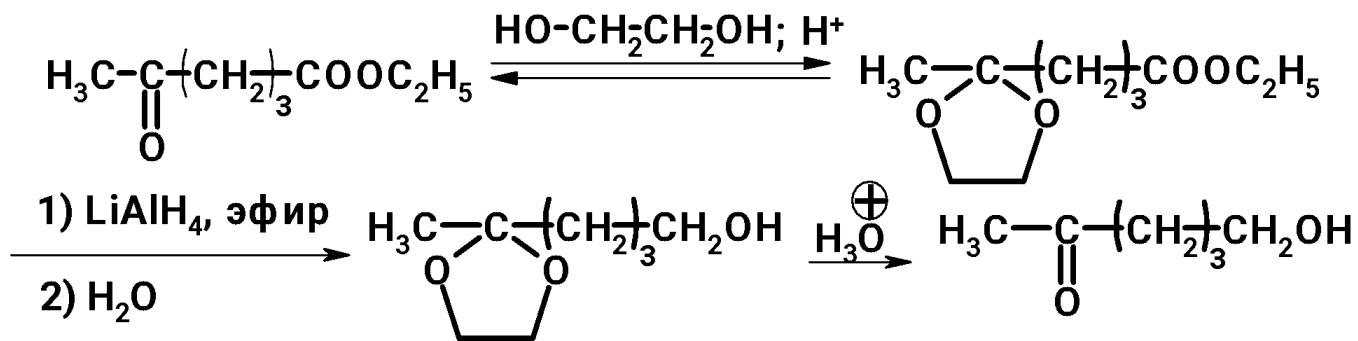


Механизм

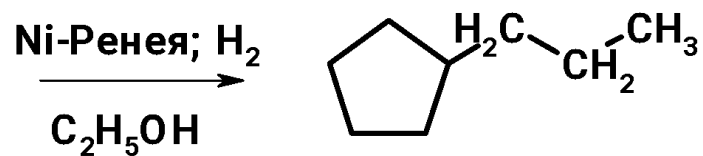
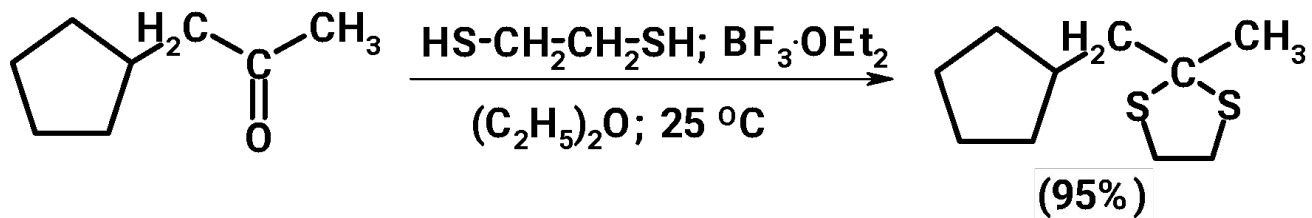




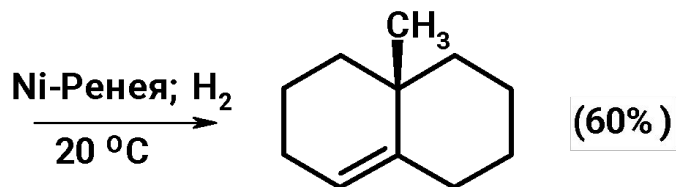
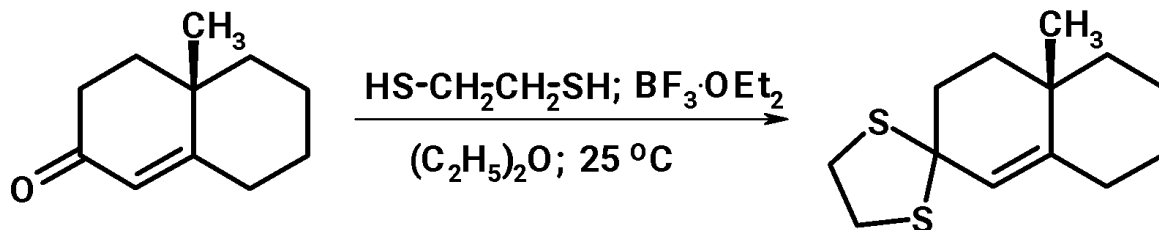
Защита карбонильной группы



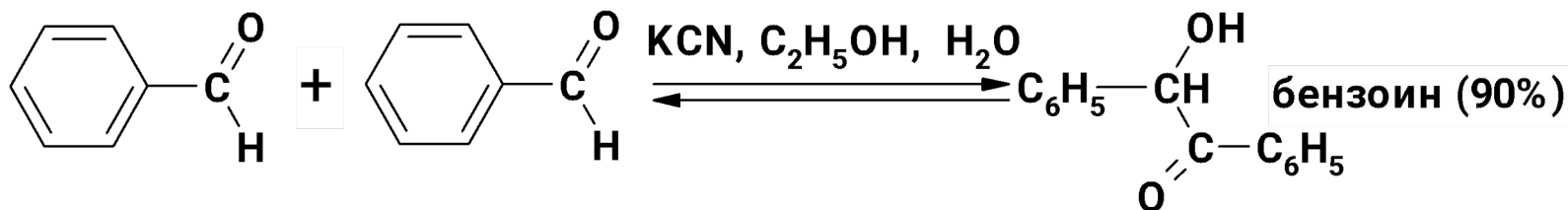
Тиоацетали и тиокетали



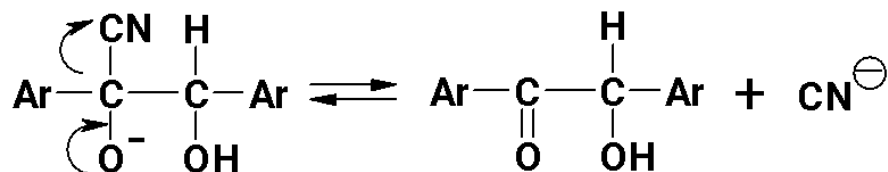
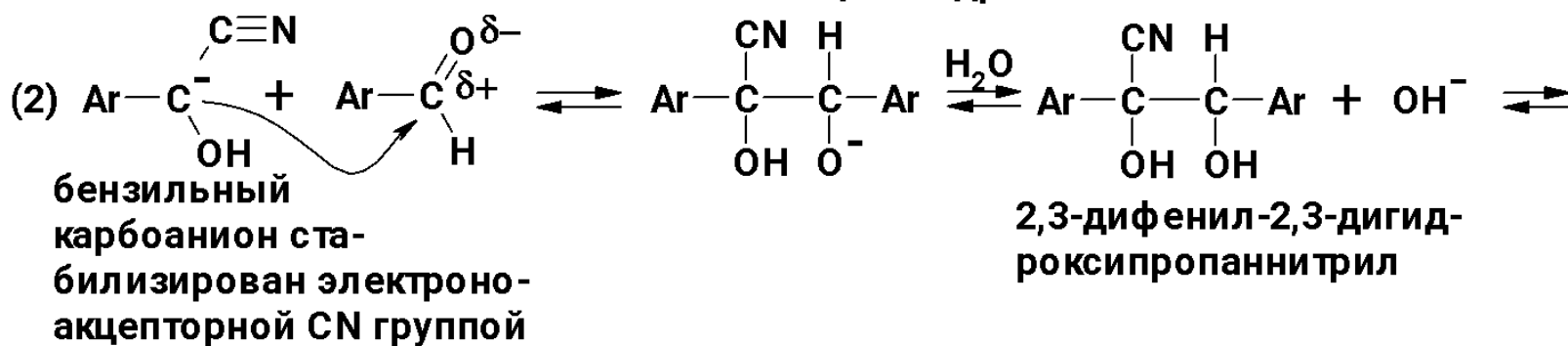
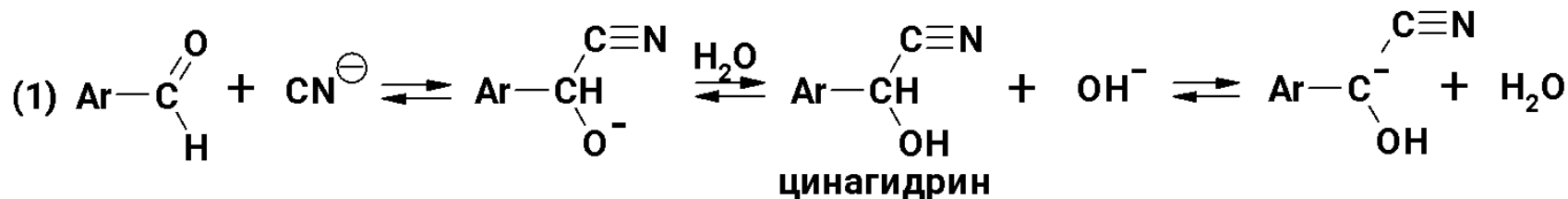
Превращение карбонильной группы в метиленовую



Бензоиновая конденсация. Образование α -гидроксикетонов

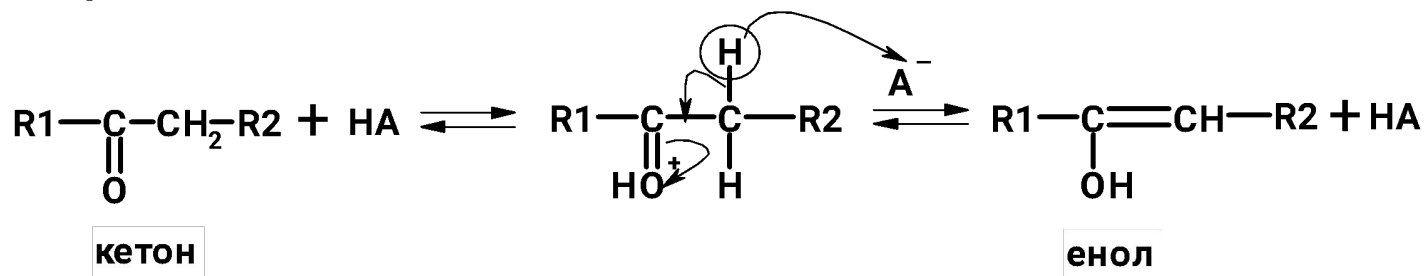


Механизм.

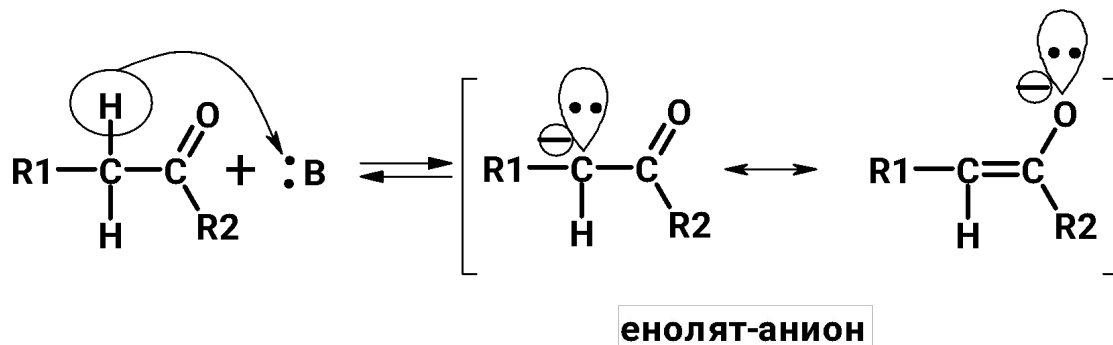


Кето-енольная таутомерия

Образование енола под действием кислоты



Образование енолят-аниона под действием основания



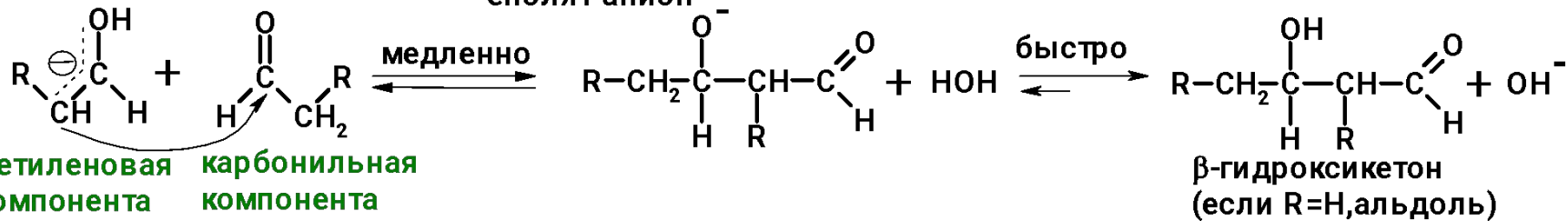
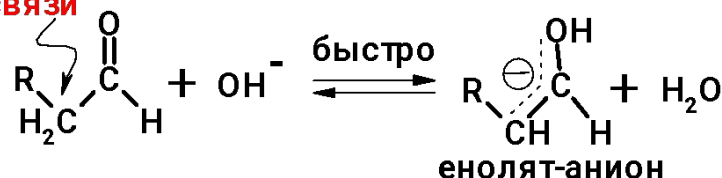
Енолят-анион намного более активен, чем енол

Реакции с участием енолов и енолят-анионов

Альдольная и кротоновая конденсация

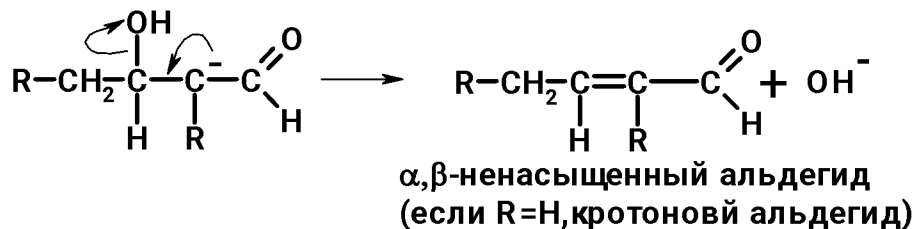
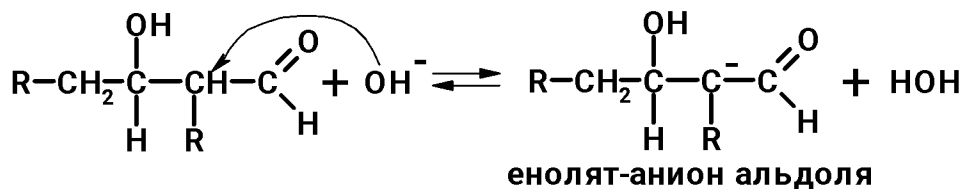
Альдольная конденсация. Механизм. Катализ основанием.

