

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

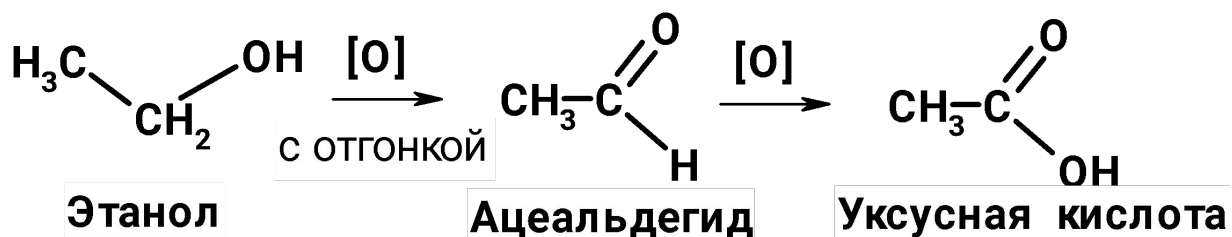
		IUPAC	Тривиальные названия
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Несимметричный, непредельный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

Способы получения

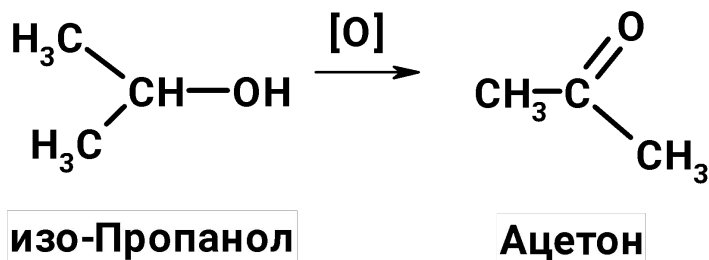
Окисление спиртов

Отгонка альдегидов позволяет избежать окисления до карбоновых кислот.

Первичные спирты окисляются до альдегидов, затем до кислот



Вторичные спирты окисляются до кетонов

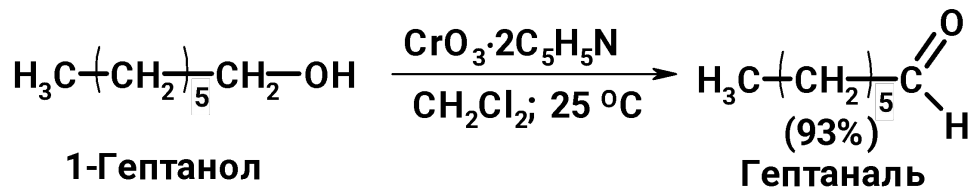


Третичные спирты окисляются с разрушением скелета

Окисление спиртов

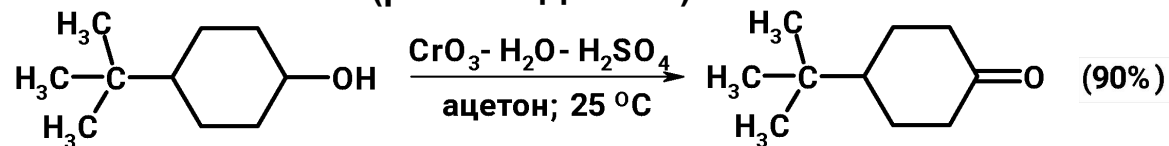
Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)

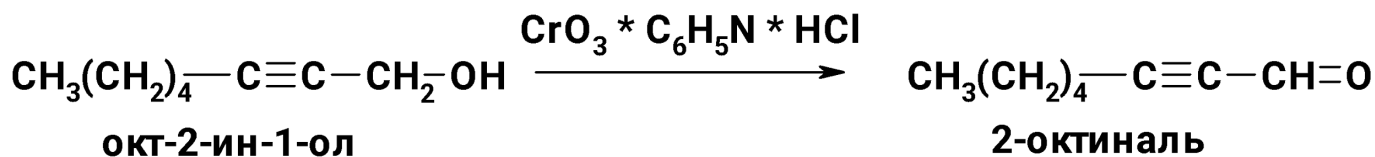


4-третично-бутилциклогексанол

4-третично-бутилциклогексанон

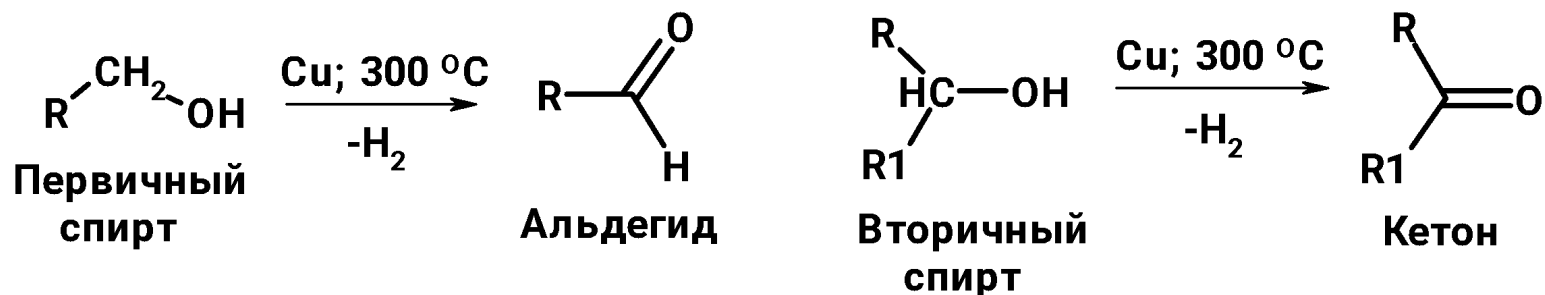
Непредельные первичные спирты – непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

Дегидрирование спиртов.

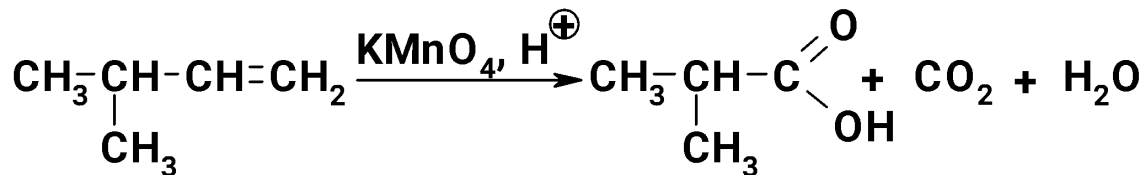
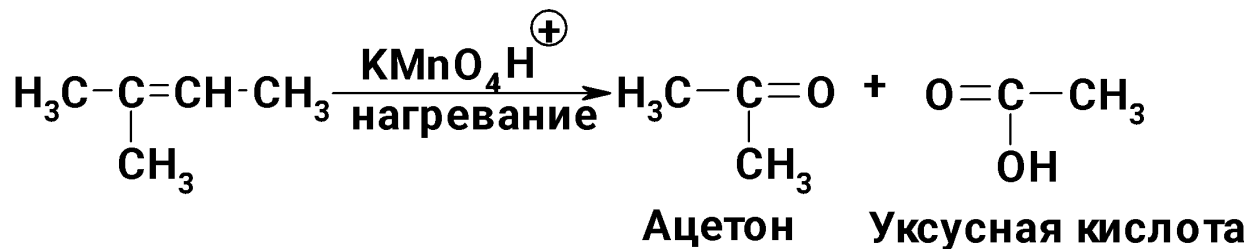


Окисление алкенов

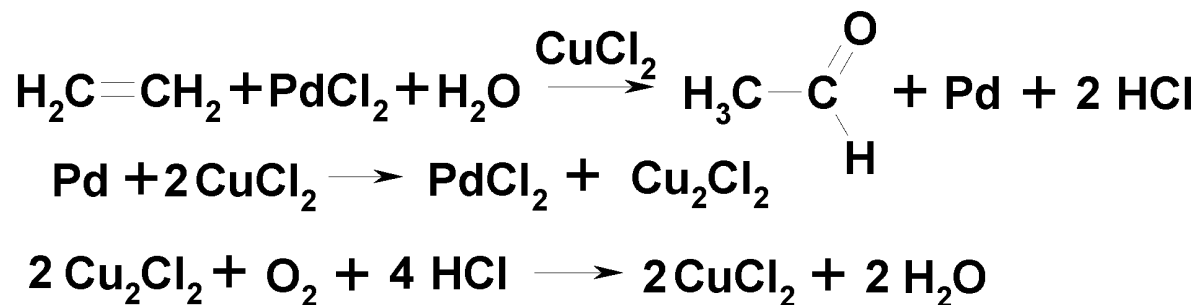
Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



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

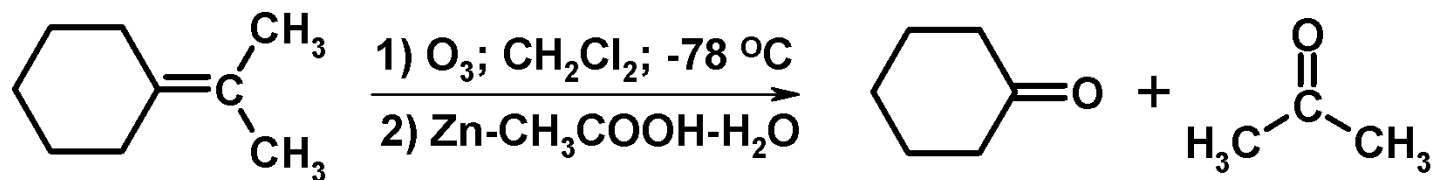
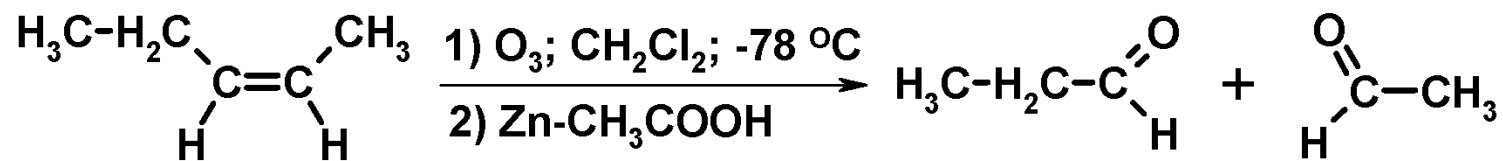


Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

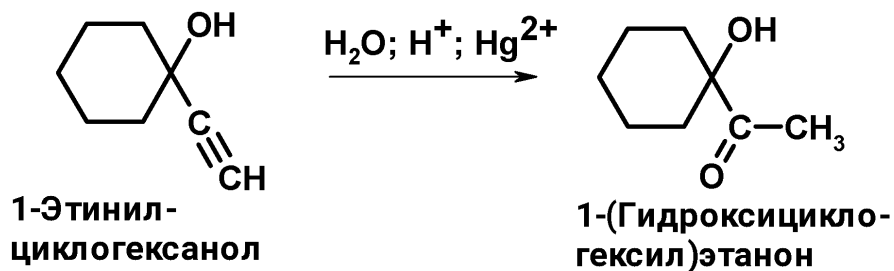
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



Изопропилиден-
циклогексан

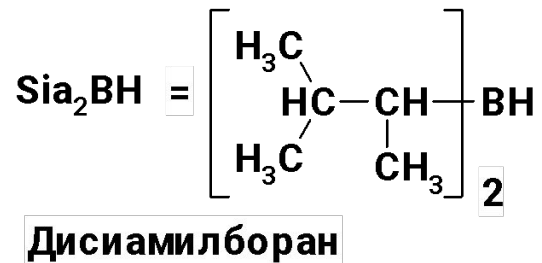
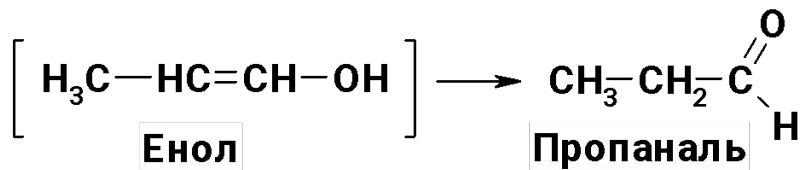
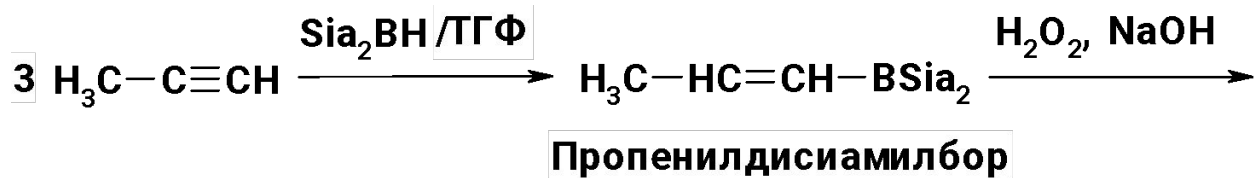
Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



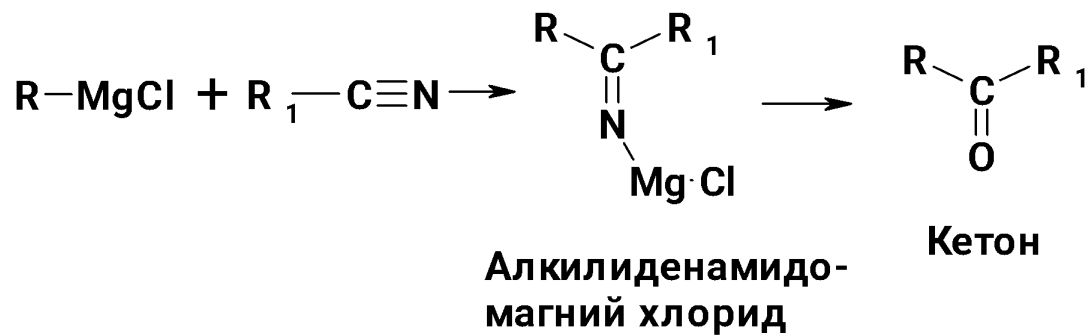
Правило Марковникова

Гидроборирование алкинов

Получение альдегидов

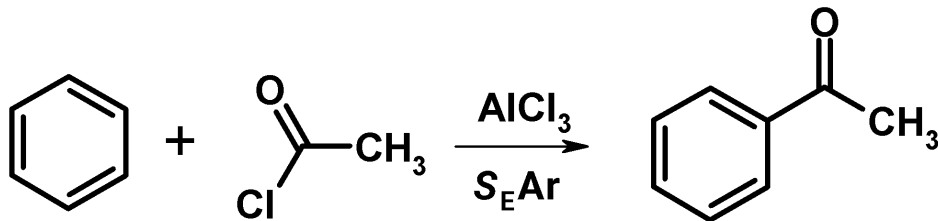


Присоединение реактивов Гриньяра к нитрилам



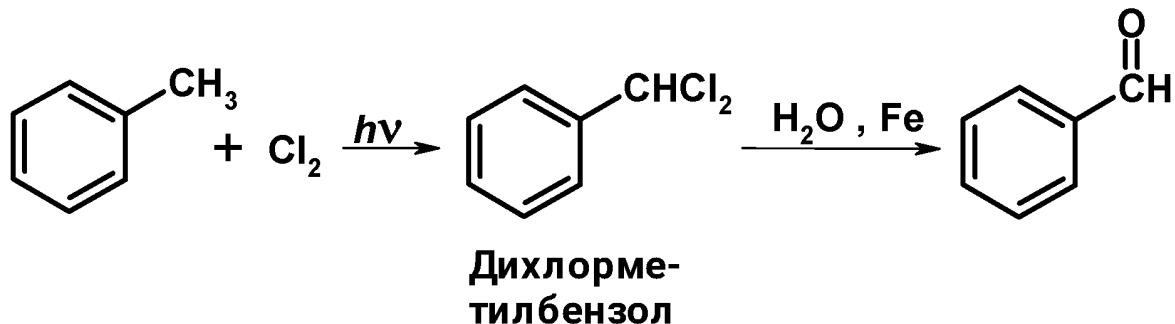
Ароматические кетоны.

Ацилирование ароматических соединений.

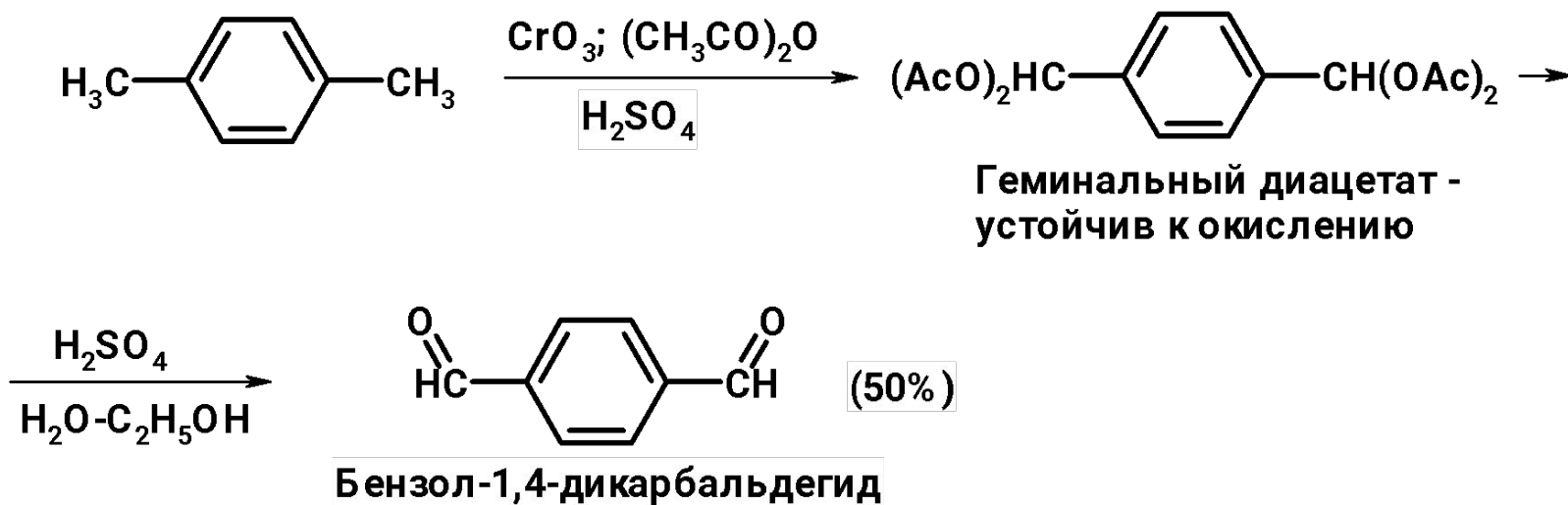


Гидролиз дигалогенпроизводных

Ароматические альдегиды

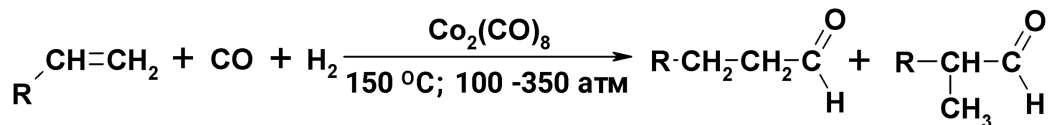


Окисление ароматических метилпроизводных

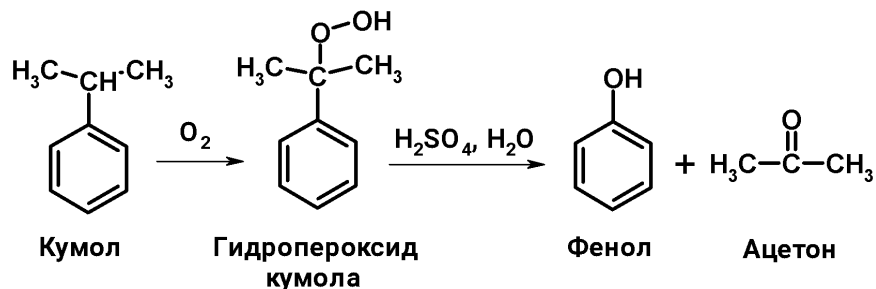


Гидроформилирование алкенов

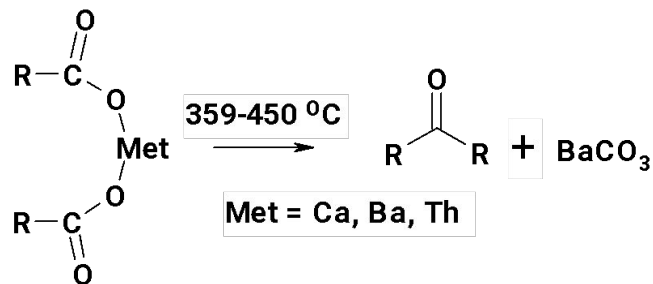
Гомогенный металлокомплексный катализ



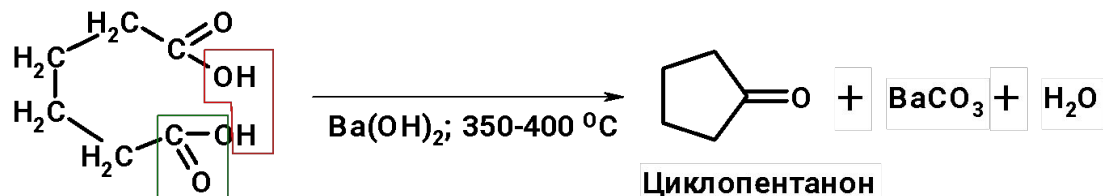
Реакция Удриса-Сергеева



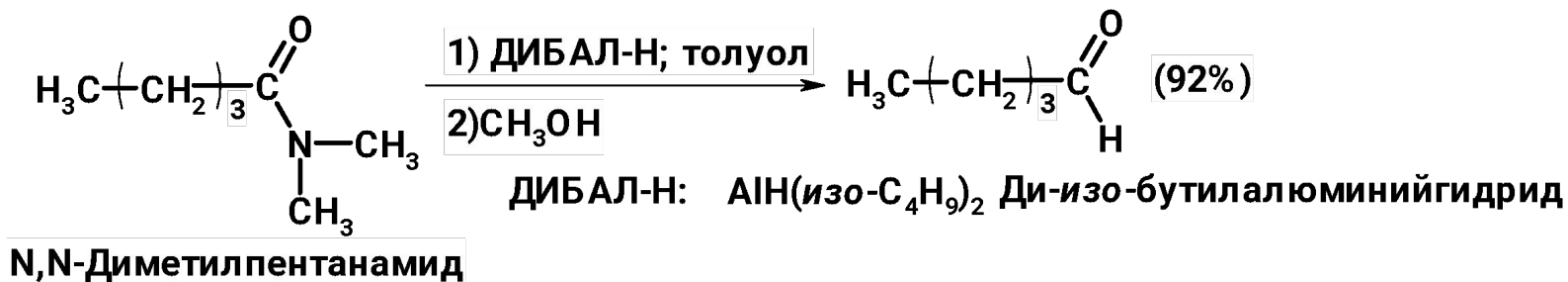
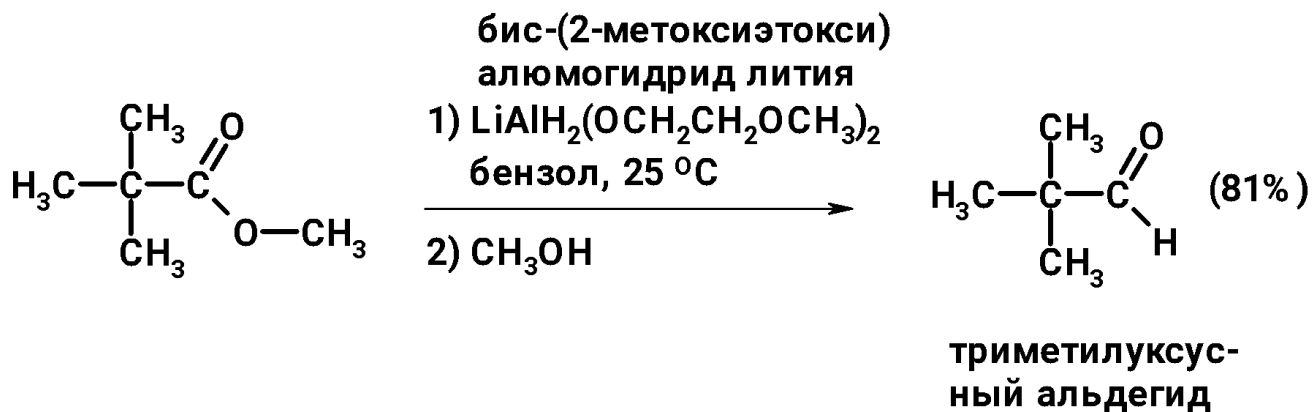
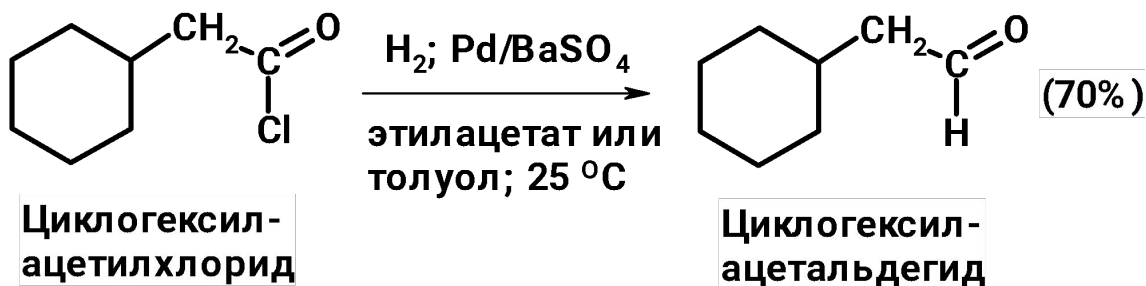
Синтез кетонов термическим декарбоксилированием солей карбоновых кислот



Пиролиз сухих солей карбоновых кислот

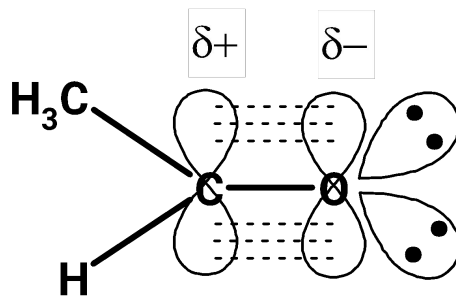
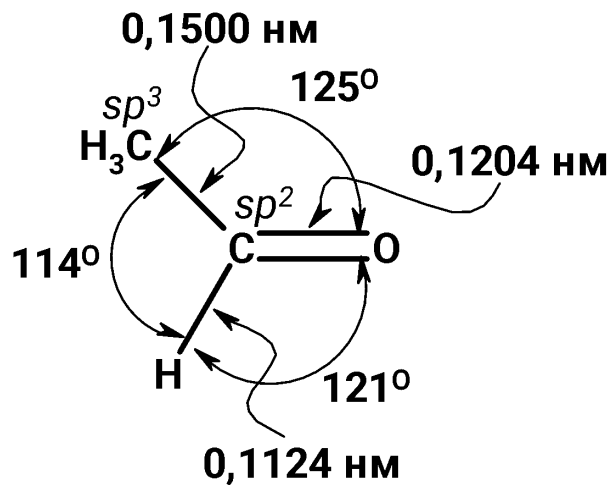
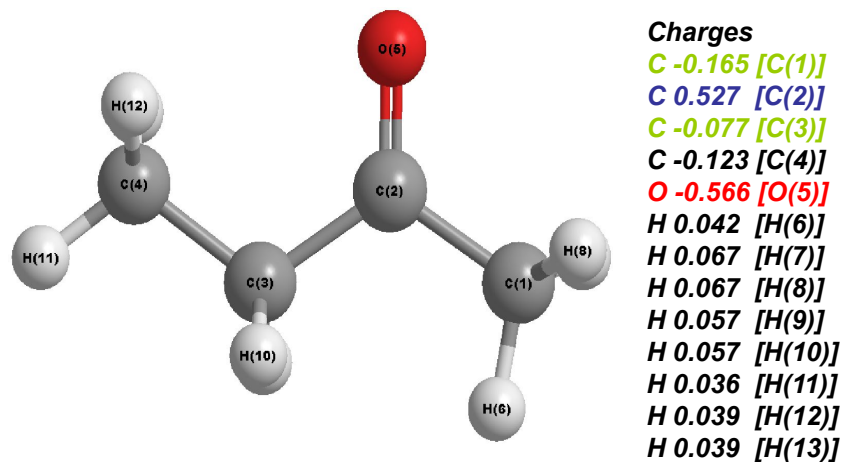
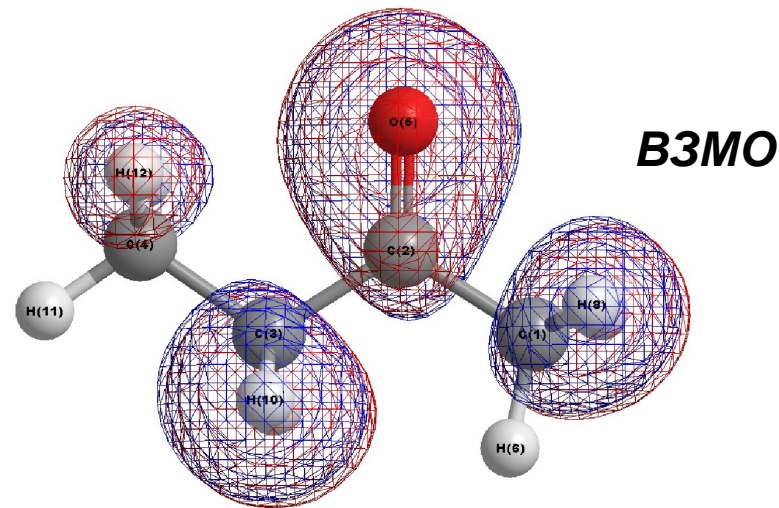