α -СН-связи



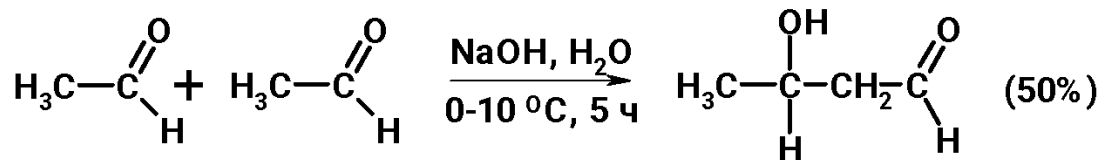
метиленовая карбонильная
компонента компонента

Кротоновая конденсация

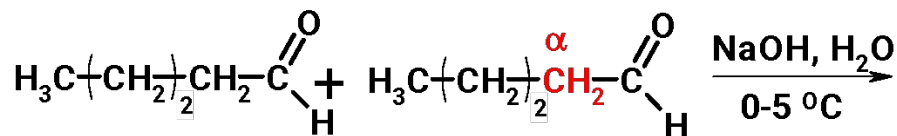


Альдольная и кротоновая конденсации.

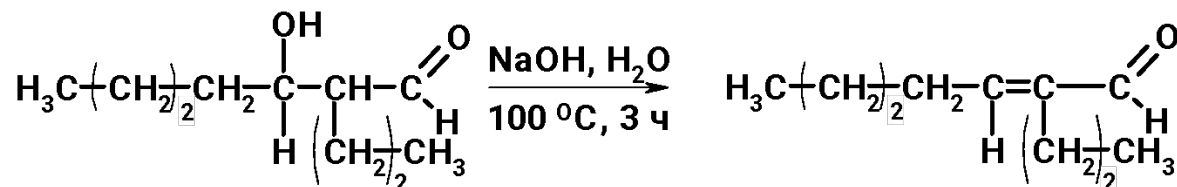
Примеры реакций.



3-гидроксибутаналь



пентаналь

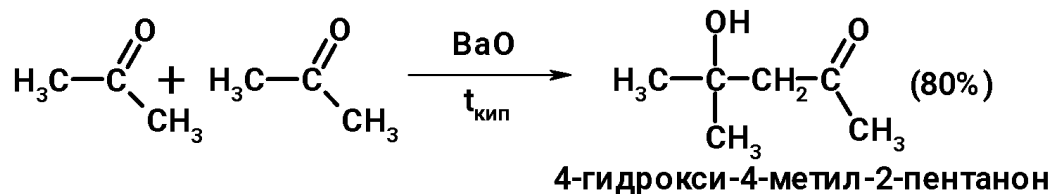


2-пропил-3-гидроксигептаналь

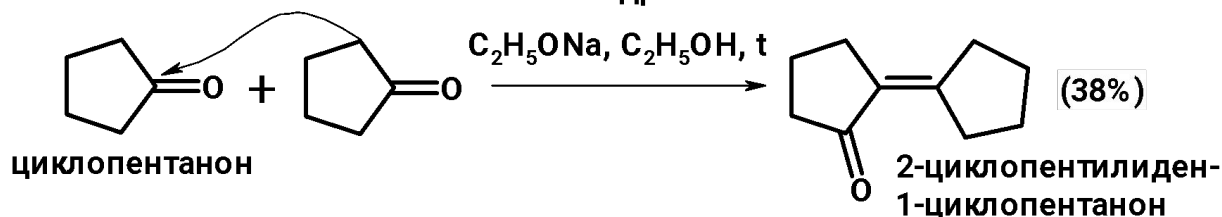
2-пропил-2-гептеналь

Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

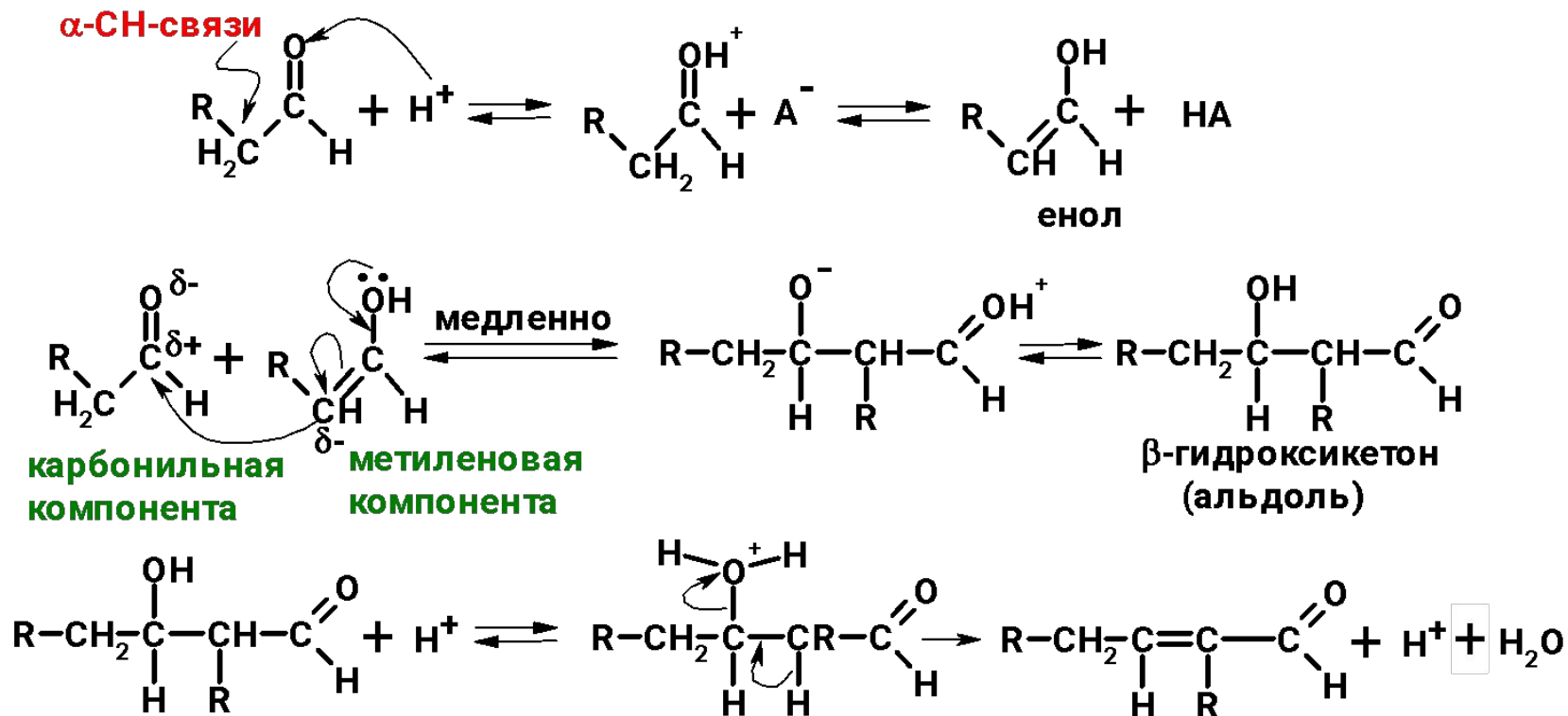


циклопентанон

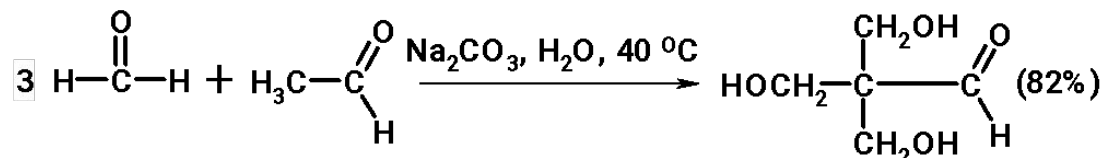
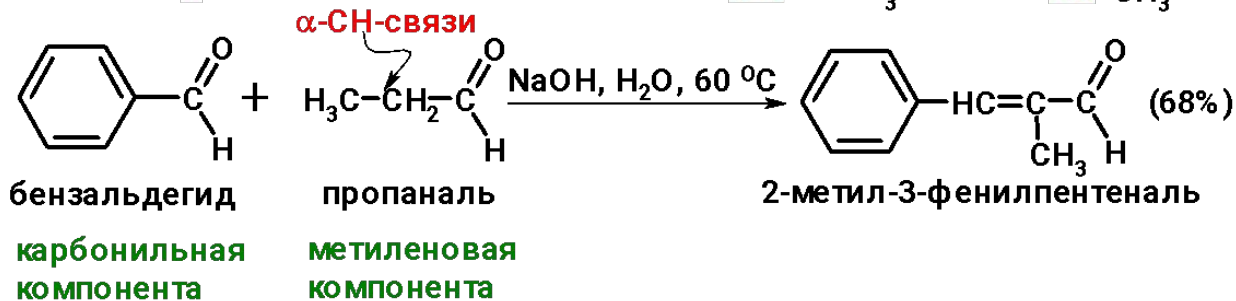
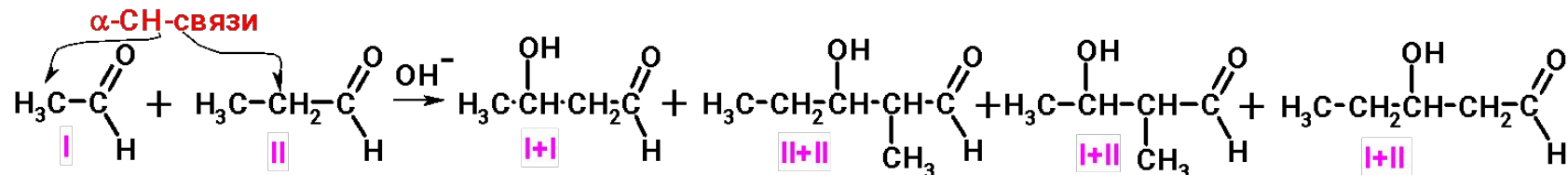
2-циклопентилиден-1-циклопентанон

**Катализ кислотой.
Альдольная конденсация.
Механизм.**

В кислой среде реакцию практически невозможно остановить на стадии образования альдоля.

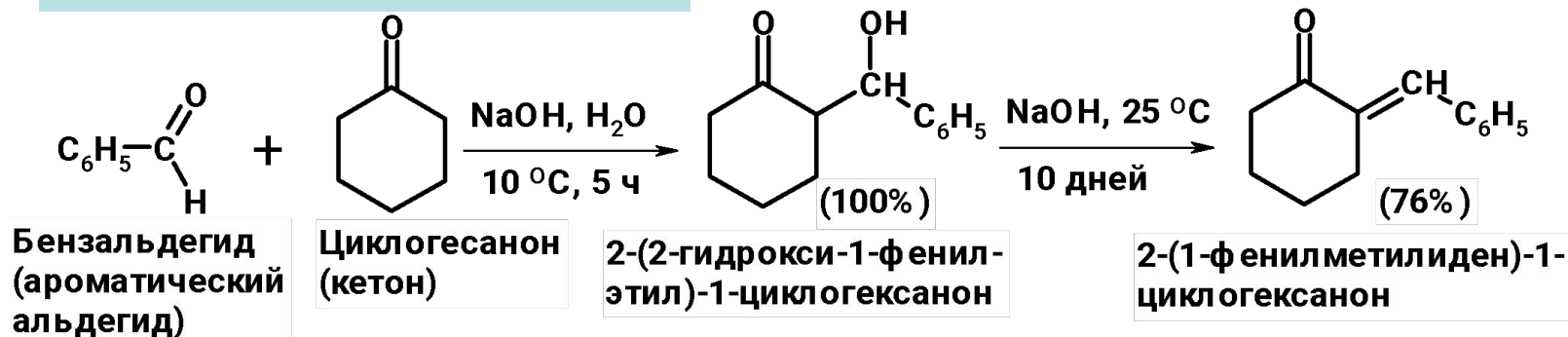


Перекрестная альдольная конденсация



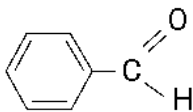
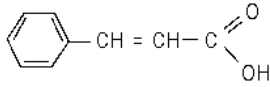
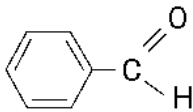
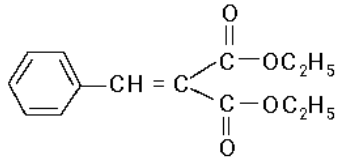
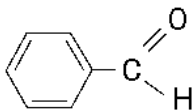
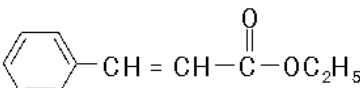
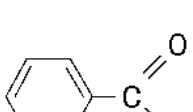
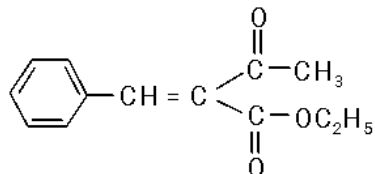
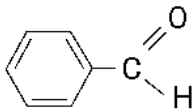
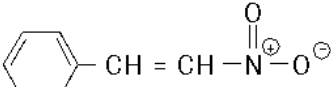
3-гидрокси-2,2-ди(гидроксиметил)пропаналь

Реакция Кляйзена – Шмидта.

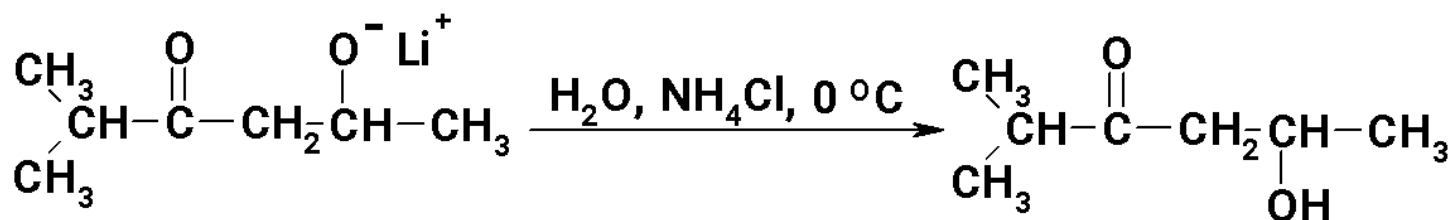
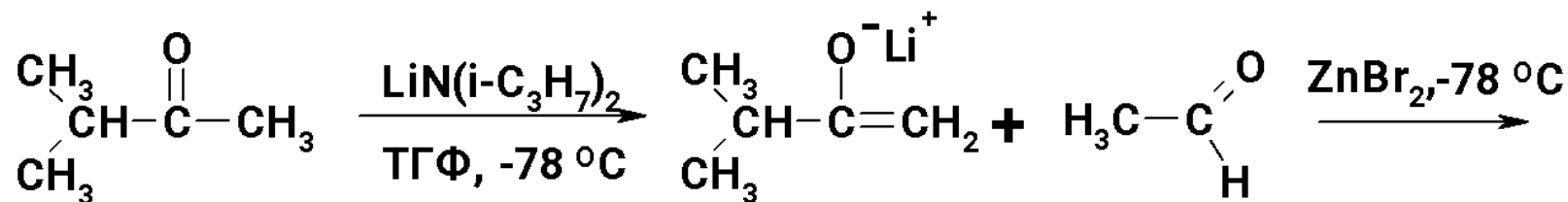


Синтез – ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром.

Реакции, родственные альдольной конденсации

Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">Уксусный ангидрид</p>	 <p style="text-align: center;">Коричная кислота реакция Перкина</p>
	$\alpha \text{ CH}_2 \begin{cases} \text{C} = \text{O} \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">Диэтилмалоновый эфир</p>	 <p style="text-align: center;">Диэтилбензилиденмалонат реакция Кневенегеля</p>
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">Уксусноэтиловый эфир</p>	 <p style="text-align: center;">Этилбензилиденацетат</p>
	$\alpha \text{ CH}_2 \begin{cases} \text{C} = \text{O} \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты</p>	 <p style="text-align: center;">Этилбензилиденацетоацетат</p>
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}}$ <p style="text-align: center;">Нитрометан</p>	 <p style="text-align: center;">1-Нитро-2-фенилэтен</p>

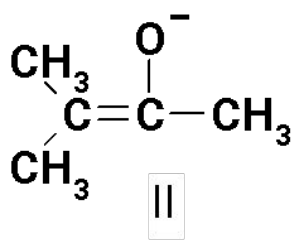
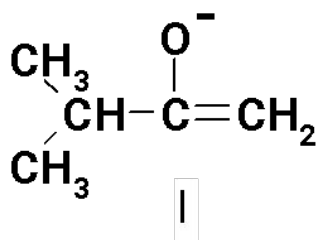
Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



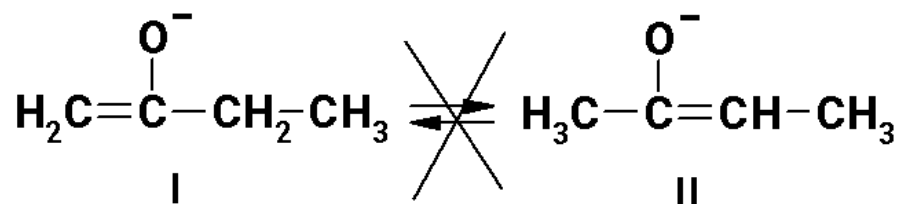
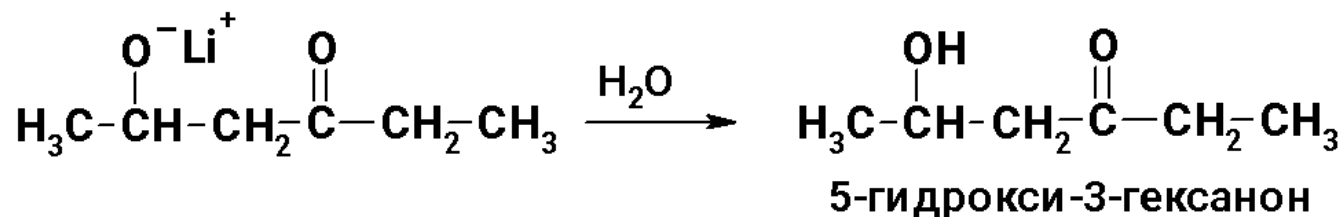
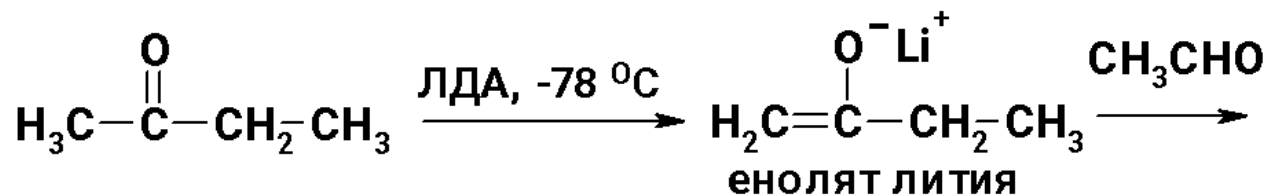
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

$\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ - литийдиизопропиламид (ЛДА)

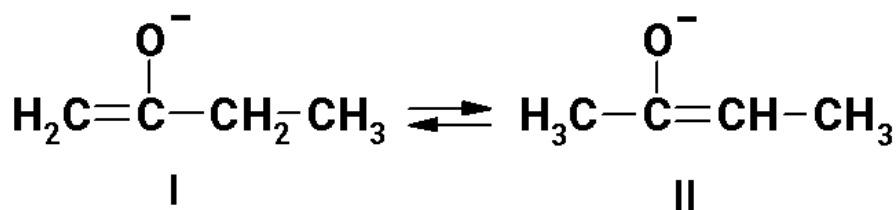
$pK_a(\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2)=40$, $pK_a(\text{альдегида})=17-18$, $pK_a(\text{кетона})=19-20$



В условиях кинетического контроля (низкая температура), применения апротонного растворителя и стерически затрудненного основания (ЛДА) преимущественно образуются еноляты I.



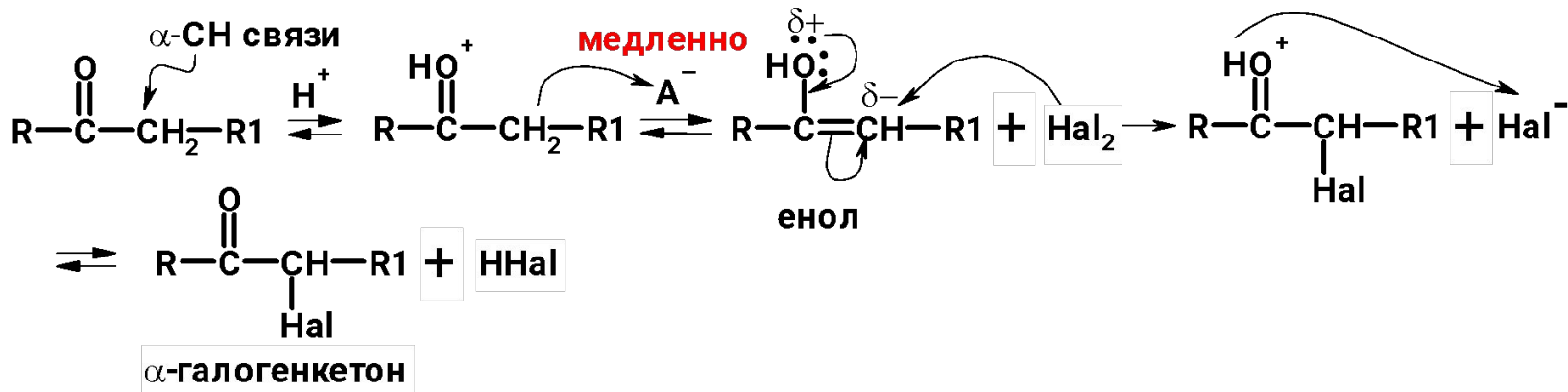
В условиях кинетического контроля два изомерных енолята не превращаются друг в друга. Соотношение продуктов определяется соотношением енолятов. Преимущественно образуется енолят I и продукт на его основе.



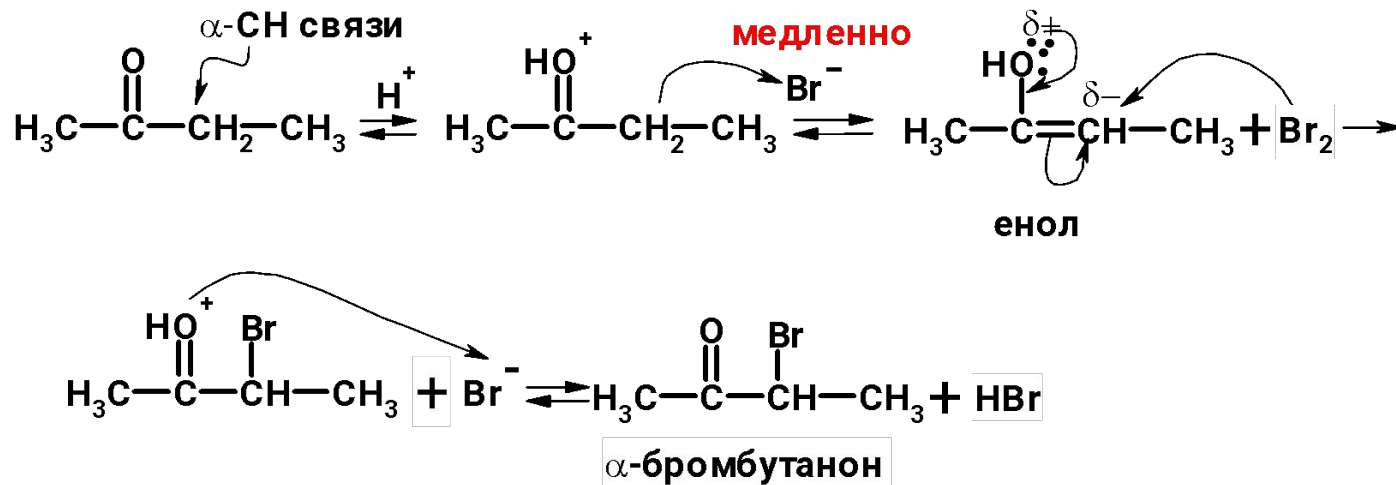
В условиях термодического контроля два изомерных енолята находятся в равновесии, положение которого определяется устойчивостью. В продуктах реакции будет преобладать более стабильная молекула, образующаяся из енолята II.

Галогенирование

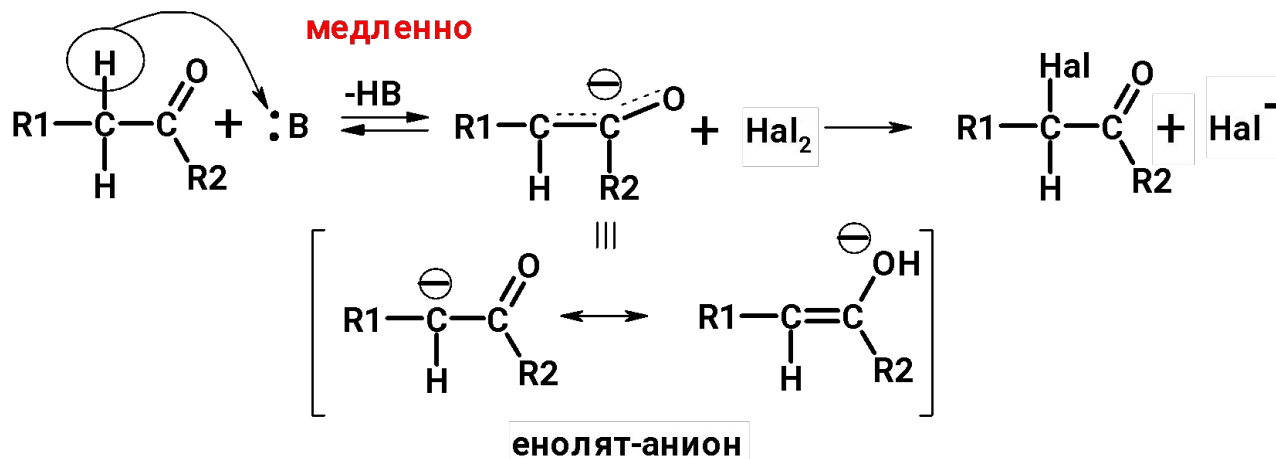
Катализ кислотой



В кислой среде возможно введение в α-положение только одного атома галогена

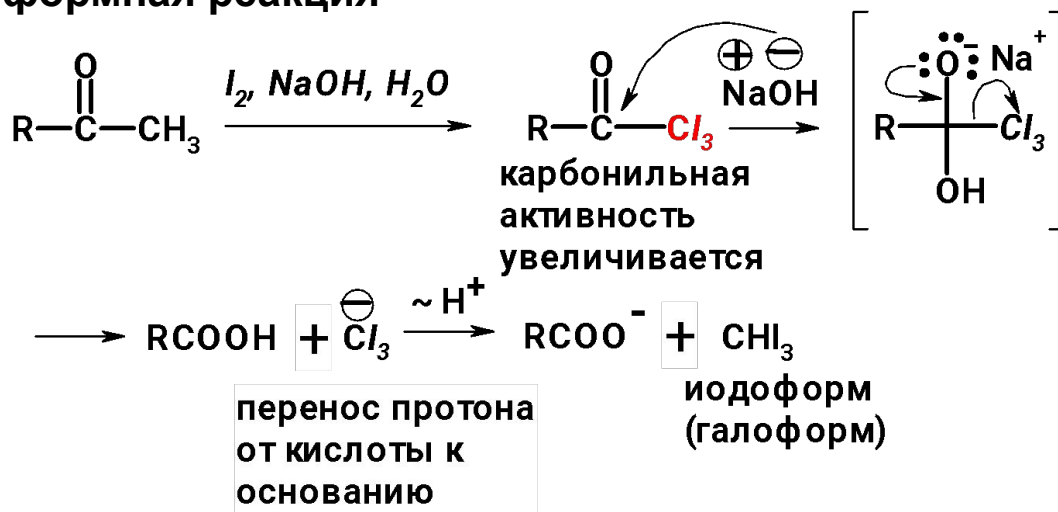


Катализ основанием

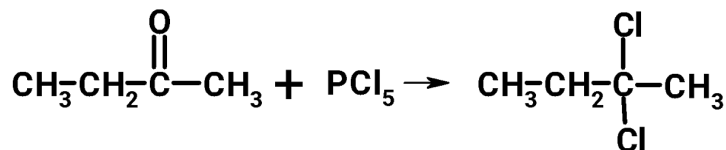
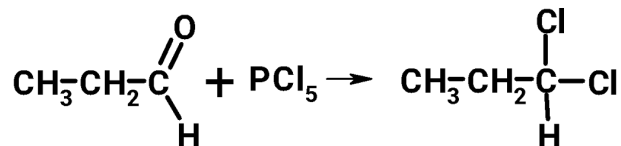


В щелочной среде возможно введение в α -положение трех атомов галогена

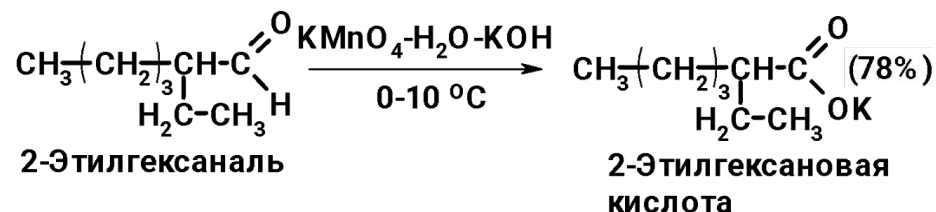
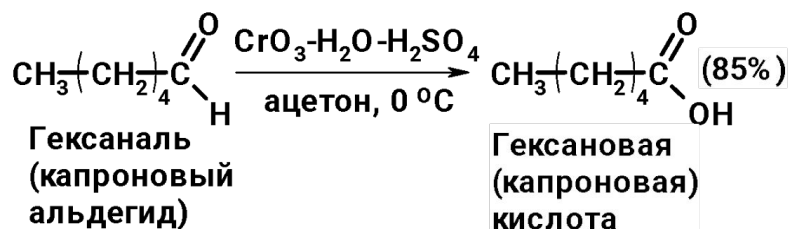
Галоформная реакция



Реакция с PCl_5 – получение геминальных дихлорпроизводных углеводородов.