Восстановление производных карбоновых кислот

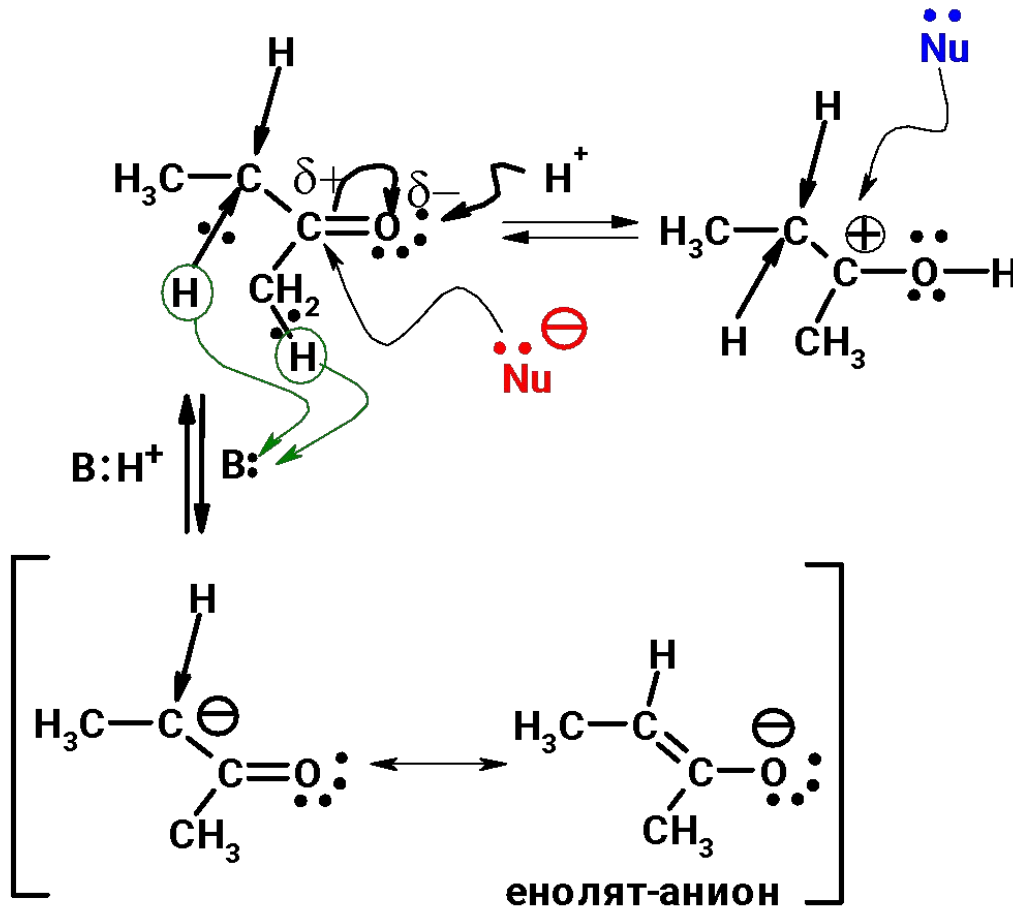
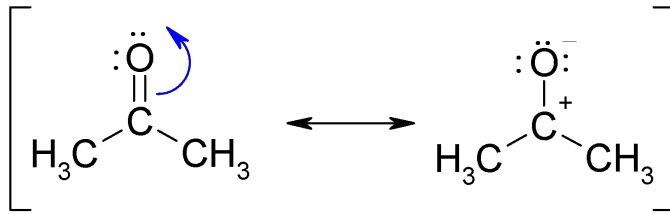


Физические свойства и строение молекулы.

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



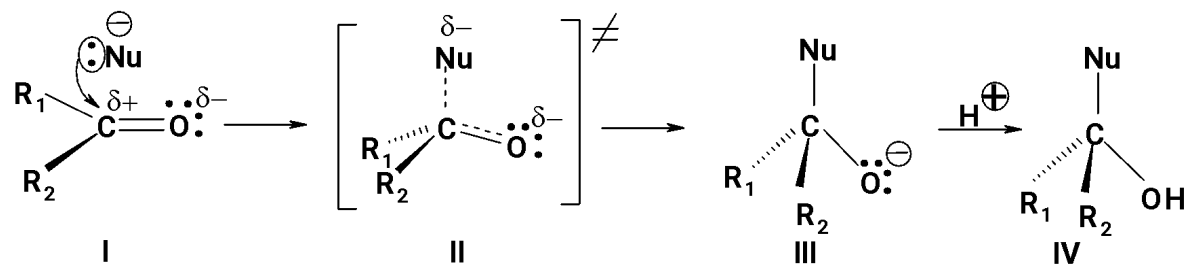
Кислотность, основность, способность к енолизации



Химические свойства

Нуклеофильное присоединение Ad_N

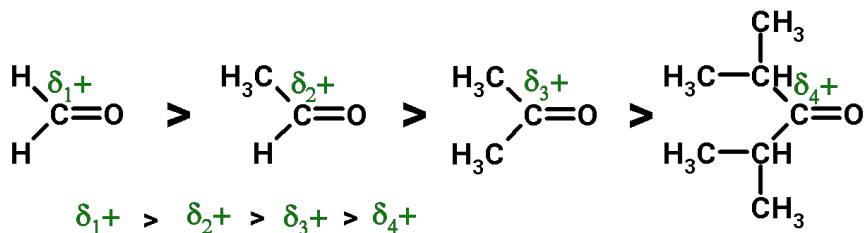
Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

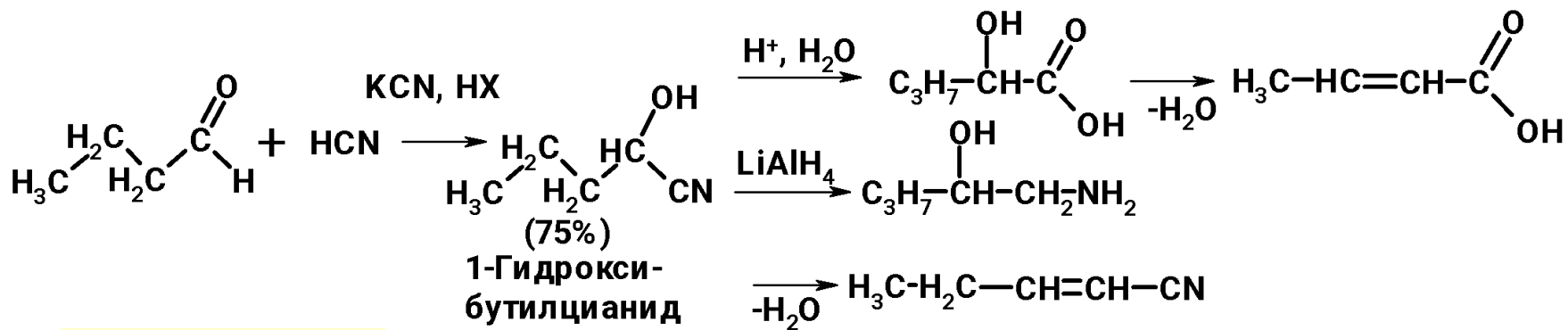
Строение и реакционная способность



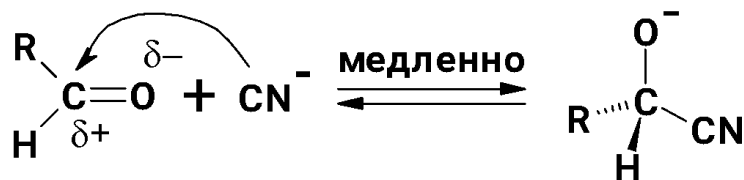
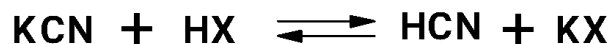
Уменьшение реакционной способности и:

- Увеличение положительного индуктивного эффекта алкильных групп
- Увеличение эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации)
- Уменьшение положительного заряда на карбонильном атоме С
- Увеличение стерических препятствий для атаки нуклеофила

Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.



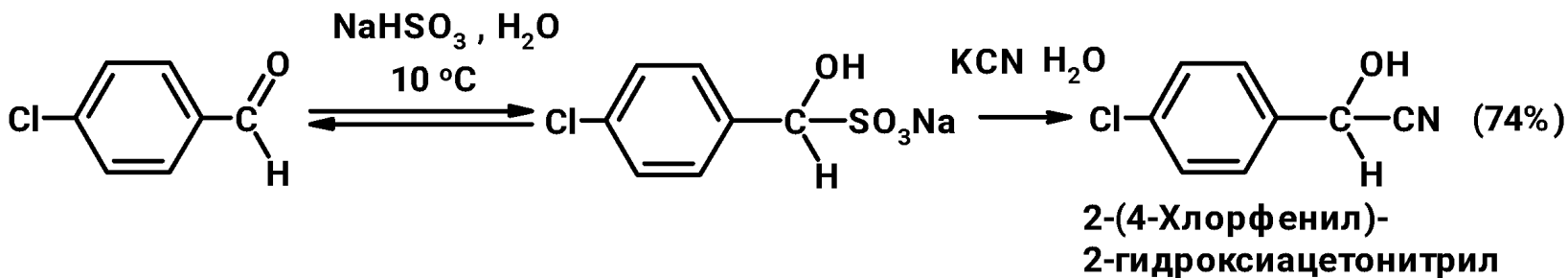
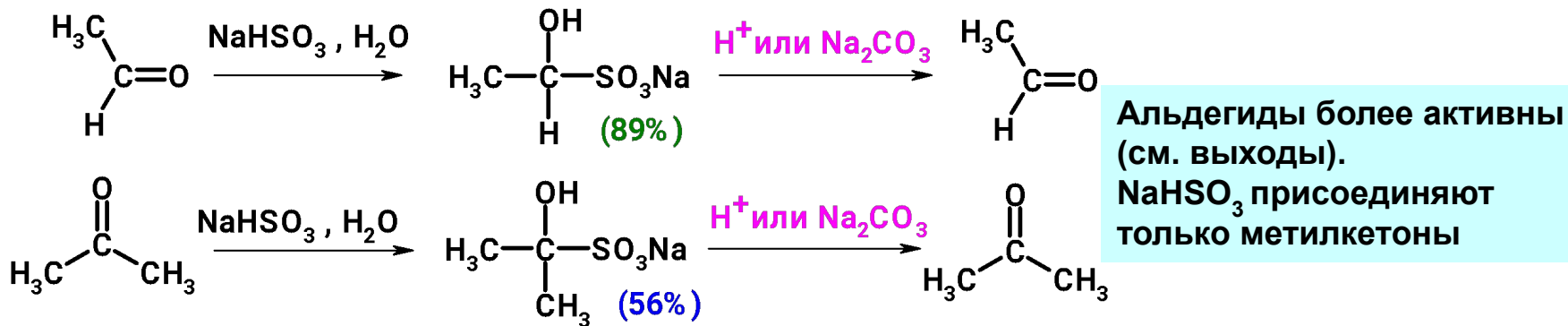
Механизм $A_{\text{N}}2$



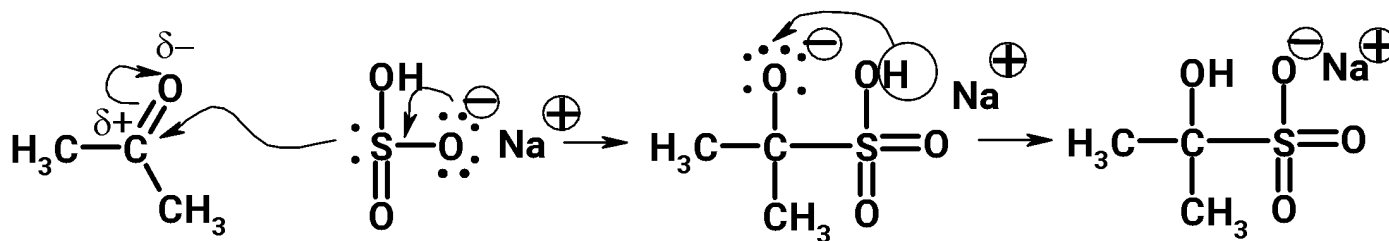
$$v = k[\text{C}_{\text{C}=\text{O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