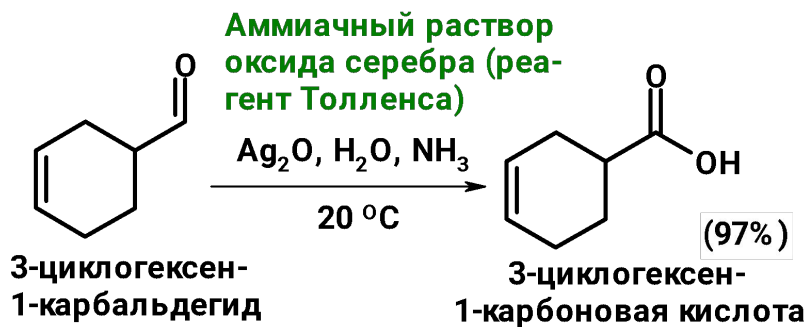


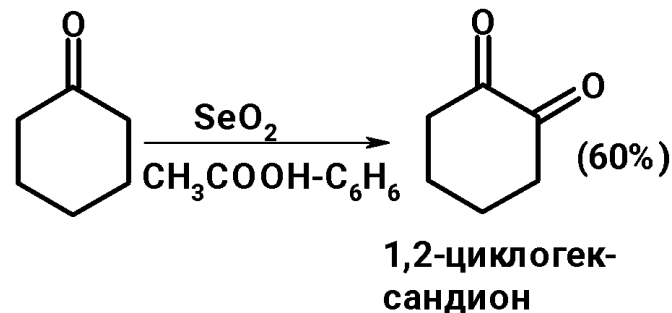
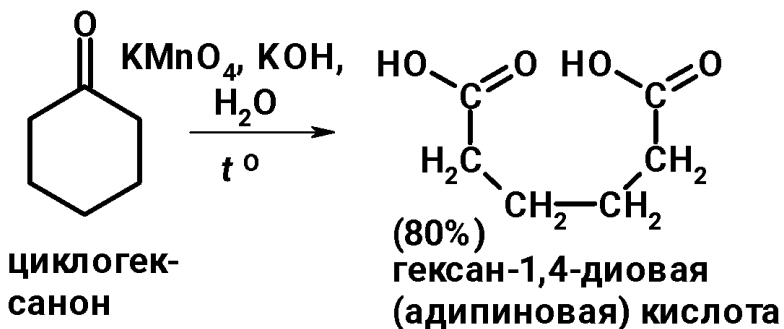
Окисление альдегидов и кетонов



Реакция «серебряного зеркала».

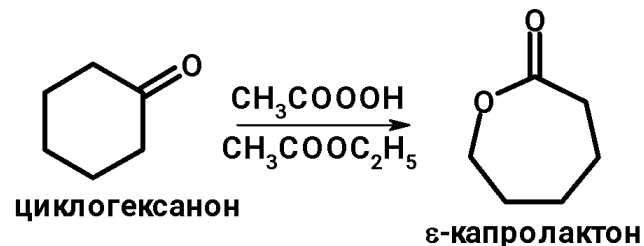
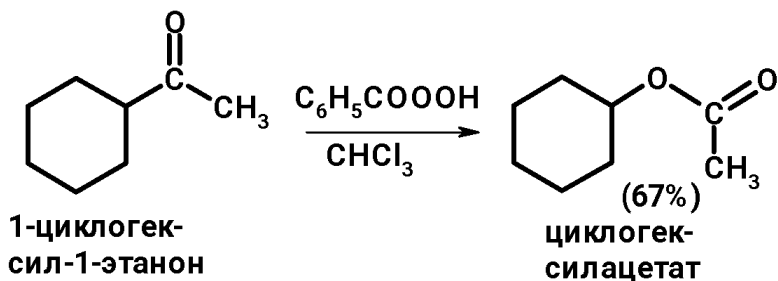
Окисление в присутствии других функциональных групп: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2OH и др.



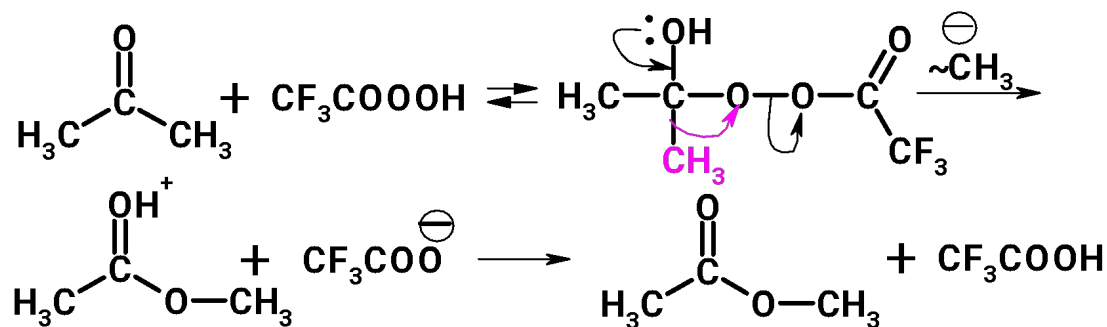


Реакция Байера-Виллигера

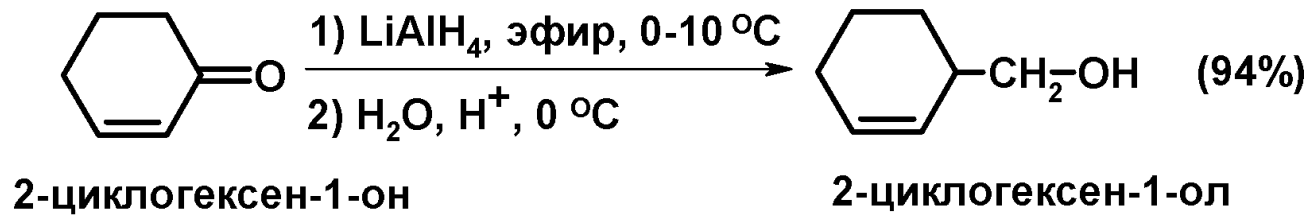
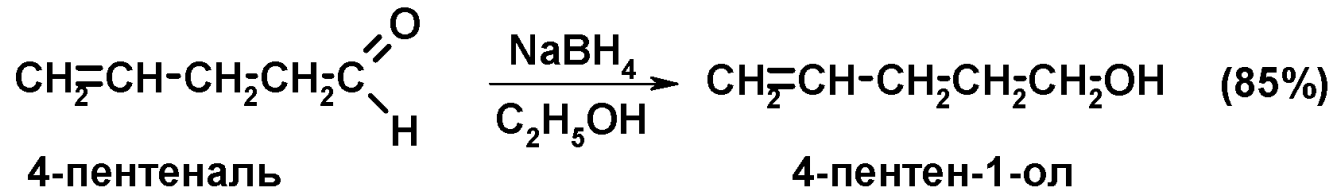
Взаимодействие кетонов с перкислотами



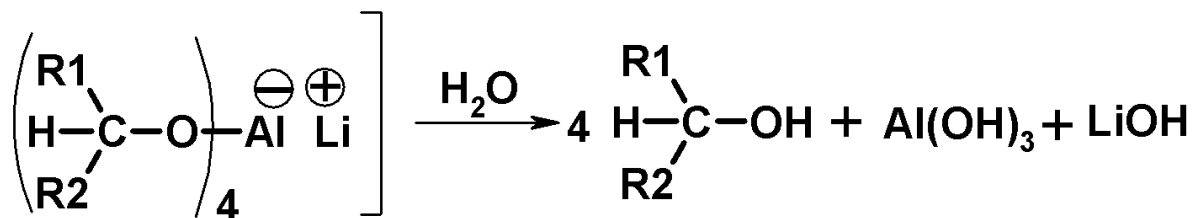
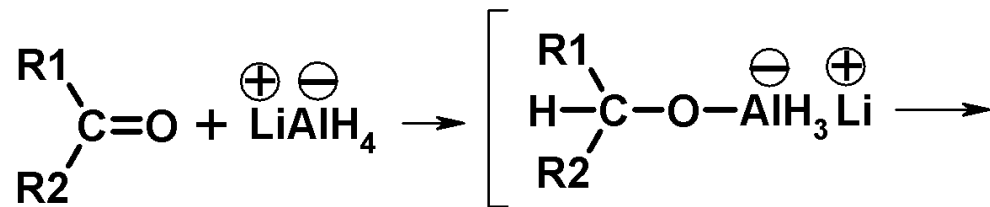
Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



Восстановление альдегидов и кетонов

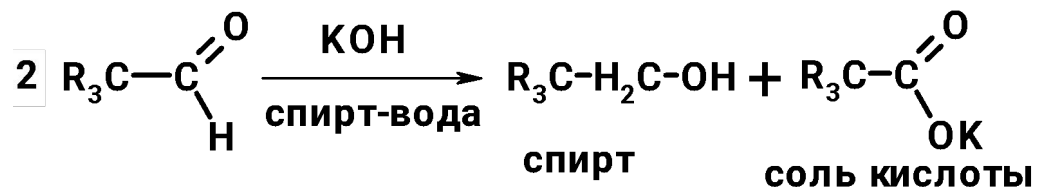
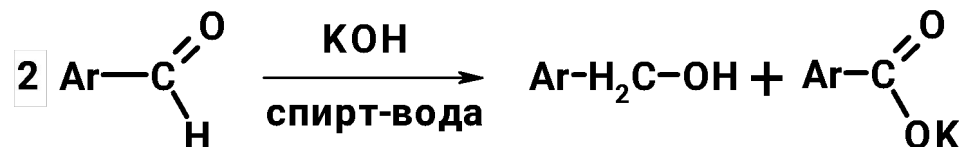


Механизм восстановления LiAlH_4

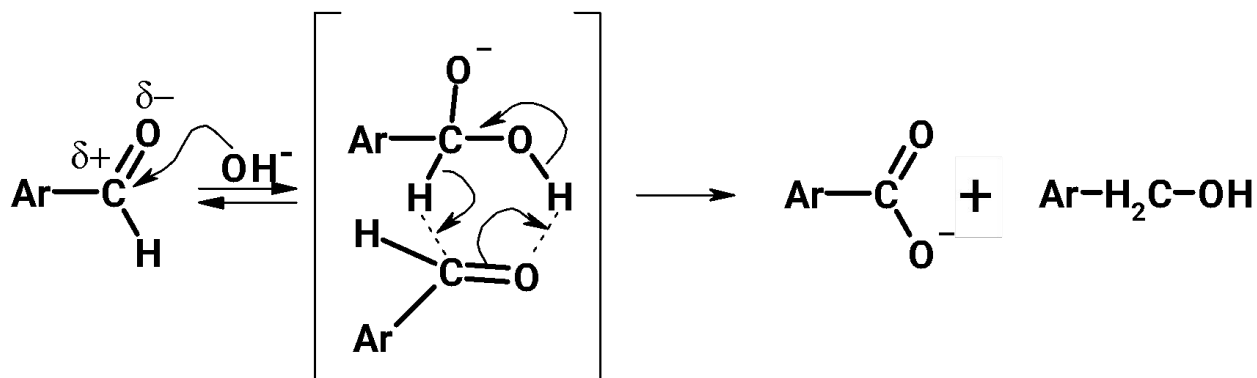


Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

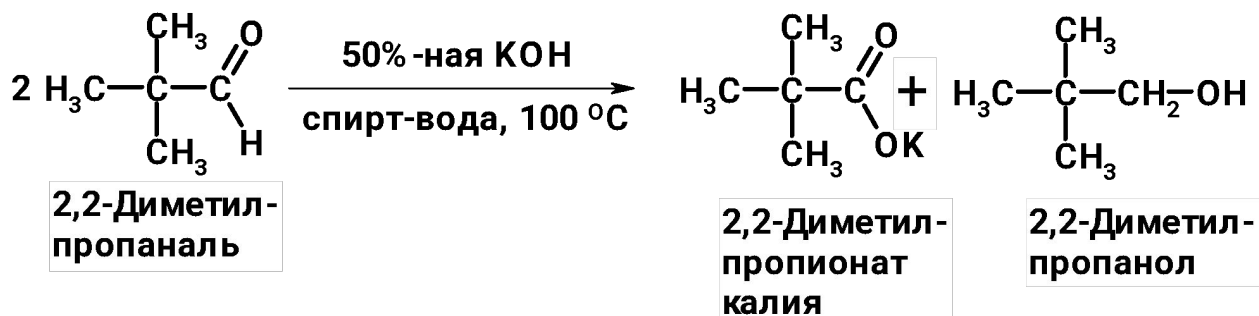
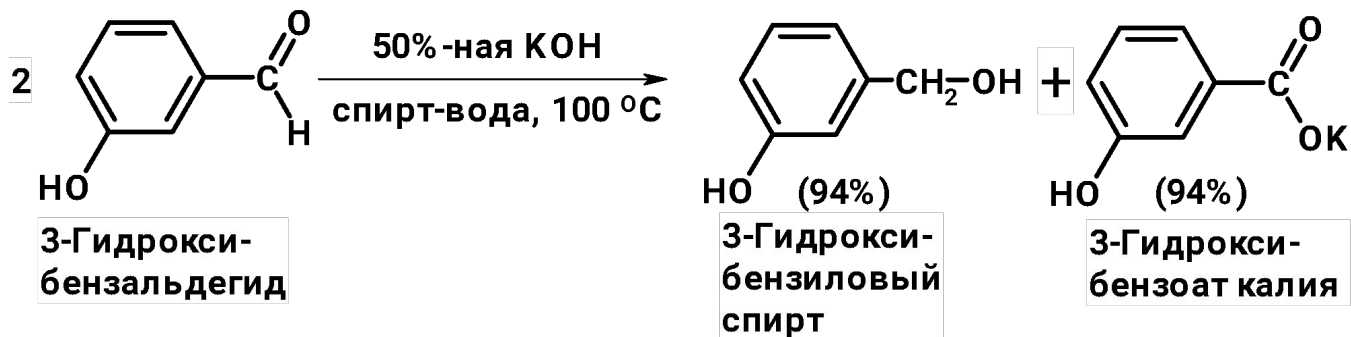
Альдегиды, не имеющие α -С-Н-связей, в присутствии щелочи подвергаются реакции диспропорционирования:



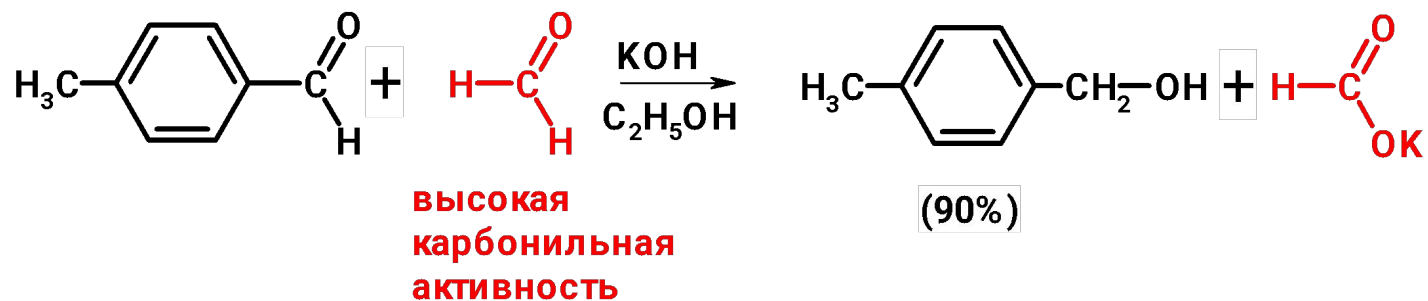
Механизм



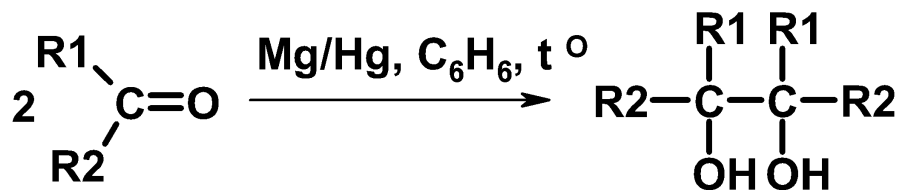
$$v = k[\text{ArCHO}]^2 \cdot [\text{OH}^-]$$



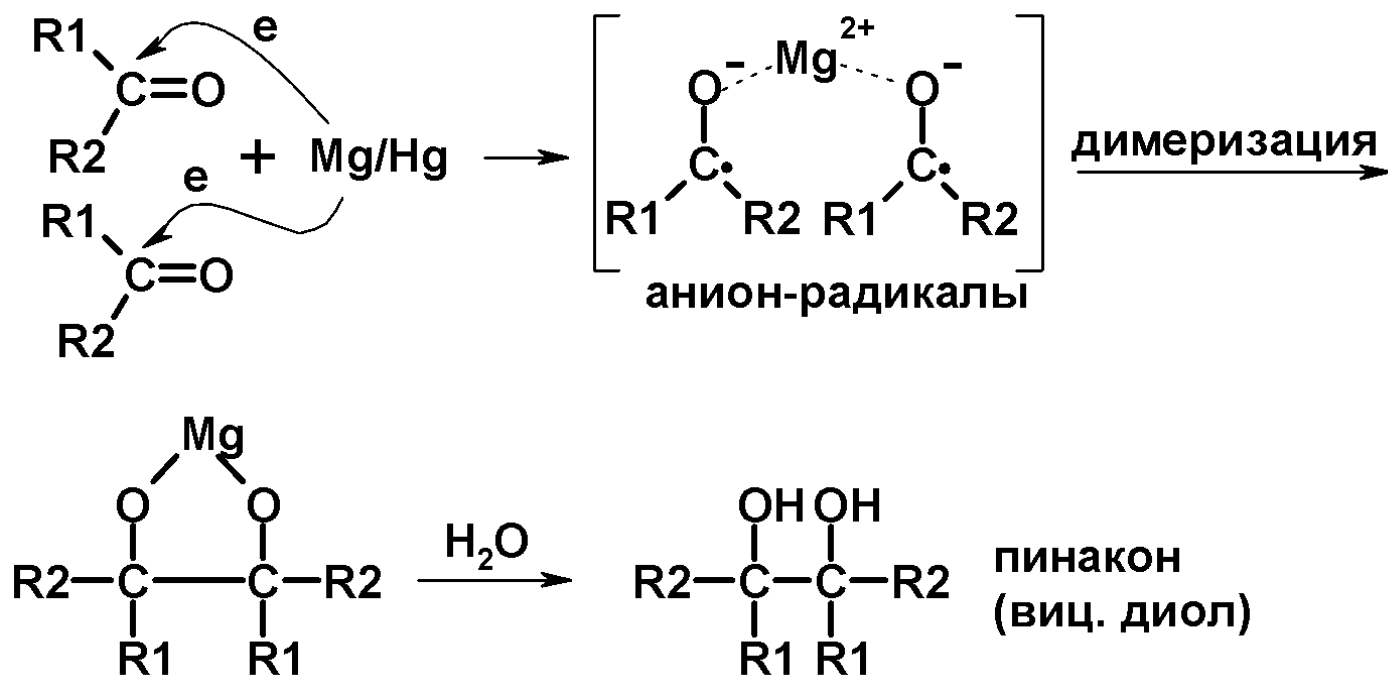
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



Восстановление до пинаконов

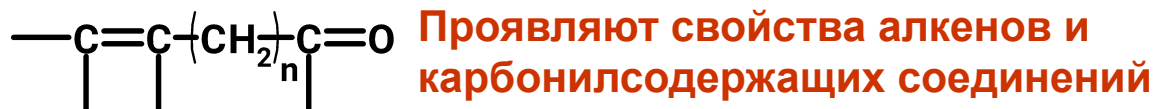


Механизм

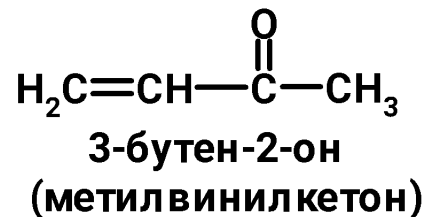
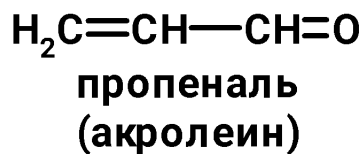
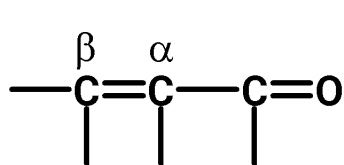


Непредельные альдегиды и кетоны

Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны

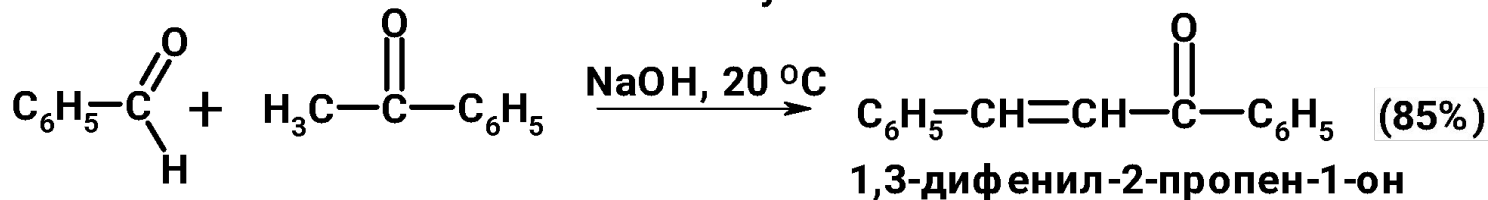
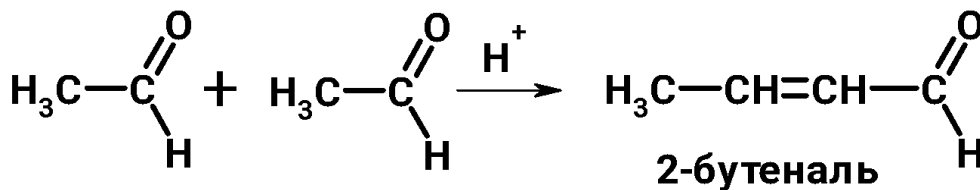


Непредельные сопряженные (α,β -ненасыщенные) альдегиды и кетоны

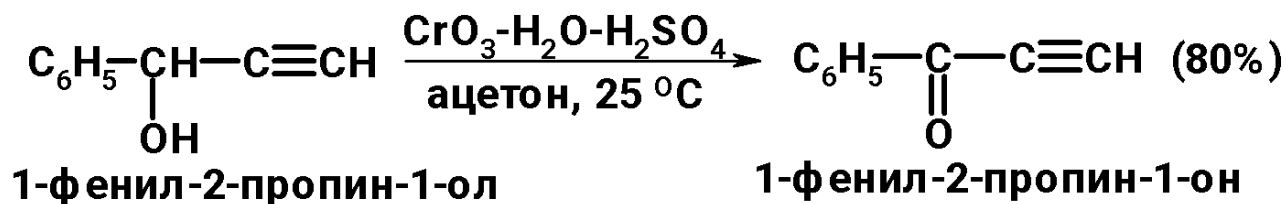
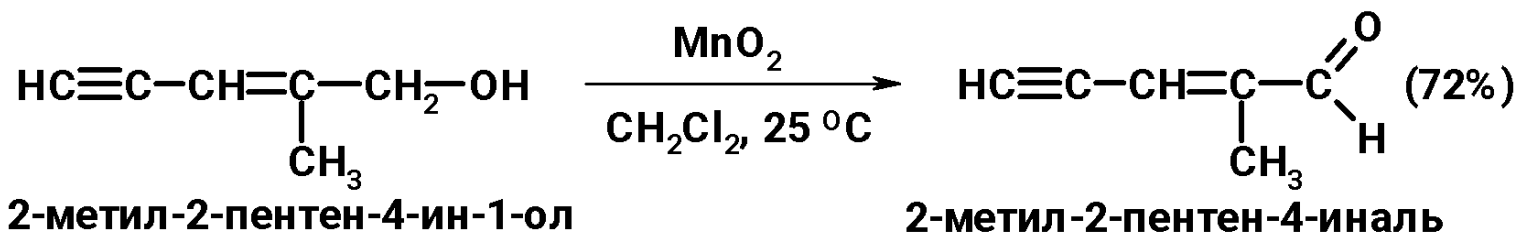


Способы получения

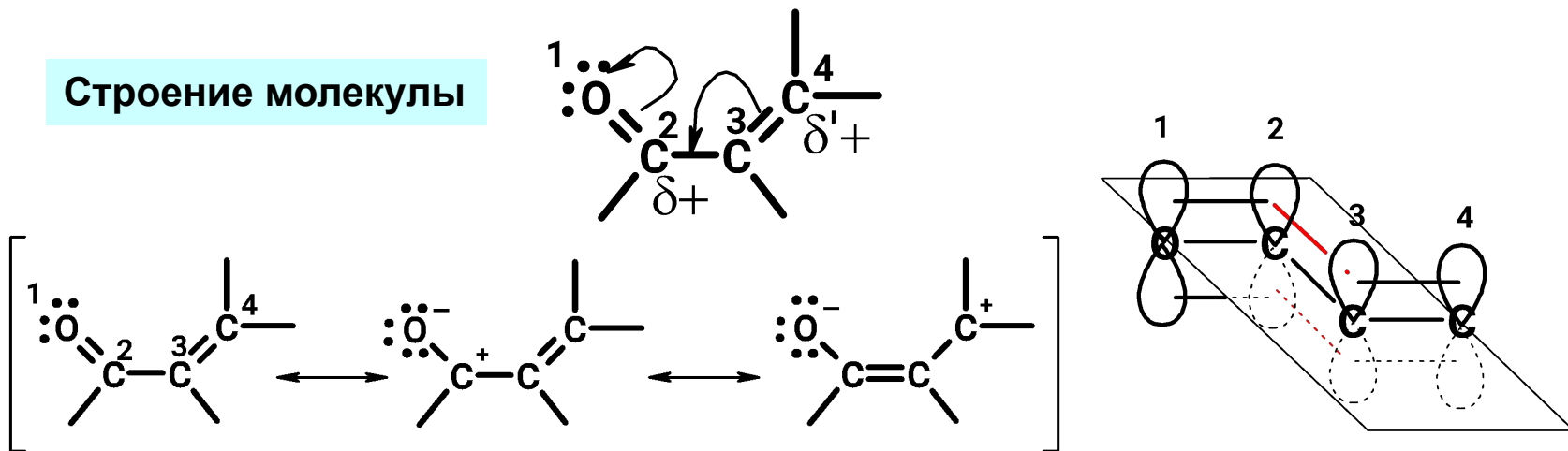
Кротоновая конденсация

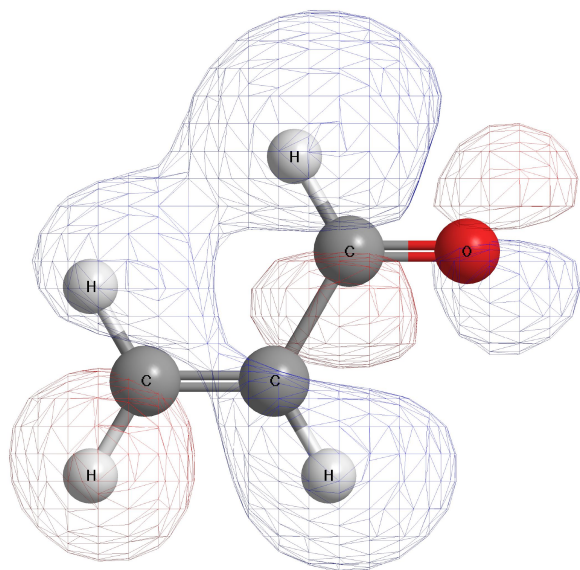


Окисление ненасыщенных спиртов



Строение молекулы

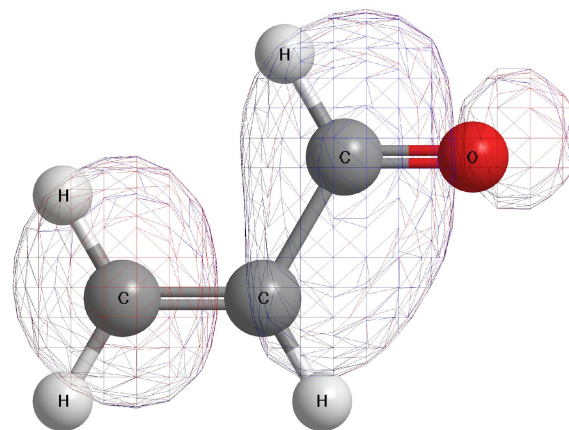




ВЗМО

Следствие сопряжения:

- пониженная реакционная способность в реакциях Ad_E (смещение электронов к кислороду),
- 1,2- и 1,4-присоединение.