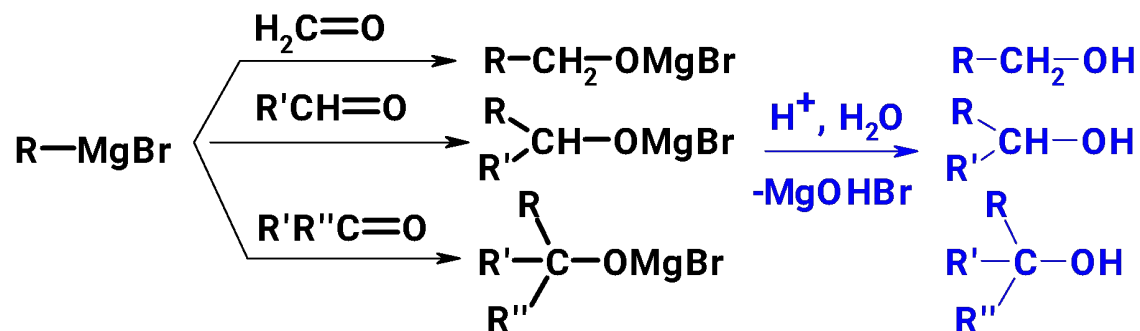
Присоединение гидросульфит-иона



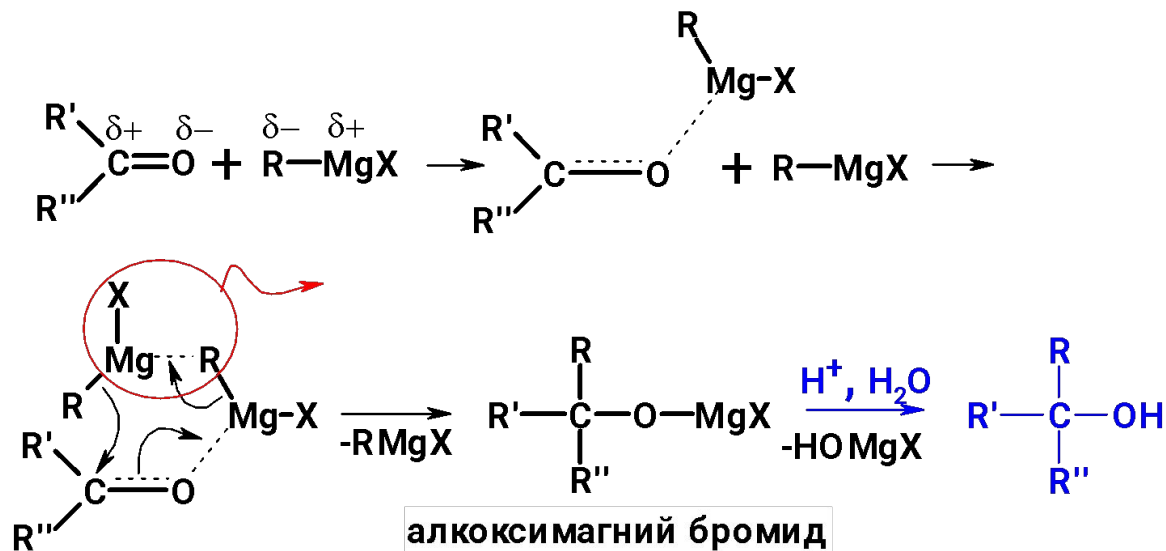
Механизм Ad_N



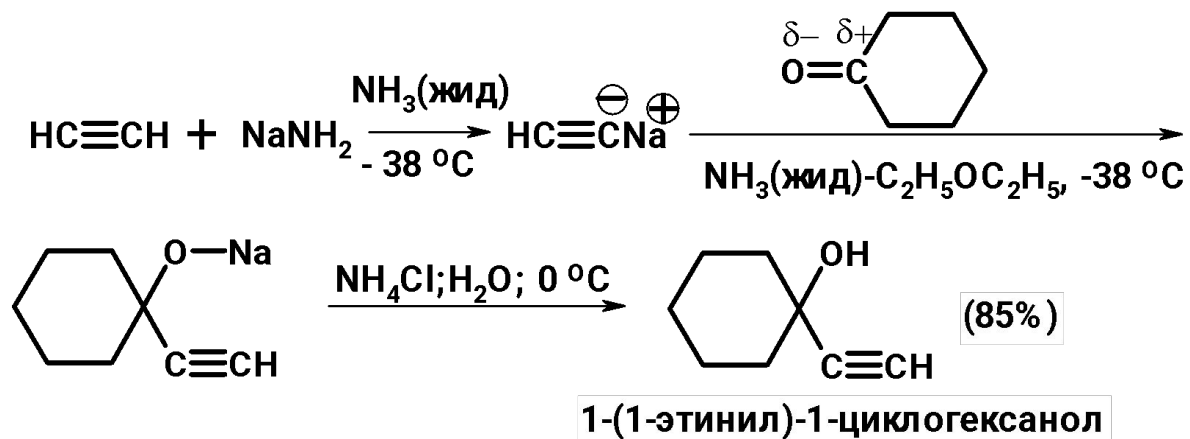
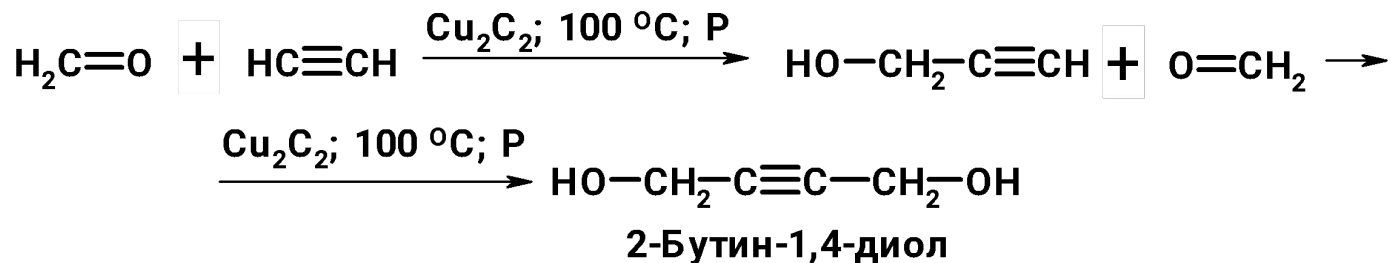
Реакции с Mg-органическими соединениями



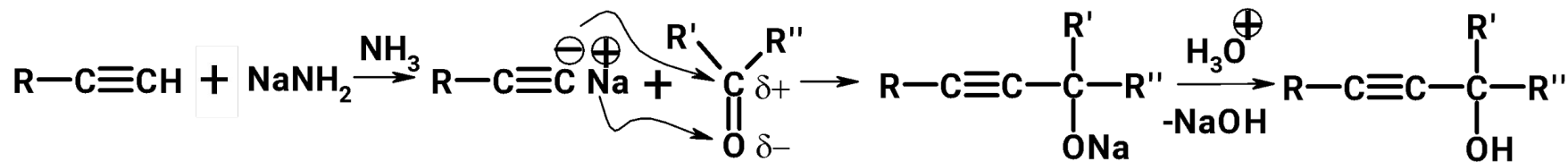
Механизм



Реакция с солями алкинов

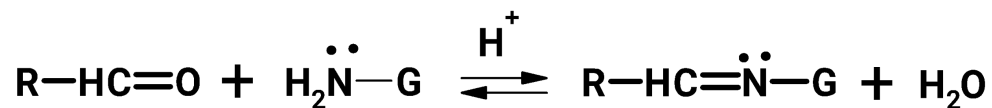


Механизм Ad_N

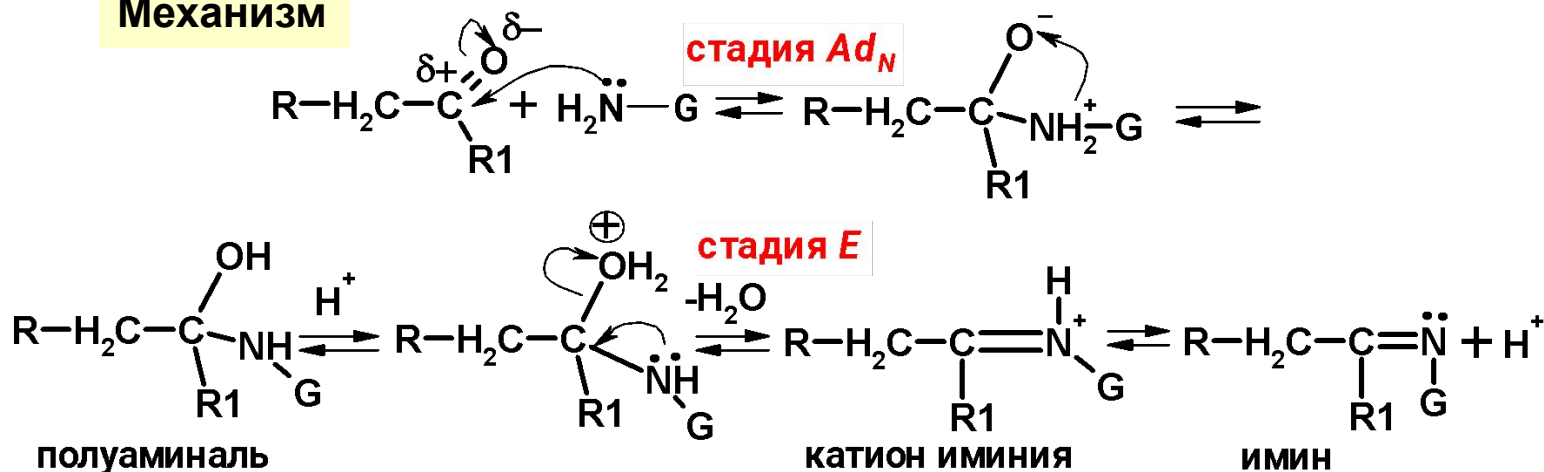


Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака. $Ad_N - E$

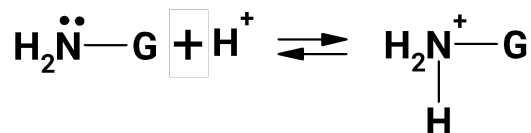
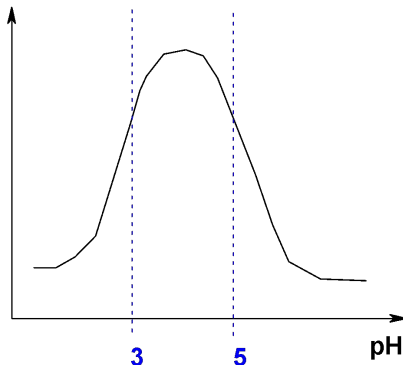
Первичные амины превращаются в имины (основания Шиффа для ароматических карбонилсодержащих соединений)

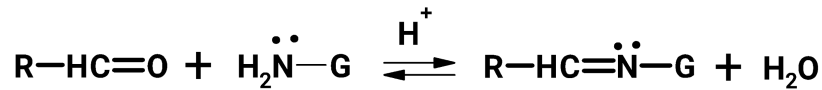


Механизм

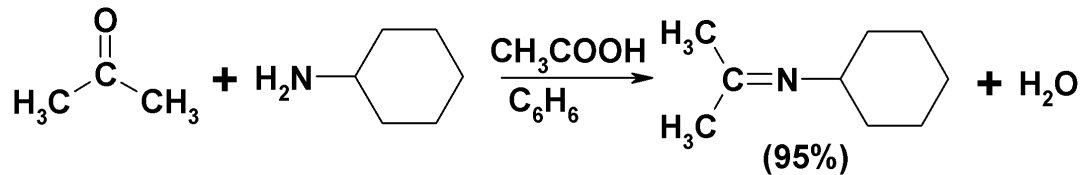


k , л/моль с

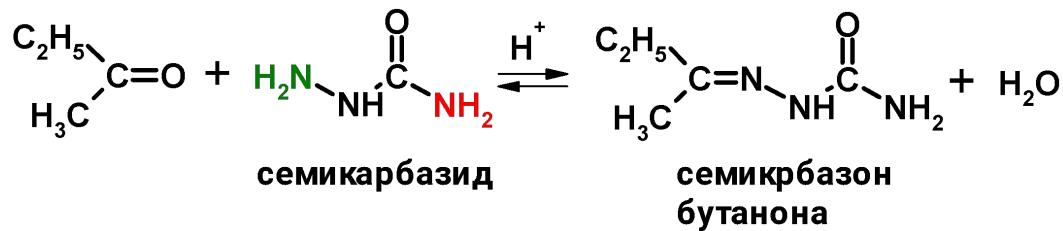
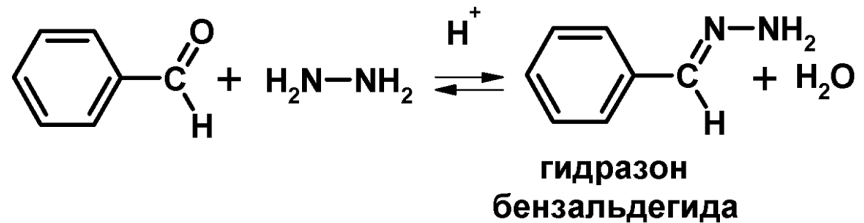
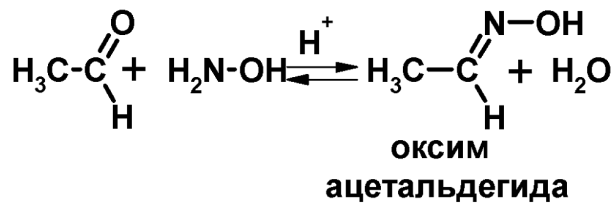




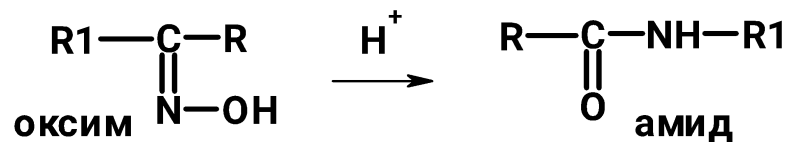
Нуклеофил	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{G}$	Продукт взаимодействия	$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{G}$
Гидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{N}-\text{H}_2$	Гидразон	$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$
Фенилгидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{HNC}_6\text{H}_5$	Фенилгидразон	$\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$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



N-(проп-2-илиден)циклогексанамин



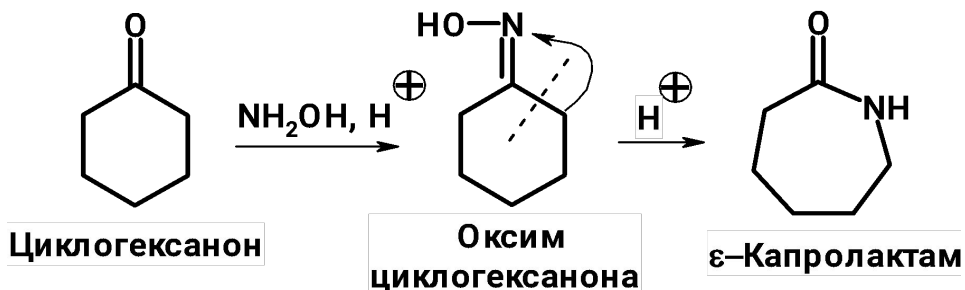
Перегруппировка Бекмана

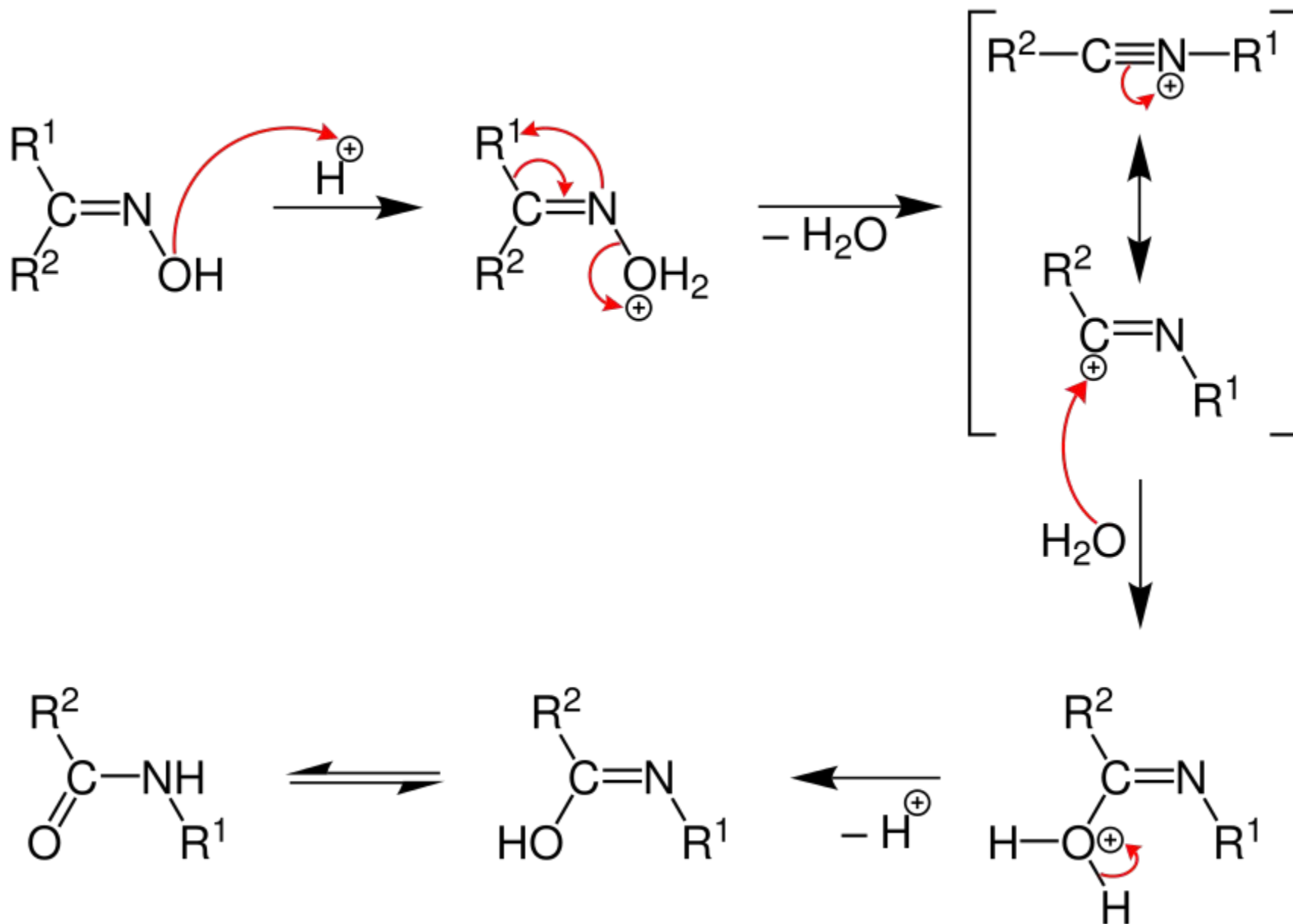


Механизм реакции

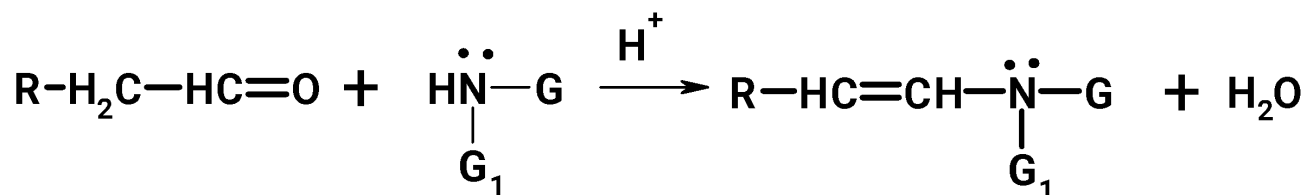


Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона

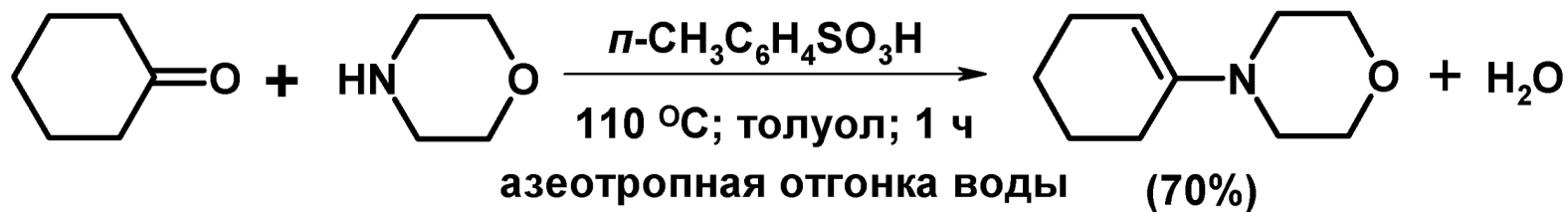
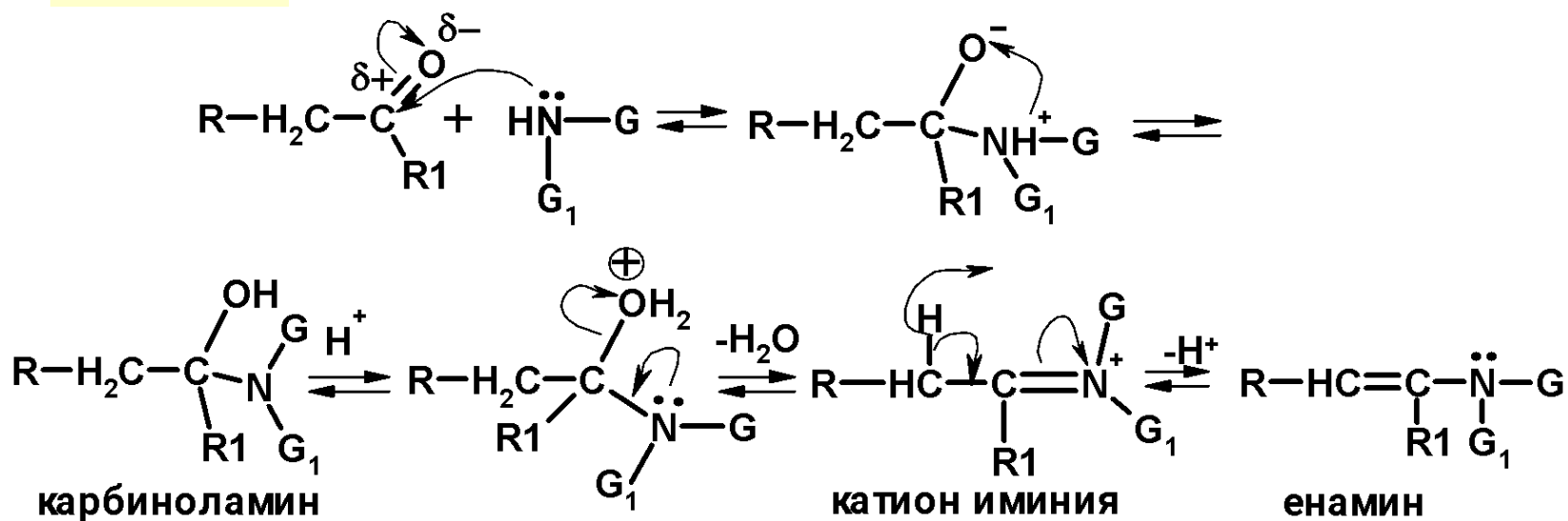




Вторичные амины превращаются в енамины



Механизм



Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

Взаимодействие с водой

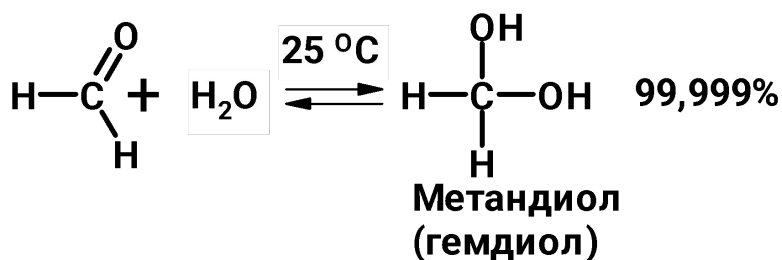
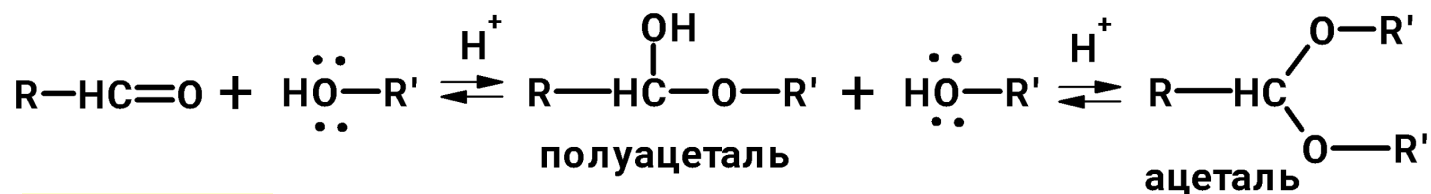


Таблица 19.4. Устойчивость гидратов альдегидов и кетонов

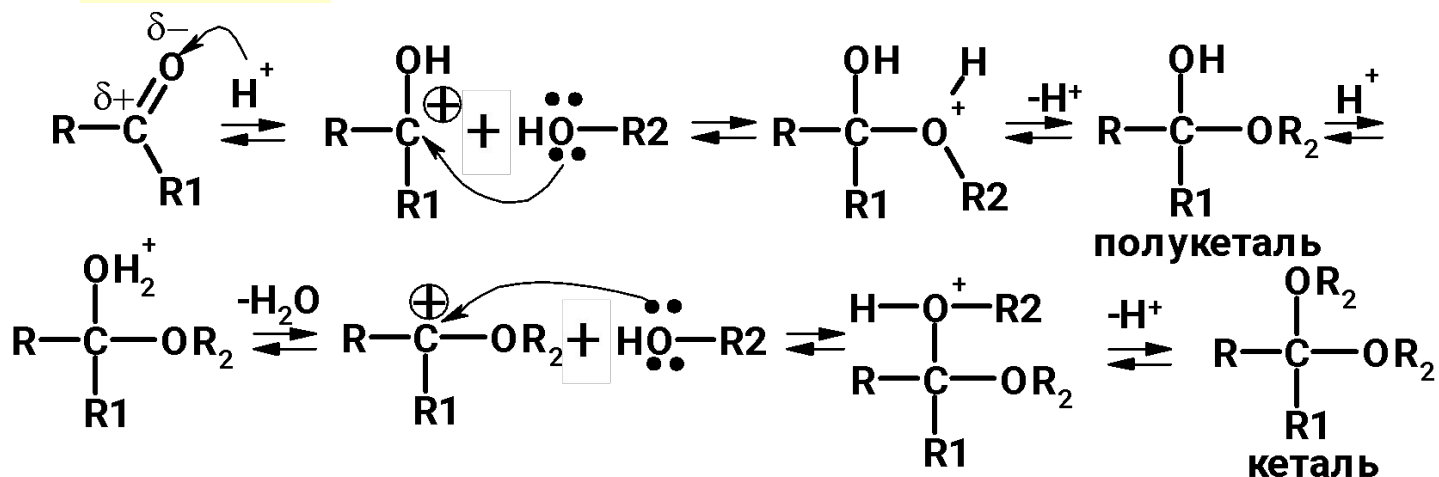
Альдегид	$K_{\text{равн}}$	Кетон	$K_{\text{равн}}$
CHO	$2 \cdot 10^3$	CH_3COCH_3	$2 \cdot 10^{-3}$
CH_3CHO	1,4	$(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$	10
ClCH_2CHO	37	CF_3COCF_3	22 000
CCl_3CHO	100		

В.Ф.Травень, Органическая химия

Взаимодействие со спиртами. Катализ кислотой.

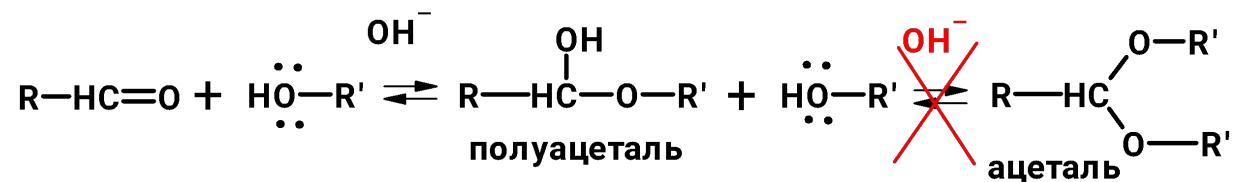


Механизм

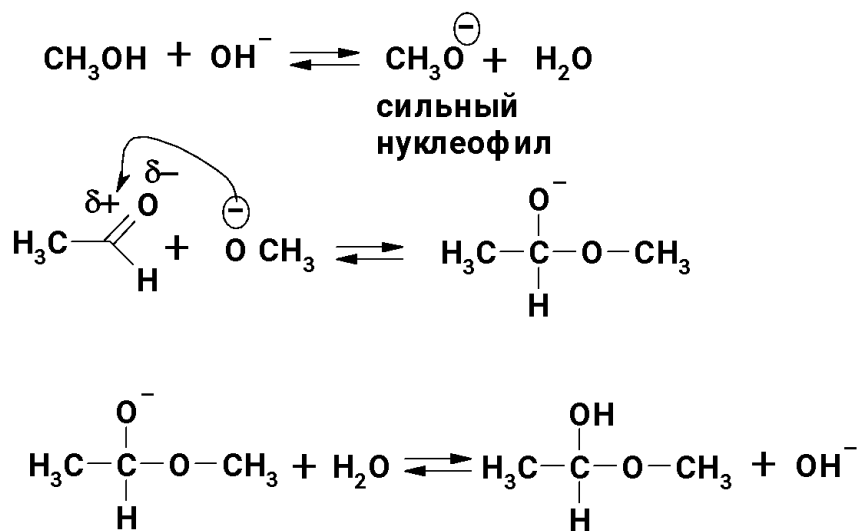


Взаимодействие со спиртами. Катализ основанием.