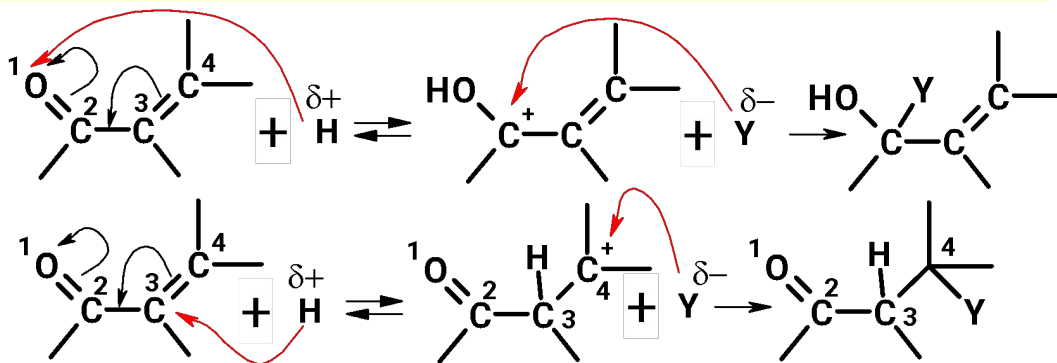
НСМО

Химические свойства

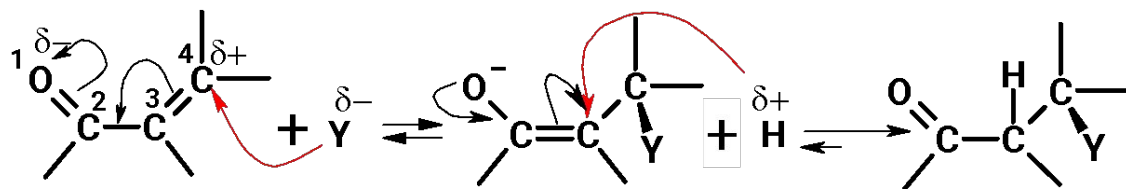
Сопряженное присоединение

Присоединение по C=C связи
Присоединение по C=O связи
Сопряженное присоединение

1,2-Присоединение к α,β -ненасыщенным енонам



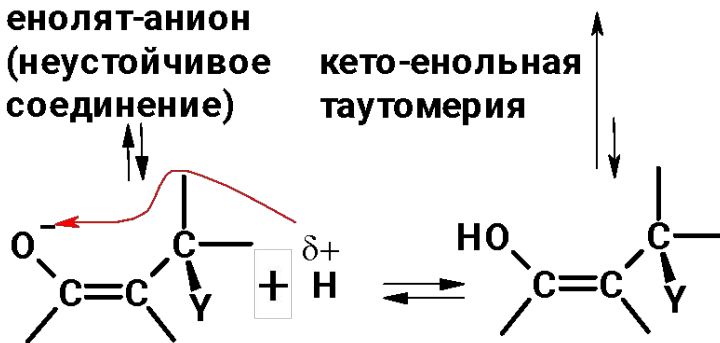
1,4-Присоединение к α,β -ненасыщенным енонам



нуклеофильная атака на активированную двойную связь

енолят-анион (неустойчивое соединение)

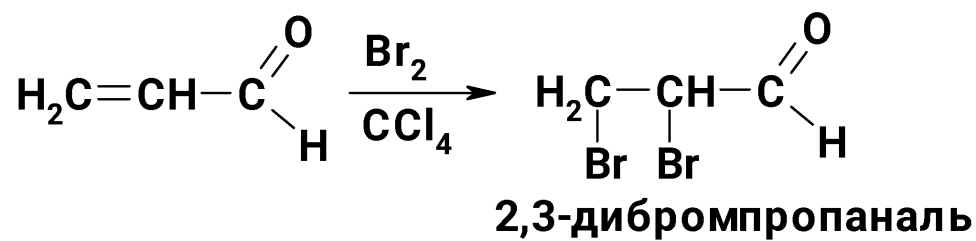
кето-енольная таутомерия



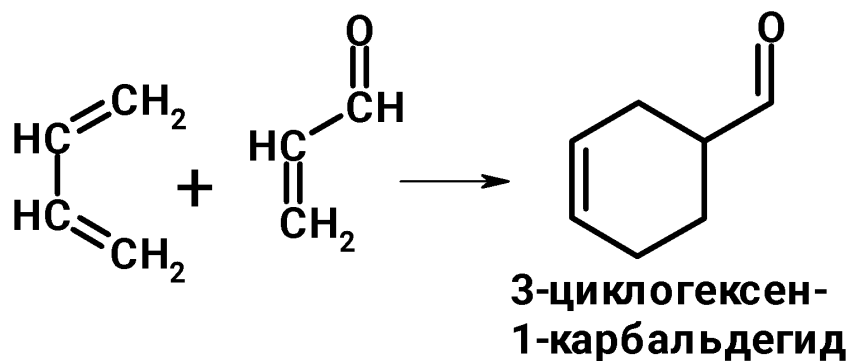
продукт 1,4-присоединения - енол (неустойчивое соединение)

1,2-Присоединение по С=С связи

Галогенирование

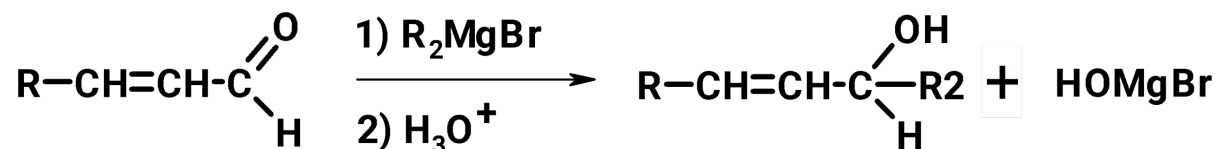


Реакция Дильса-Альдера

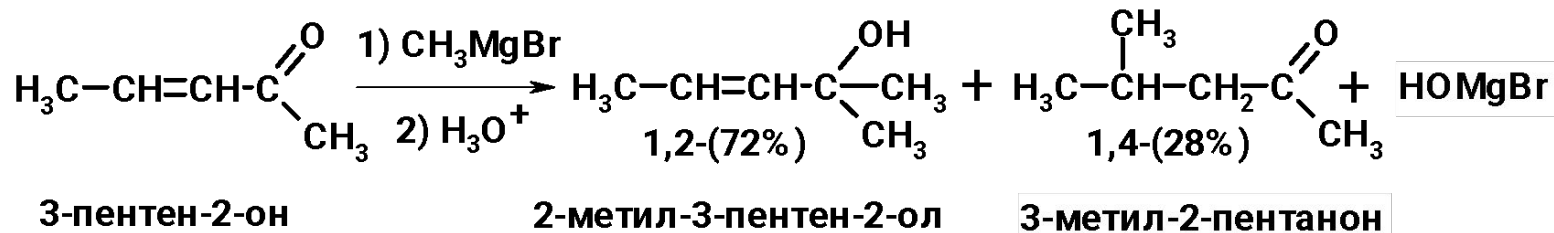
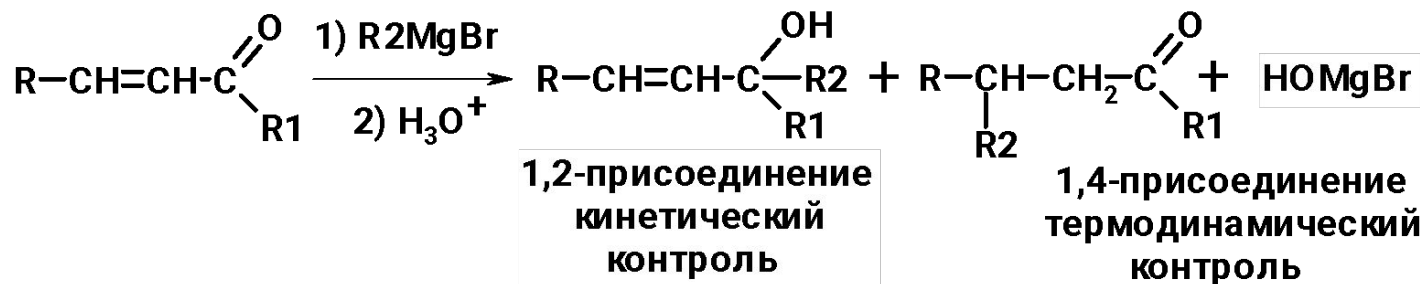


Присоединение реактивов Гриньяра

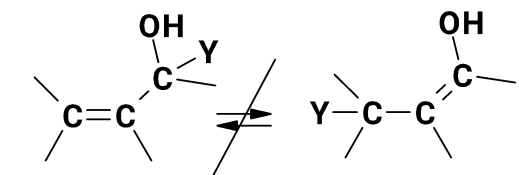
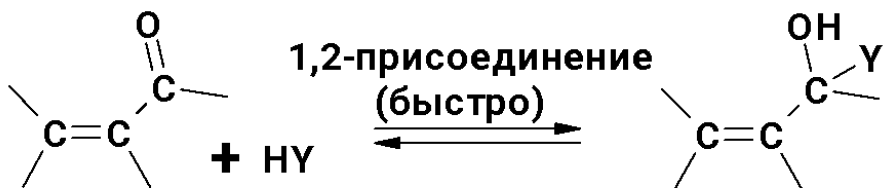
Для α,β -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



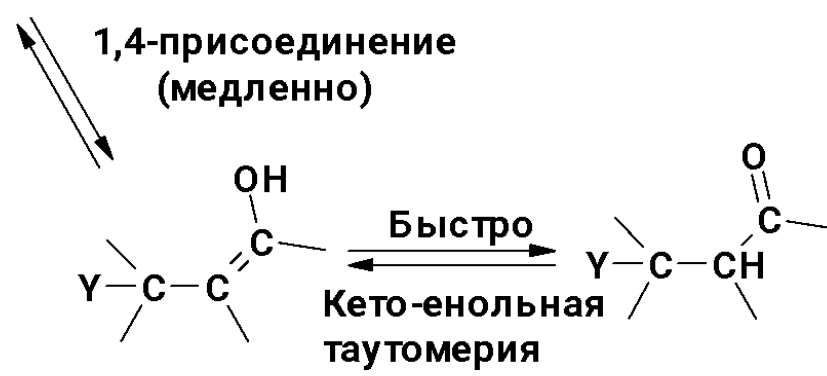
Для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения



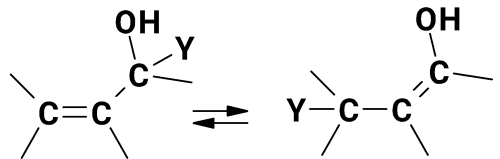
Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



Менее стабильный продукт, быстрее образуется. Продукты 1,2-и 1,4-присоединения не находятся в равновесии. Кинетический контроль.

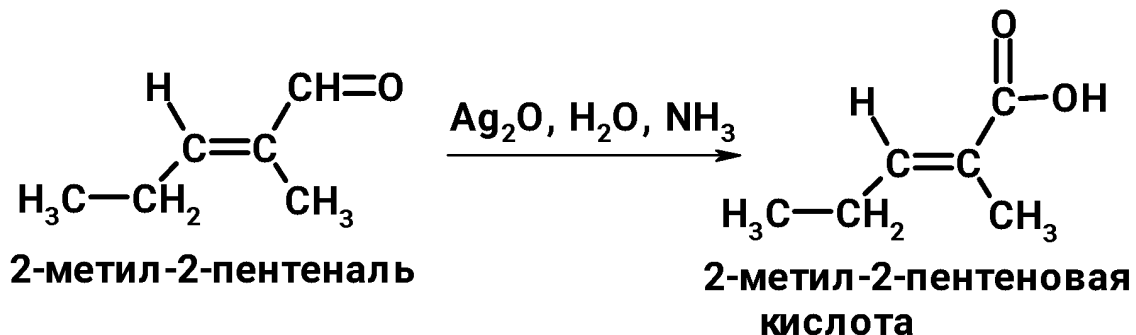


Более стабильный продукт, медленнее образуется. Продукты 1,2-и 1,4-присоединения находятся в равновесии. Термодинамический контроль.



Окисление

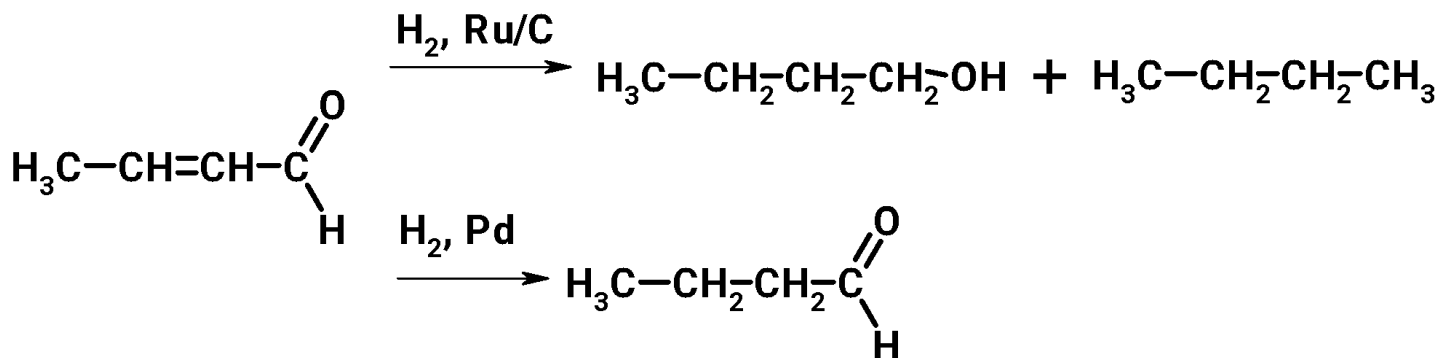
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



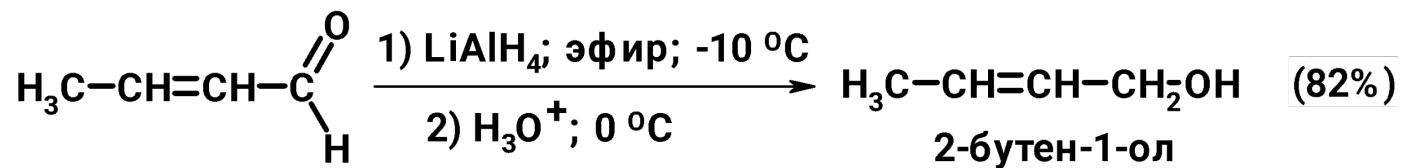
В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.

Восстановление

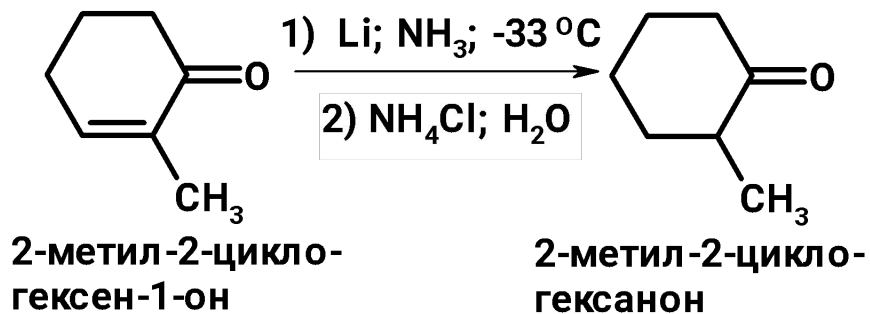
Каталитическое восстановление



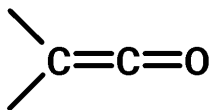
Селективное восстановление C=O группы.
Восстановители LiAlH_4 , NaBH_4



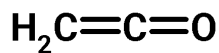
Селективное восстановление C=C группы.
Восстановители Li / NH_3 ; Na / Hg , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O .



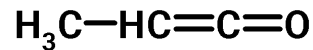
Кетены



кумулятивные
двойные связи



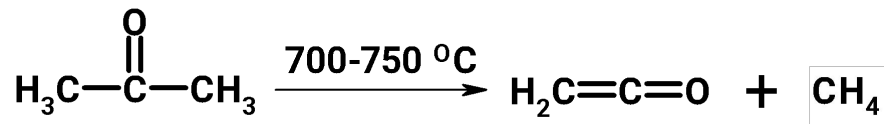
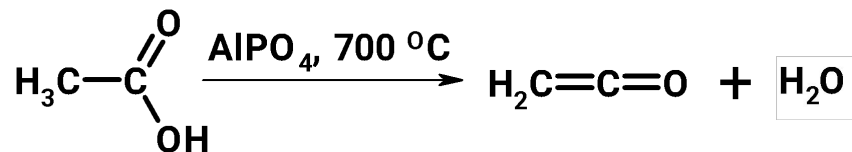
кетен



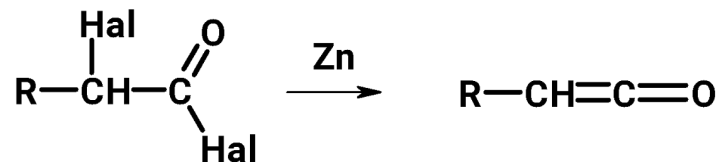
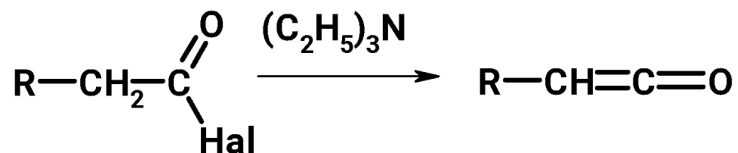
метилкетен

Способы получения

Пиролиз

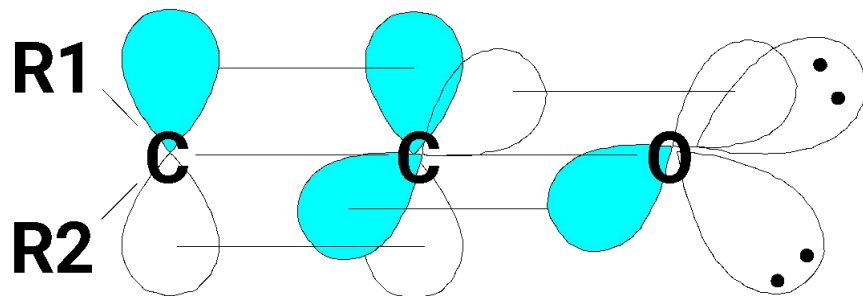
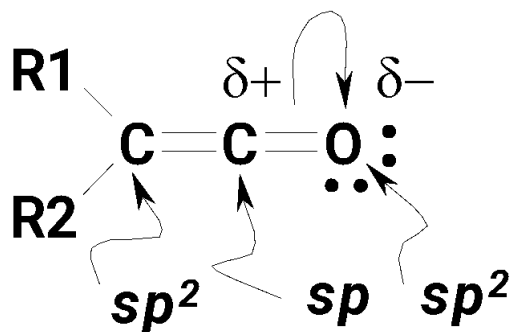


Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



Физические свойства и строение молекулы

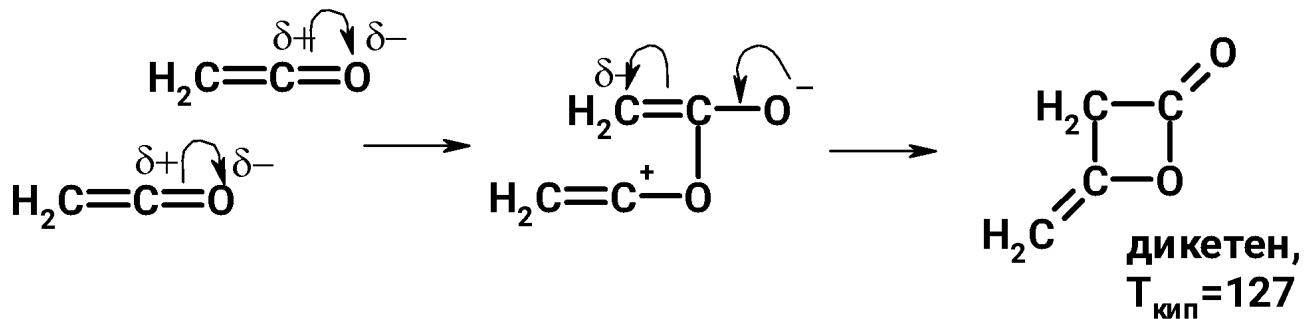
Кетен – газ, $T_{\text{кип}} = -41 \text{ } ^\circ\text{C}$



Химические свойства

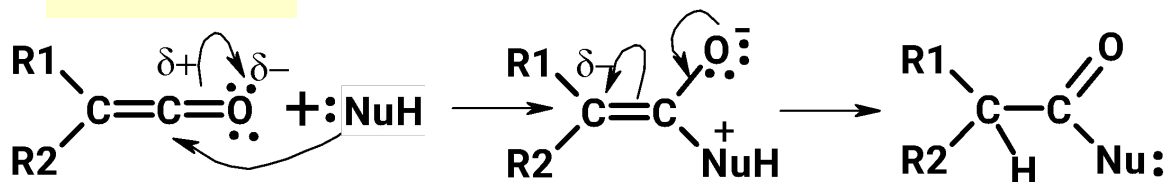
Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

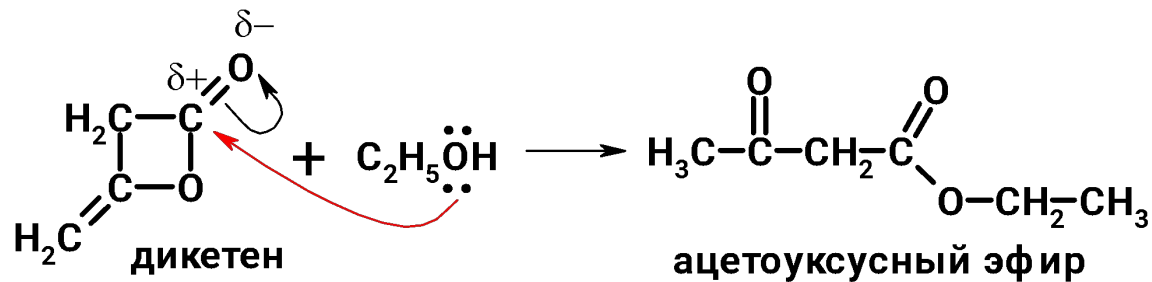
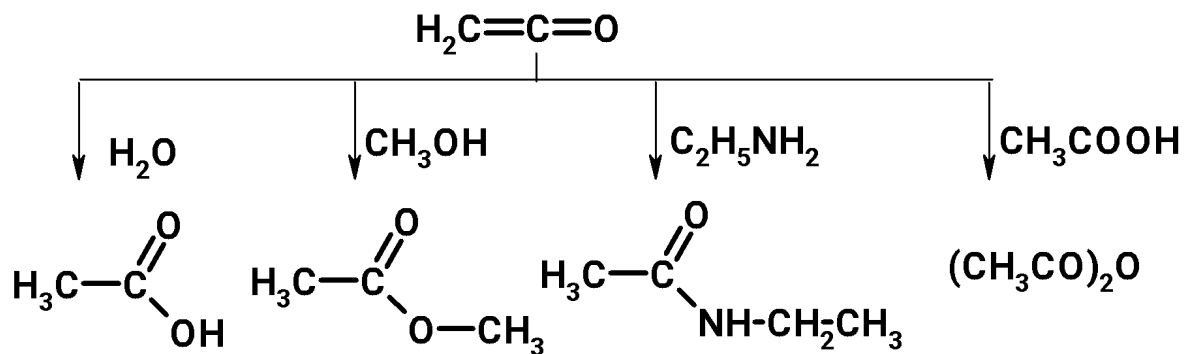


Реакции с нуклеофилами

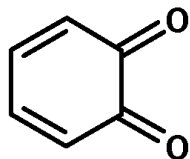
Механизм



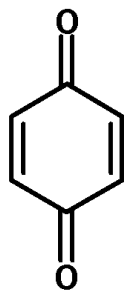
Примеры реакций



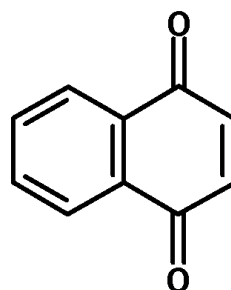
Хиноны



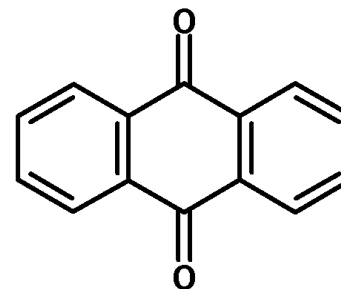
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



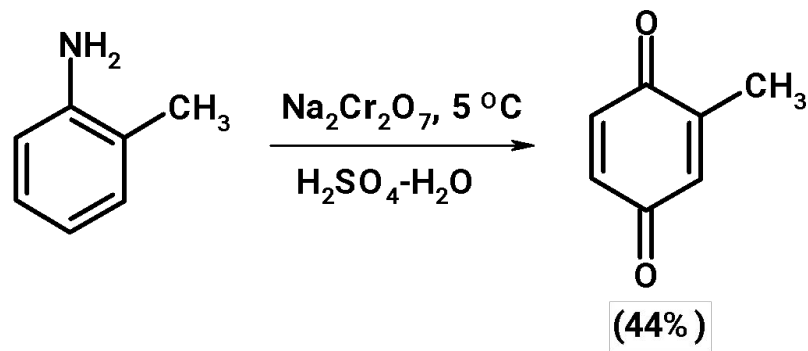
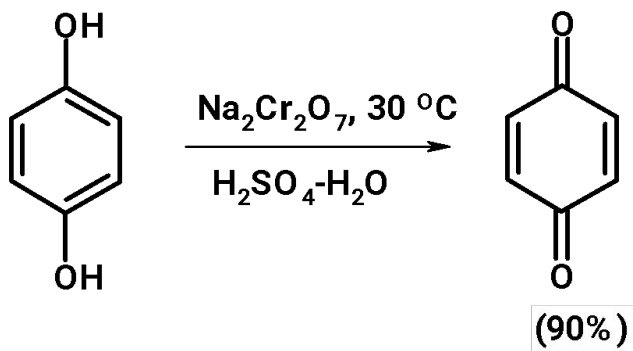
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

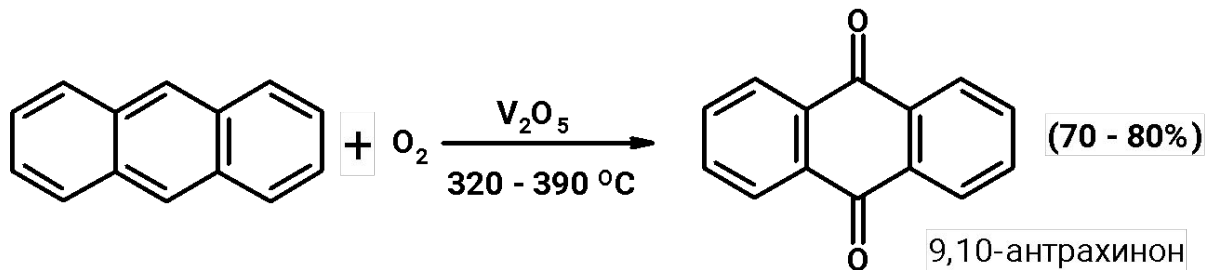
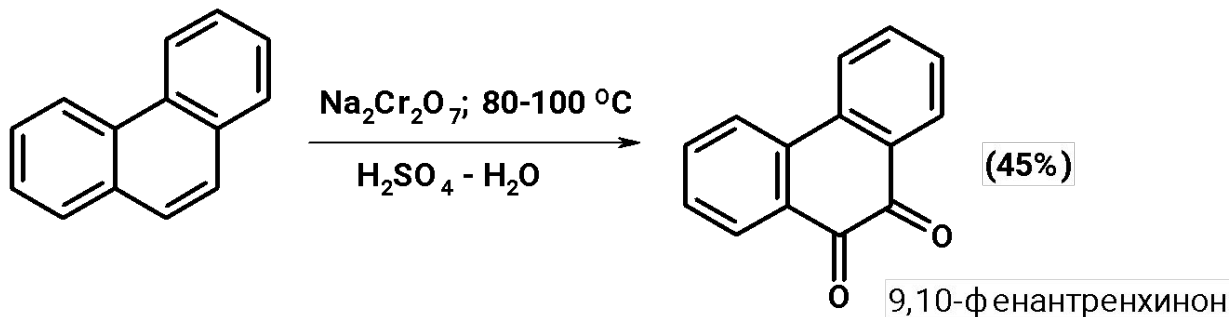
Способы получения