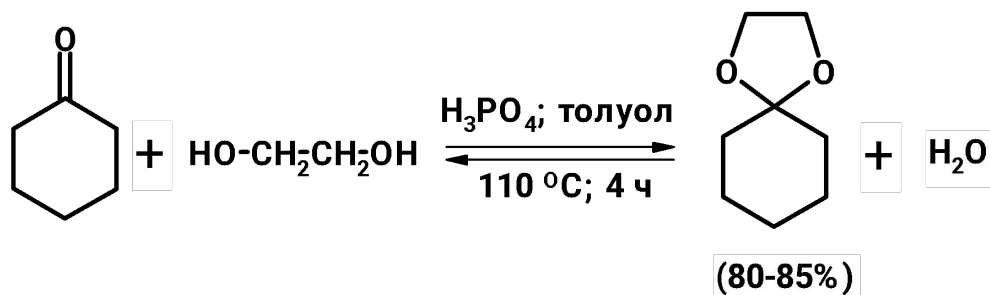
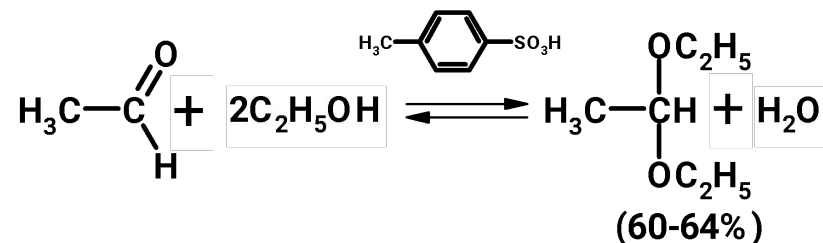
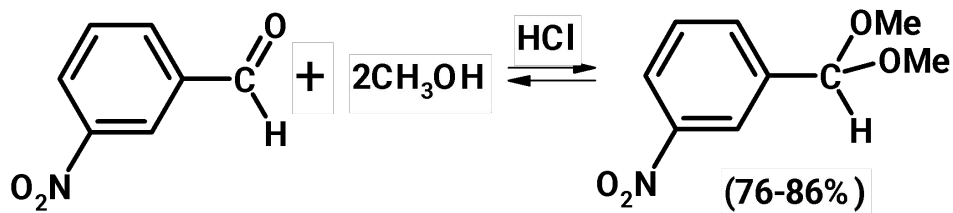
При катализе основанием образуются только полуацетали и полукетали!



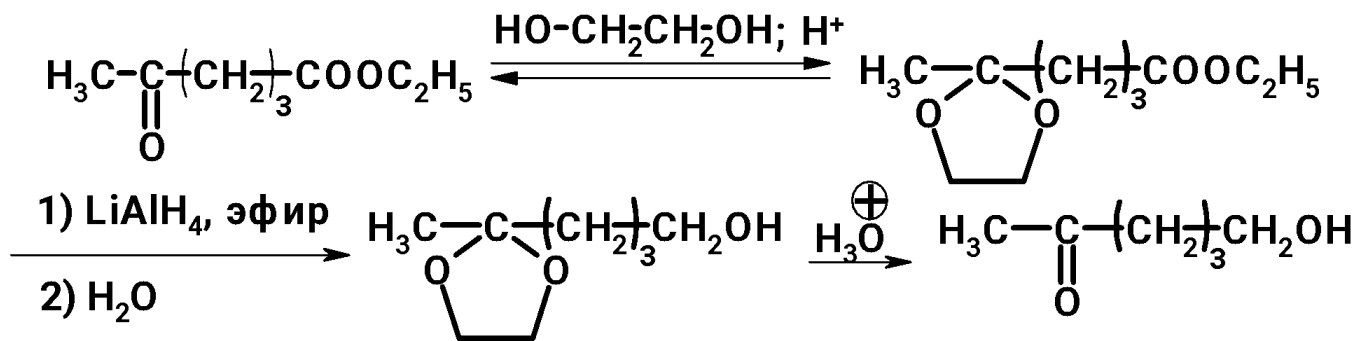
Механизм



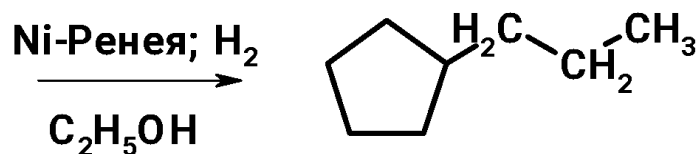
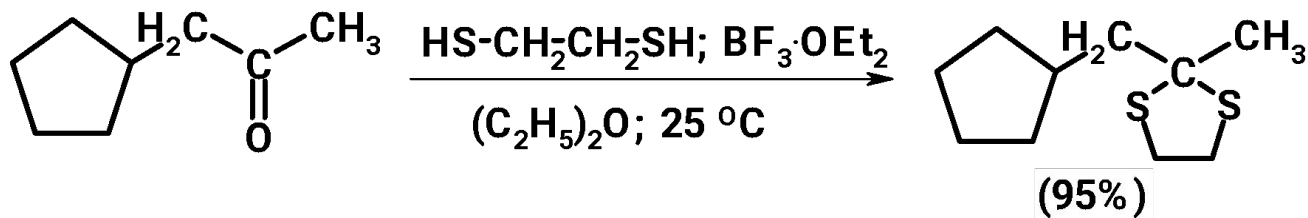
полуацеталь
ацетальдегида,
2-метоксипроан-2-ол



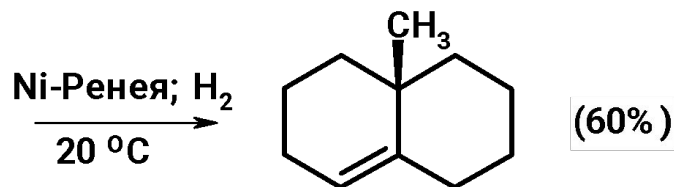
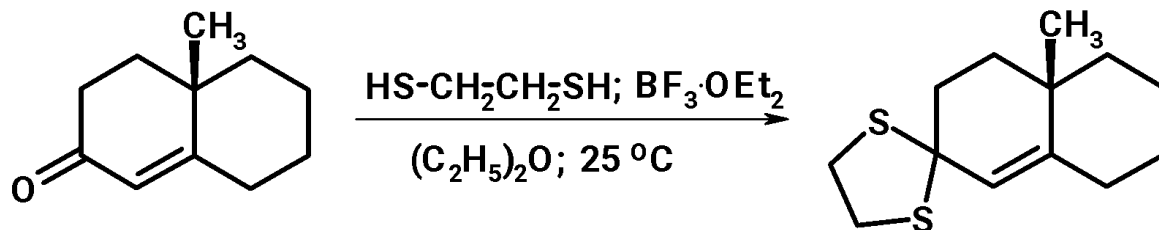
Защита карбонильной группы



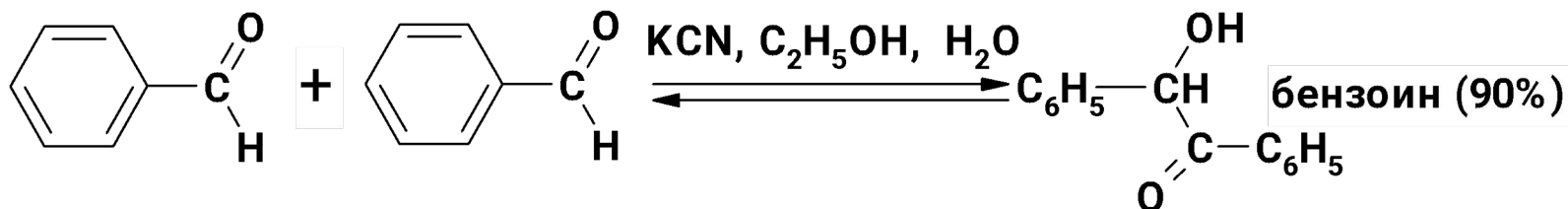
Тиоацетали и тиокетали



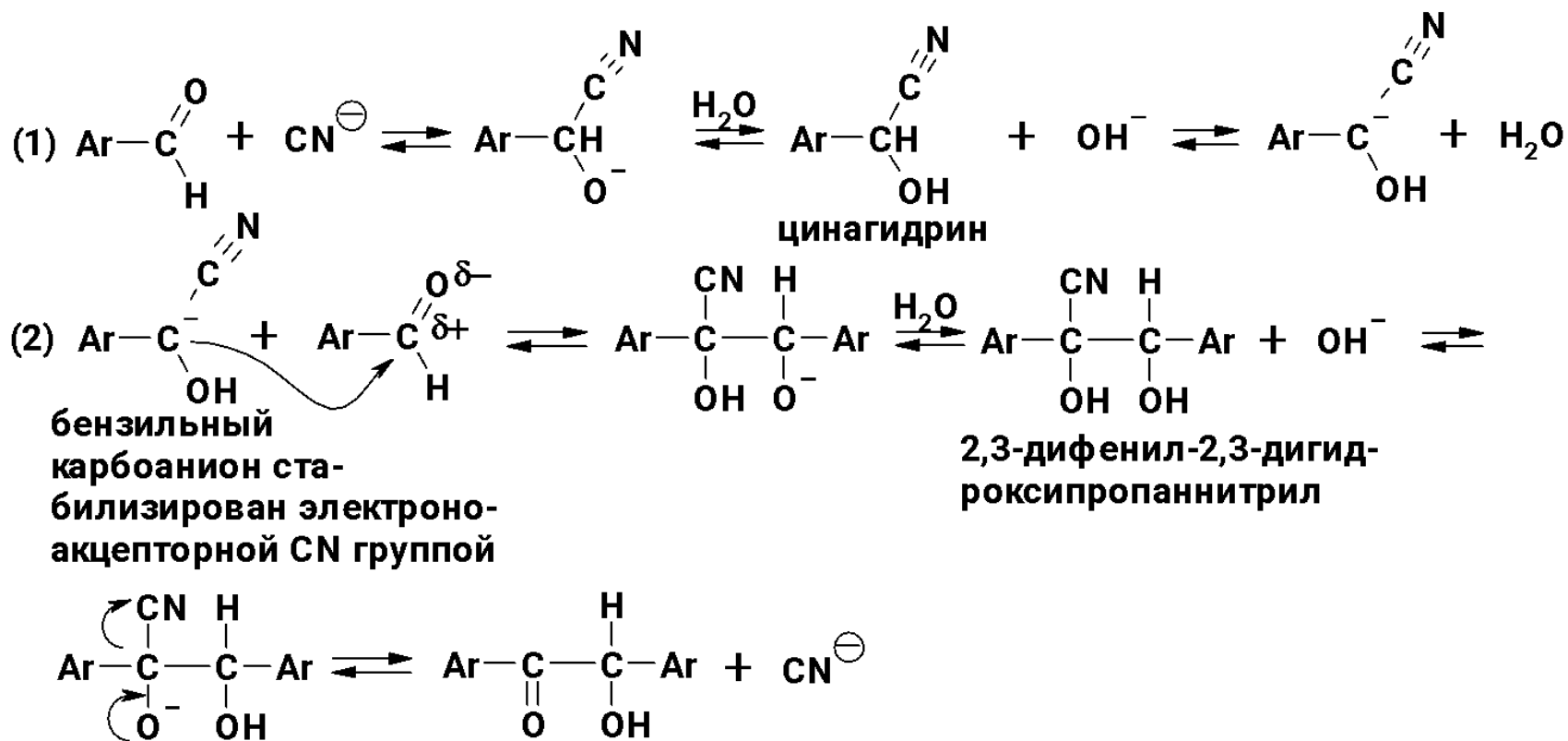
Превращение карбонильной группы в метиленовую



Бензоиновая конденсация. Образование α -гидроксикетонов

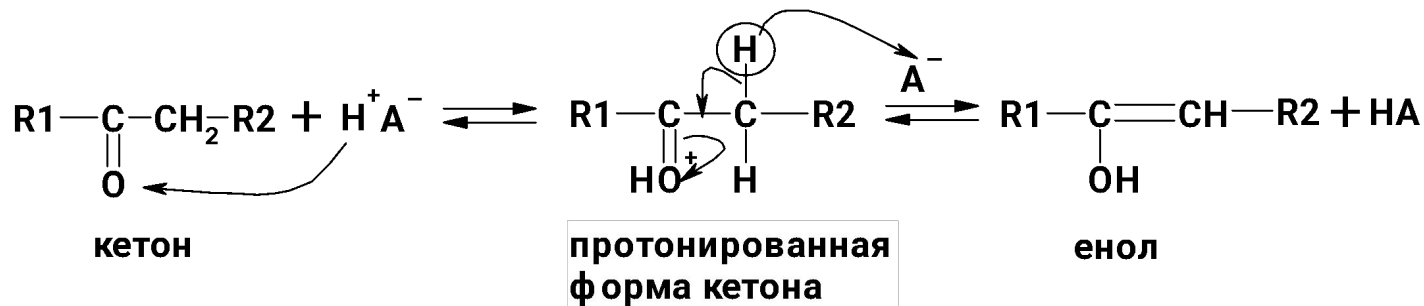


Механизм.

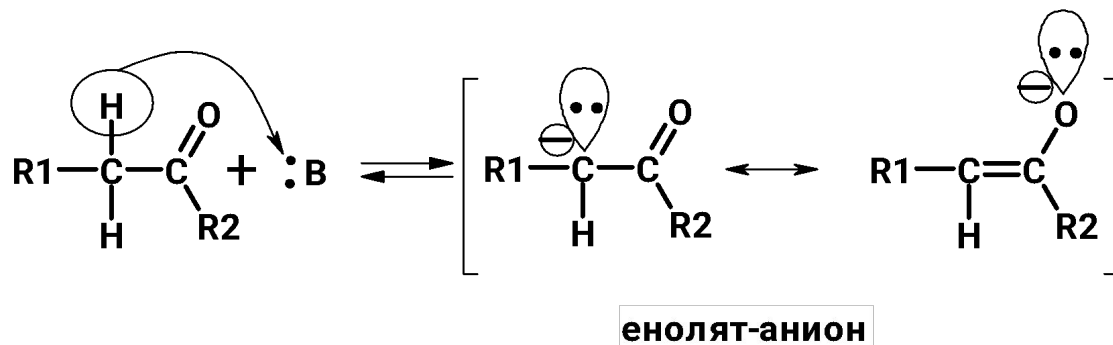


Кето-енольная таутомерия

Образование енола под действием кислоты



Образование енолят-аниона под действием основания

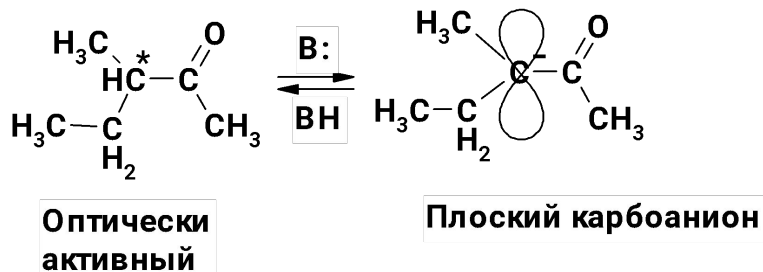


Енолят-анион намного более активен, чем енол

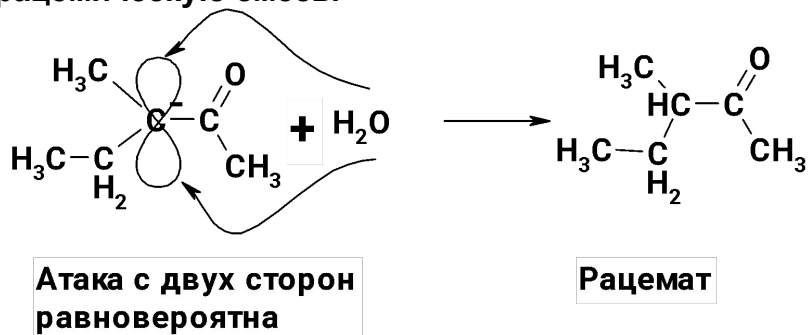
Рацемизация оптически активных кетонов

Рацемизация таких оптически активных соединений катализируется кислотами и основаниями.

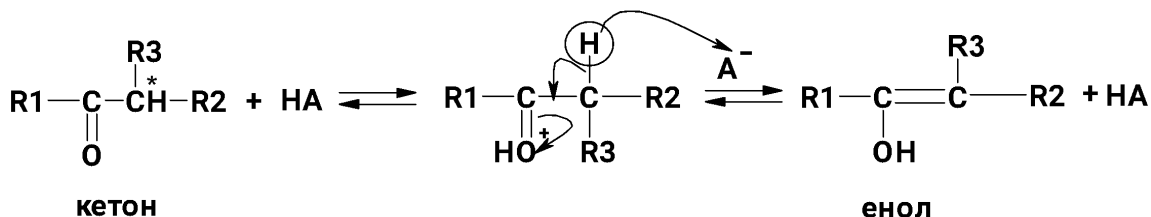
Основно-каталитическая рацемизация может быть легко обоснована образованием карбаниона при отрыве протона основанием от хирального углеродного атома.



Поскольку карбанион имеет плоское строение последующая атака воды при ее протолитическом взаимодействии с α -углеродным атомом равновероятна с противоположных сторон и поэтому дает рацемическую смесь.

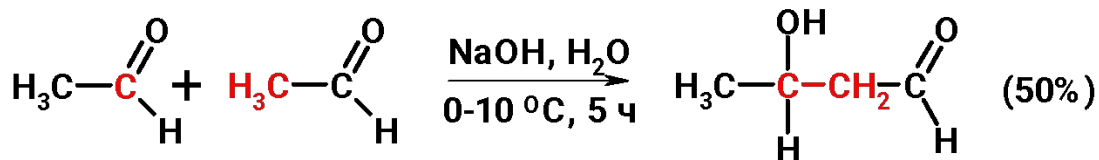


Кислотно-каталитическая рацемизация приводит к образованию енольной формы кетона, в которой хиральность атома углерода утрачивается, поэтому обратная реакция образования кето-формы дает рацемическую смесь.



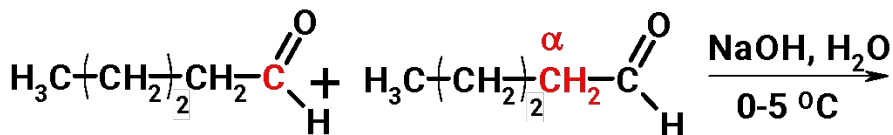
Реакции с участием енолов и енолят-анионов

Альдольная и кротоновая конденсации. Примеры реакций.

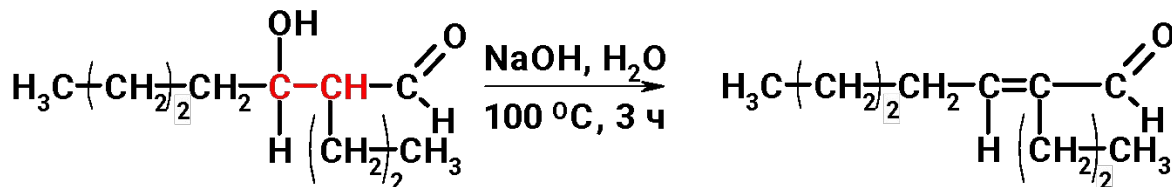


3-гидроксибутаналь

Альдольная конденсация это реакция образования углерод-углеродной связи между атомом углерода карбонильной группы одной молекулы и α -углеродным атомом другой карбонильной молекулы.



пентаналь

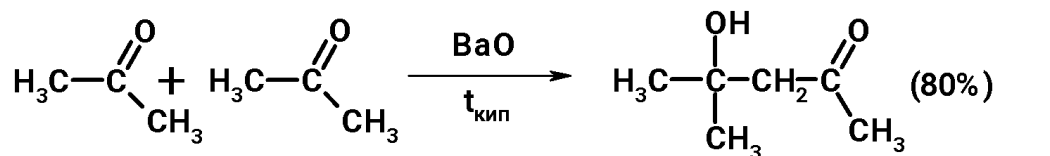


2-пропил-3-гидроксигептаналь

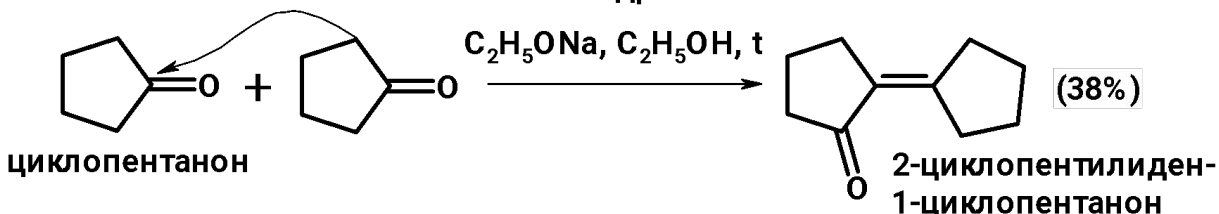
2-пропил-2-гептеналь

Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

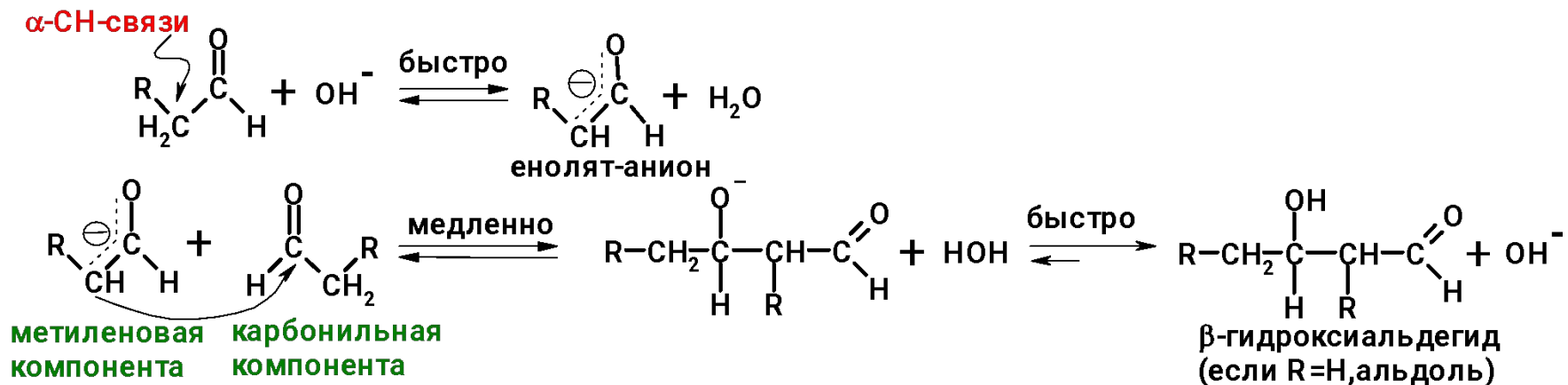


циклопентанон

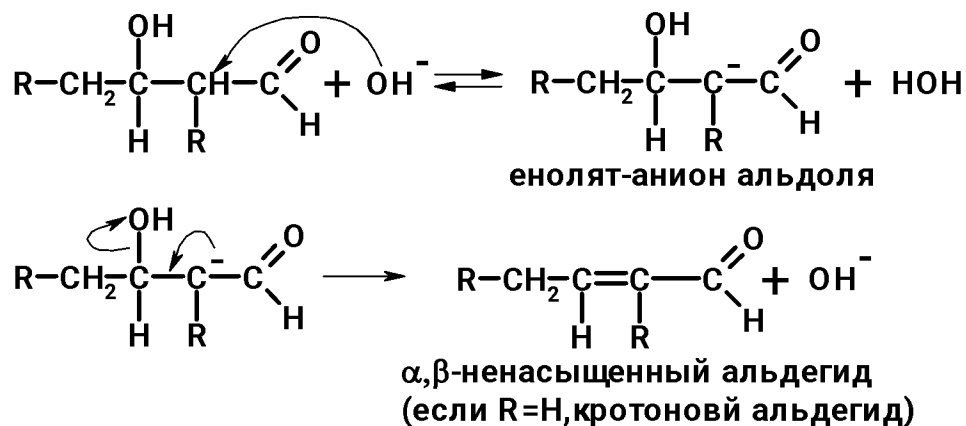
2-циклопентилиден-1-циклопентанон

Альдольная и кротоновая конденсация.

Альдольная конденсация. Катализ основанием. Механизм.

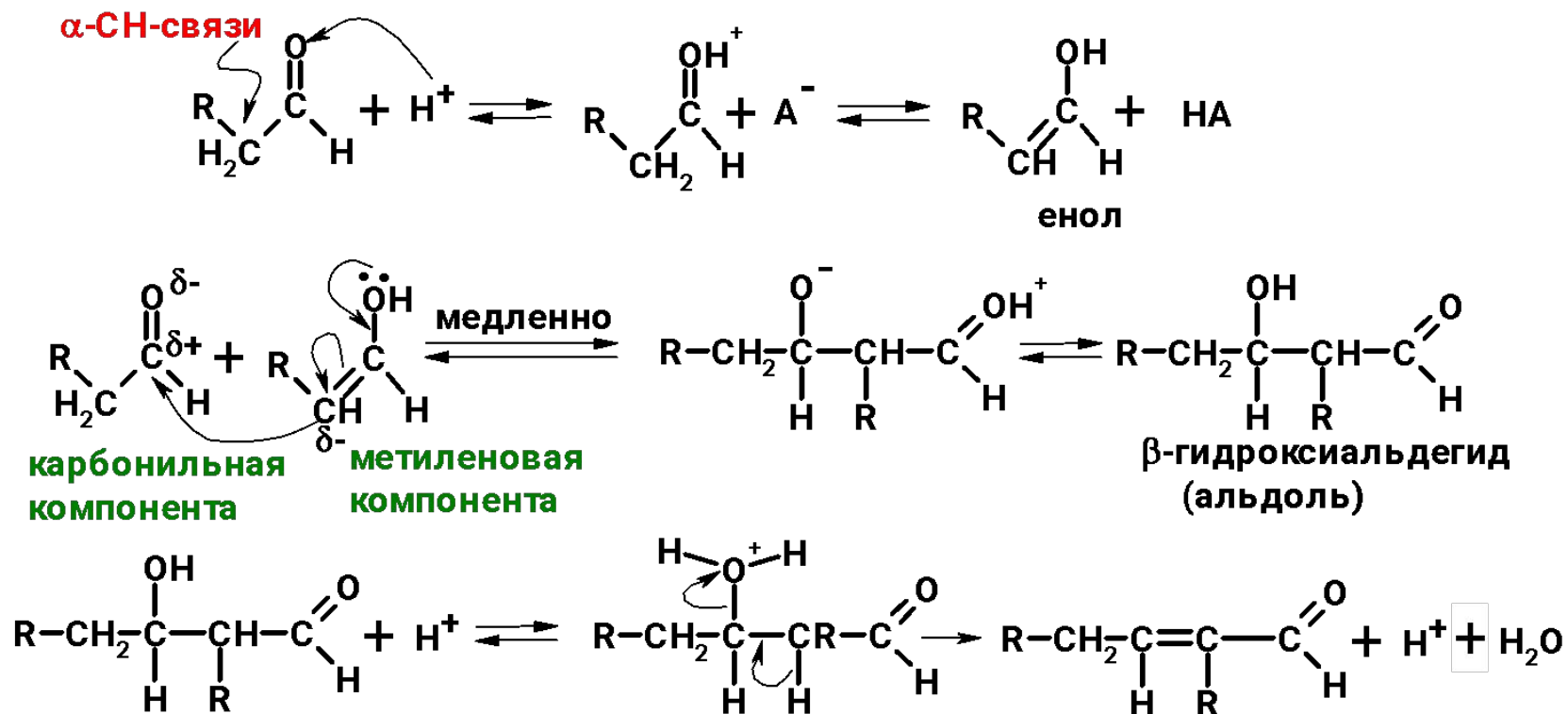


Кротоновая конденсация

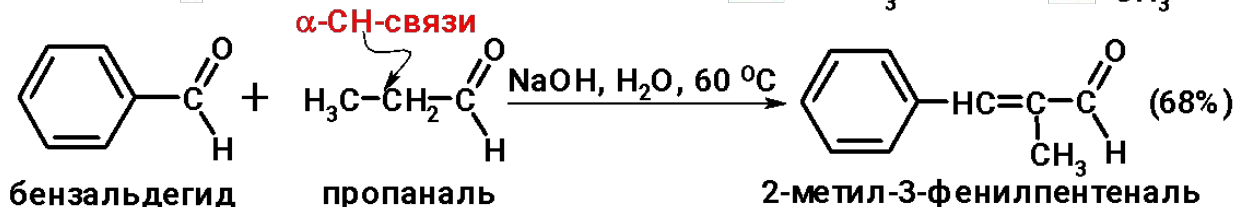
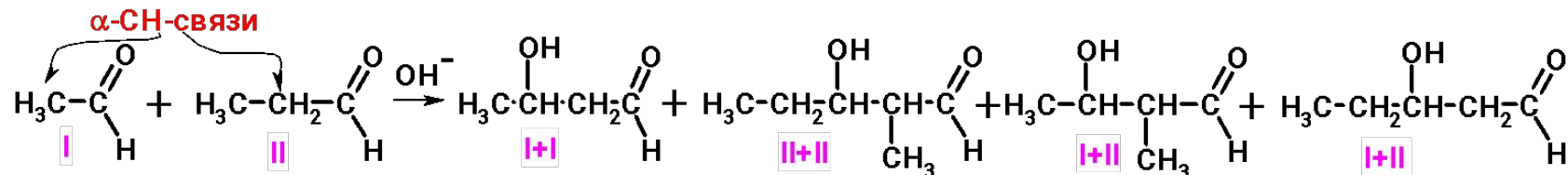


Альдольная конденсация. Катализ кислотой. Механизм.