Реакция окисления фенолов и аминов

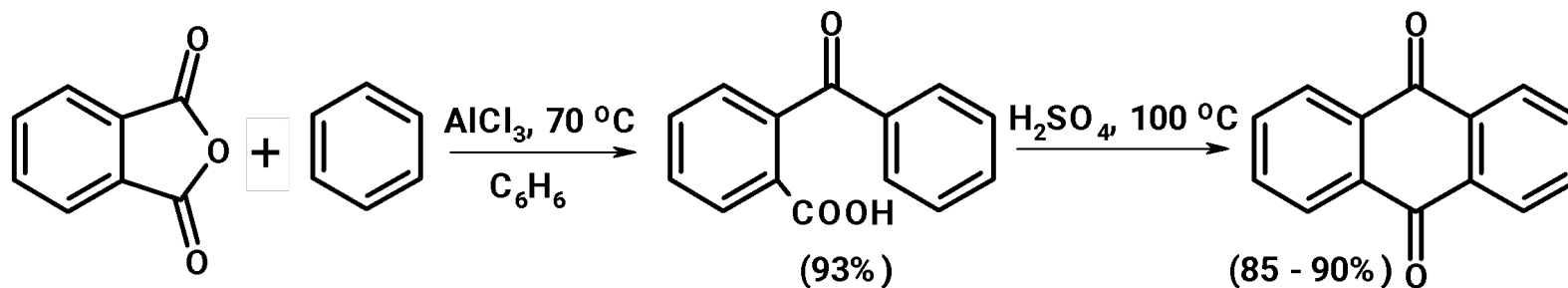


Окисление полициклических ароматических углеводородов

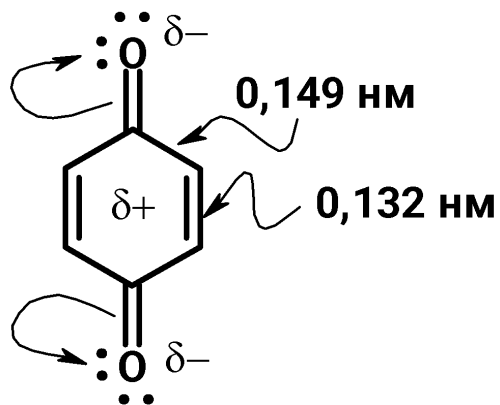
Промышленный метод получения антрахинона и фенантрехинона



Ацилирование бензола



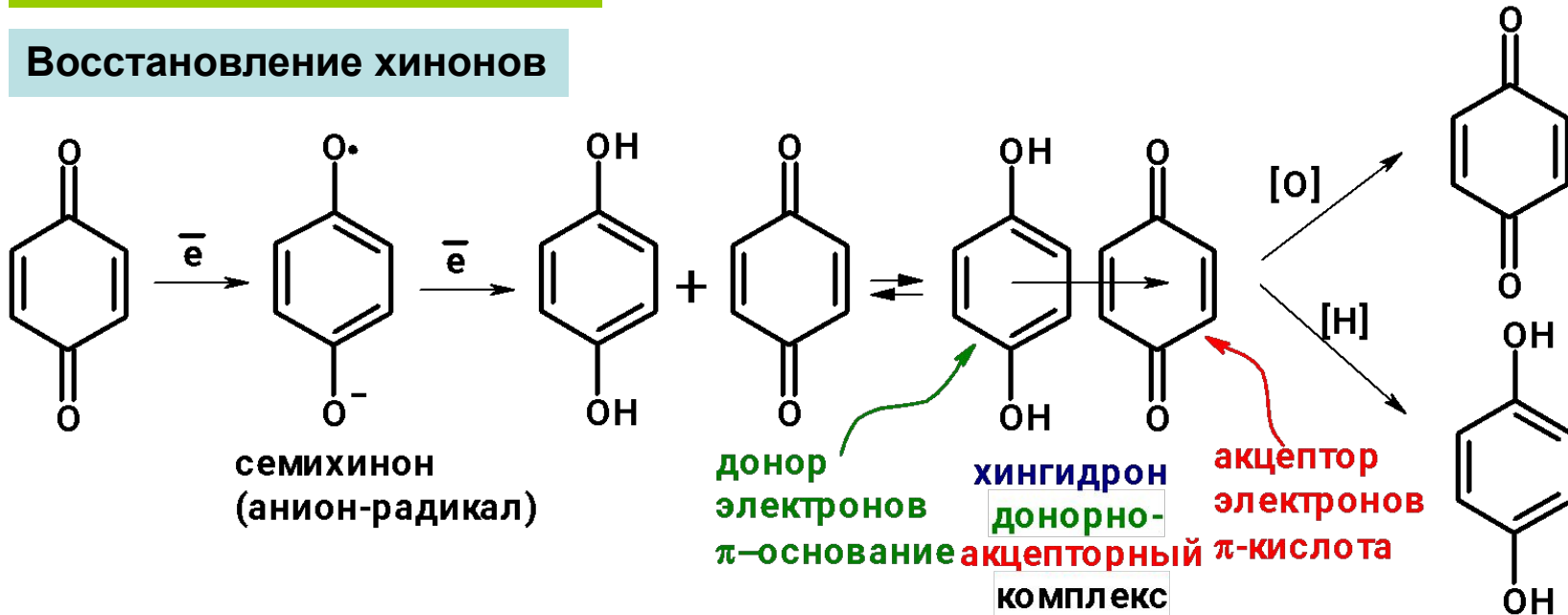
Строение молекулы



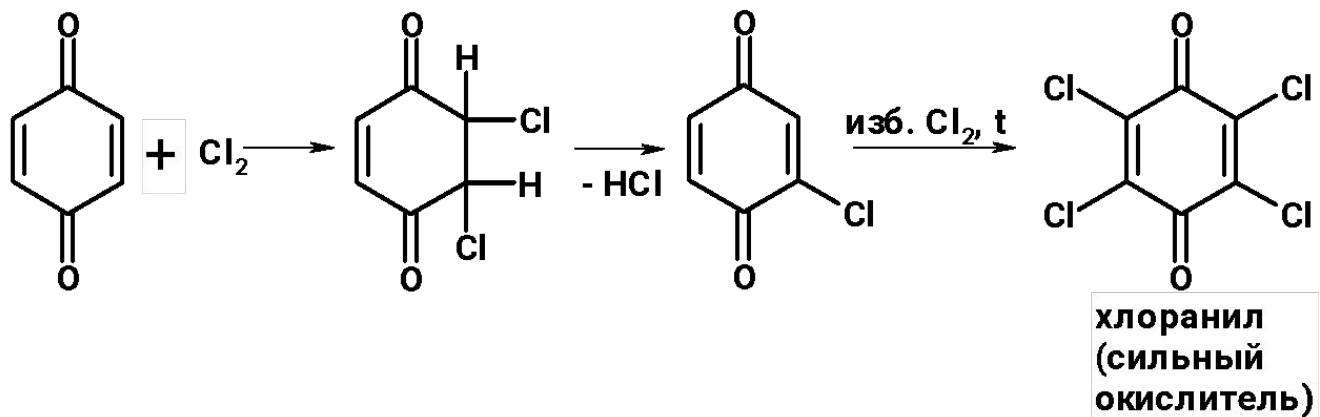
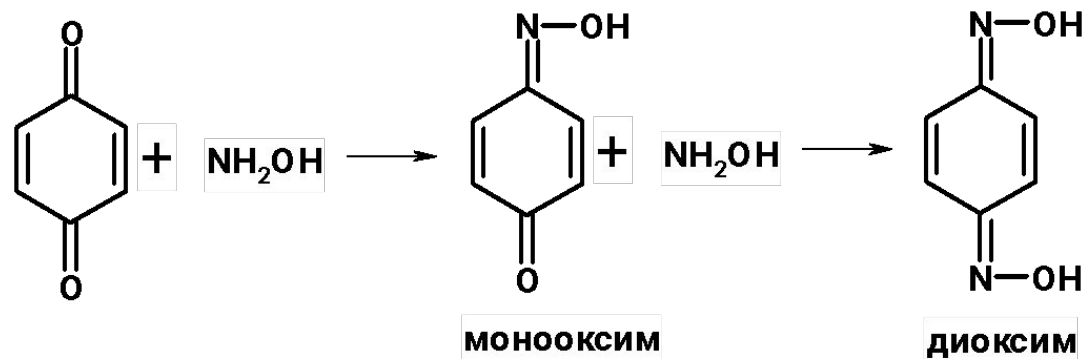
Хиноны – α,β -непредельные кетоны

Химические свойства

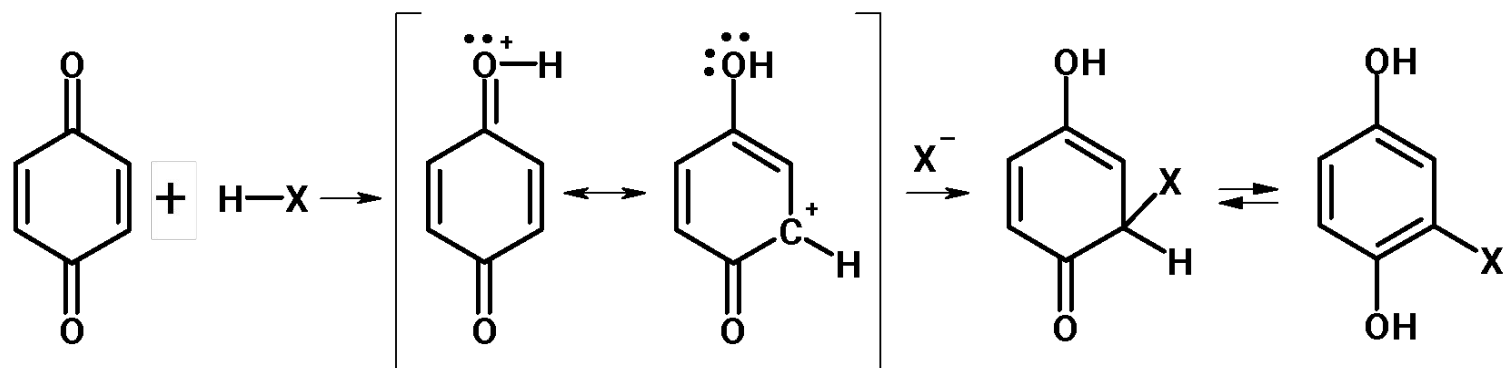
Восстановление хинонов



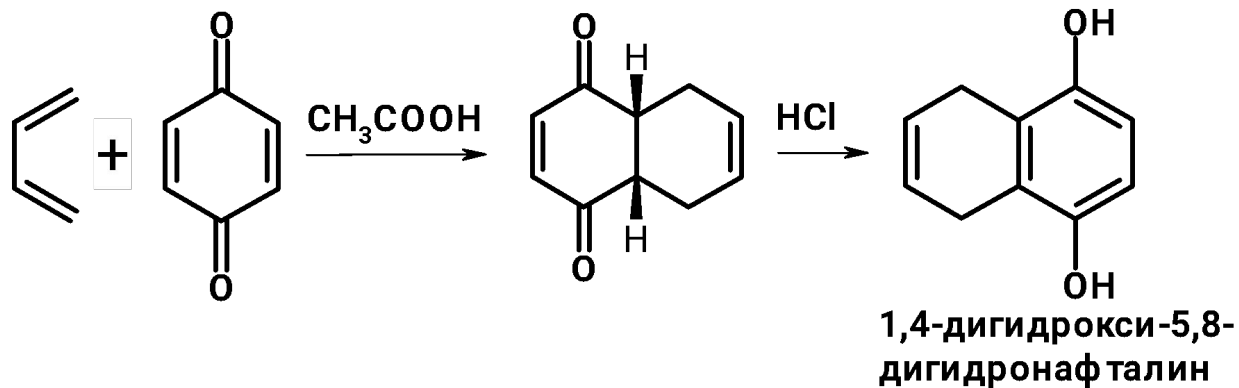
1,2-Присоединение



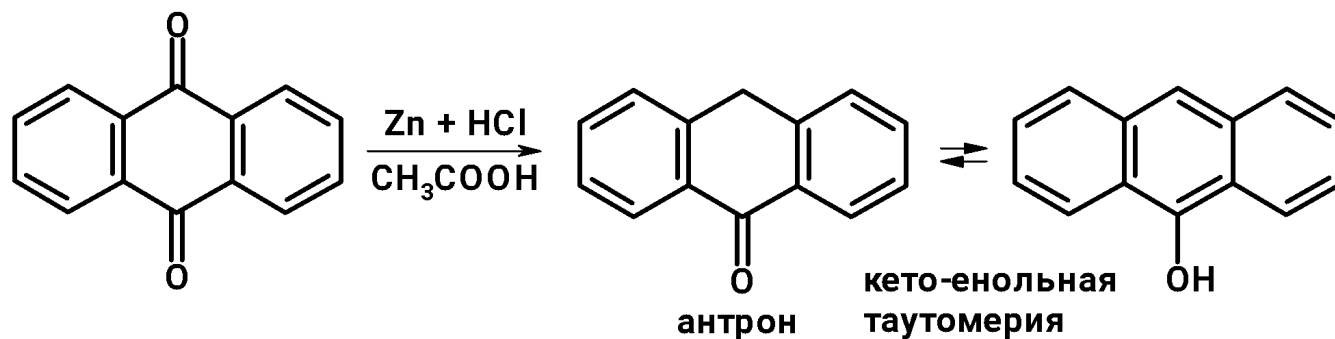
1,4-Присоединение



Реакция Дильса-Альдера



Восстановление антрахинона



Электрофильное замещение