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

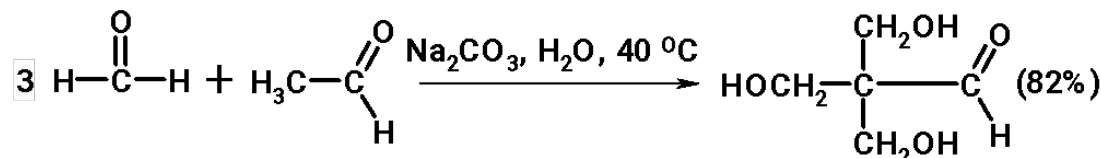


Перекрестная альдольная конденсация



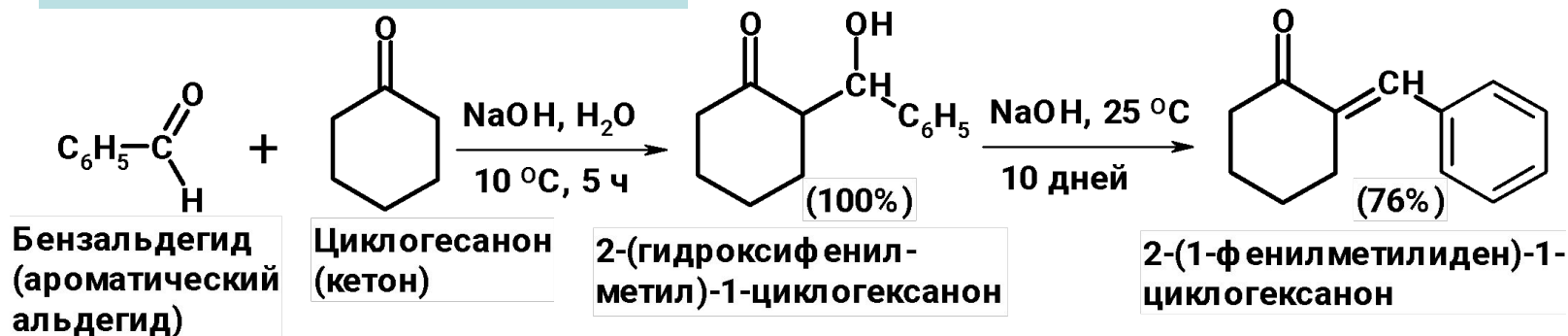
карбонильная
компонента

метиленовая
компонента



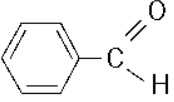
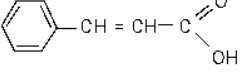
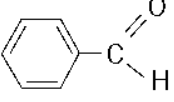
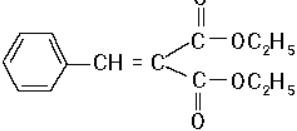
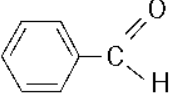
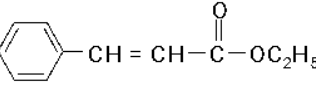
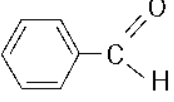
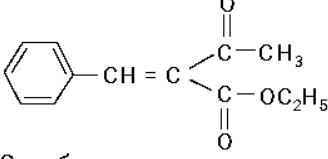
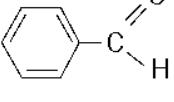
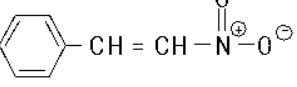
3-гидрокси-2,2-ди(гидроксиметил)пропаналь

Реакция Кляйзена – Шмидта.

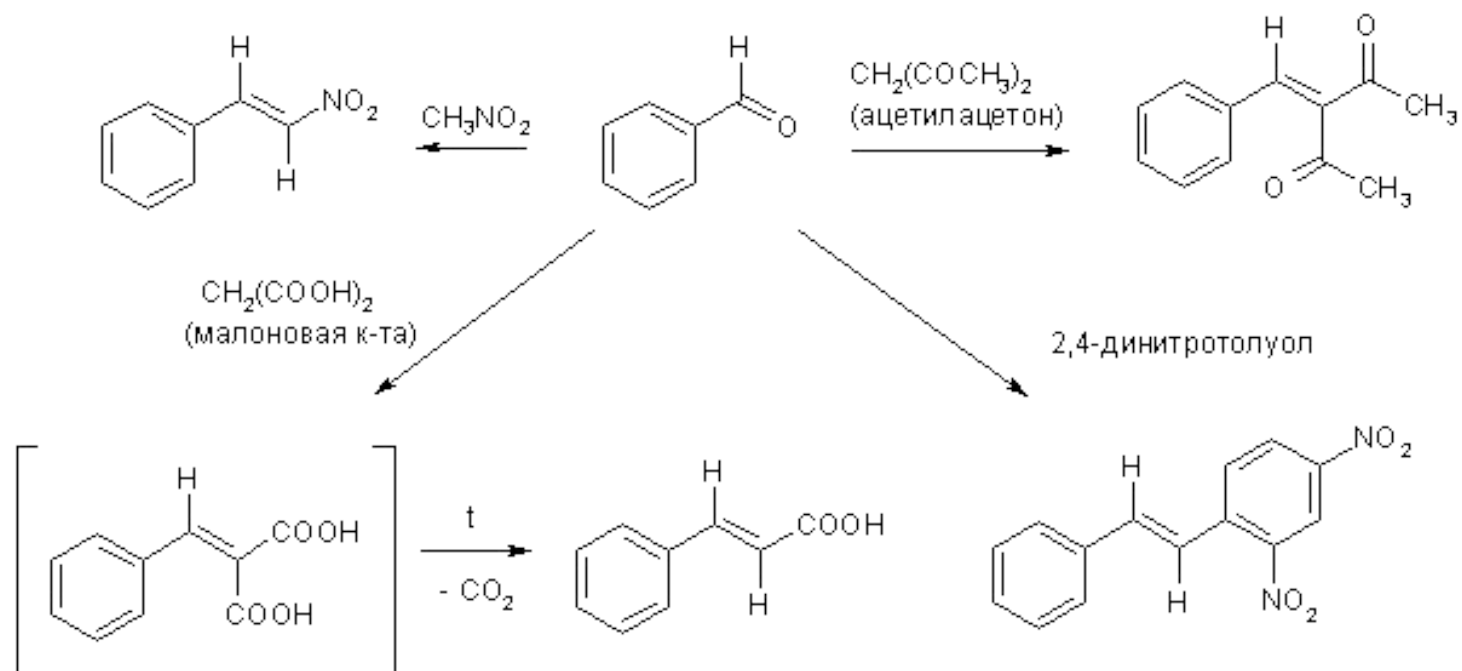
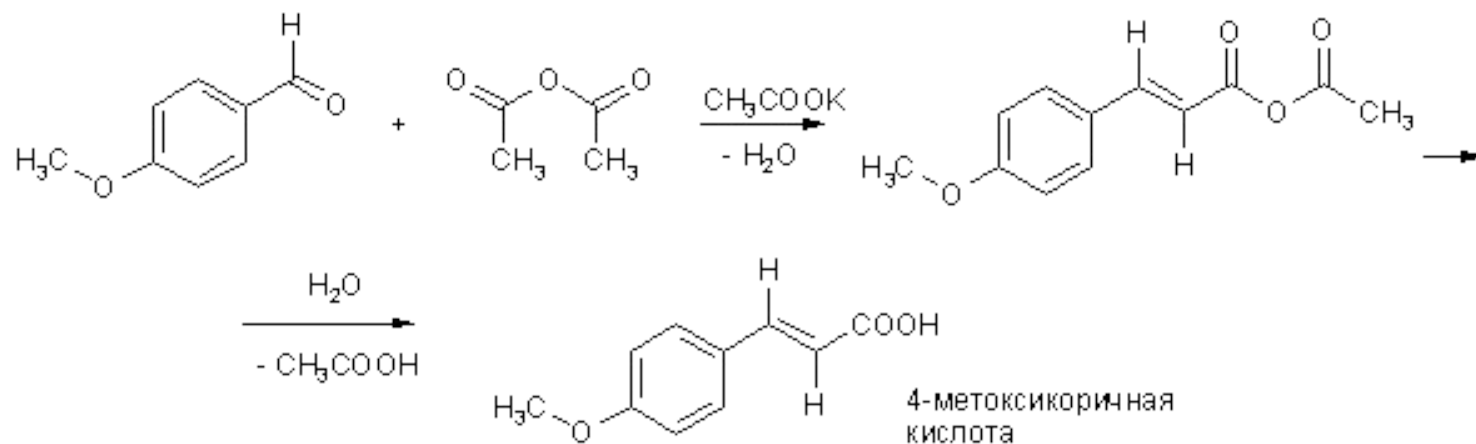


Синтез – ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром.

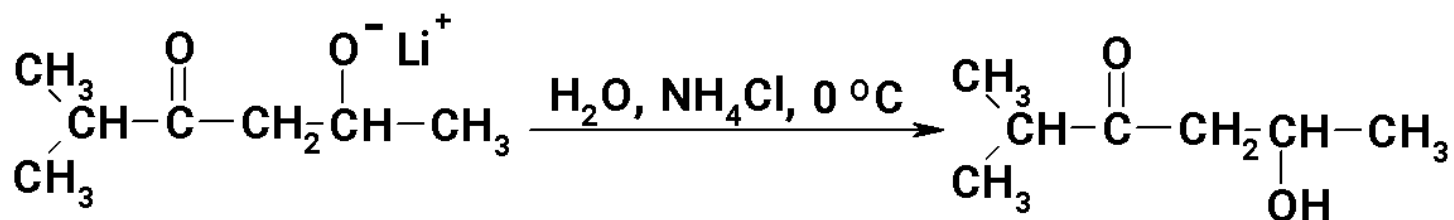
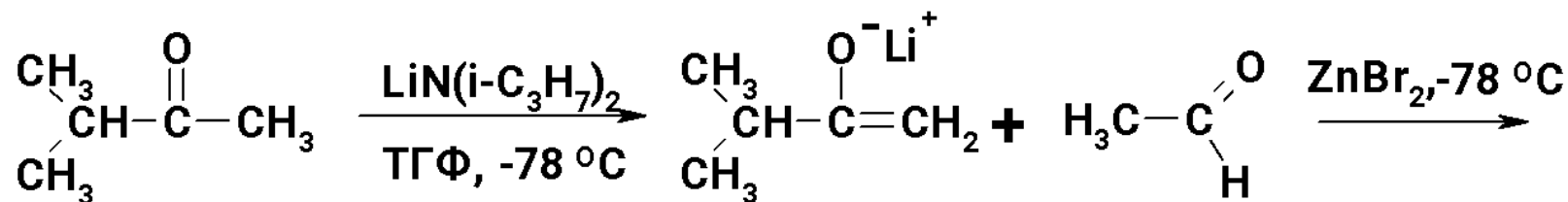
Реакции, родственные альдольной конденсации

Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3 \\ \text{Уксусный ангидрид} \end{array}$	 <p>Коричная кислота реакция Перкина</p>
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases} \\ \text{Диэтилмалонный эфир} \end{array}$	 <p>Диэтилбензильденмалонат реакция Кневенгеля</p>
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Уксусноэтиловый эфир} \end{array}$	 <p>Этилбензильденацетат</p>
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 \begin{cases} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3 \\ \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases} \\ \text{Этиловый эфир} \\ \text{ацетоуксусной кислоты} \end{array}$	 <p>Этилбензильденацетоацетат</p>
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}} \\ \text{Нитрометан} \end{array}$	 <p>1-Нитро-2-фенилэтен</p>

Примеры реакций, родственных альдольной конденсации



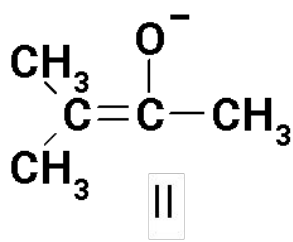
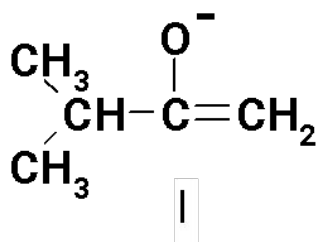
Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



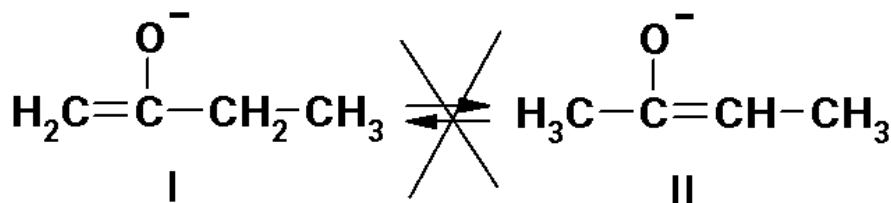
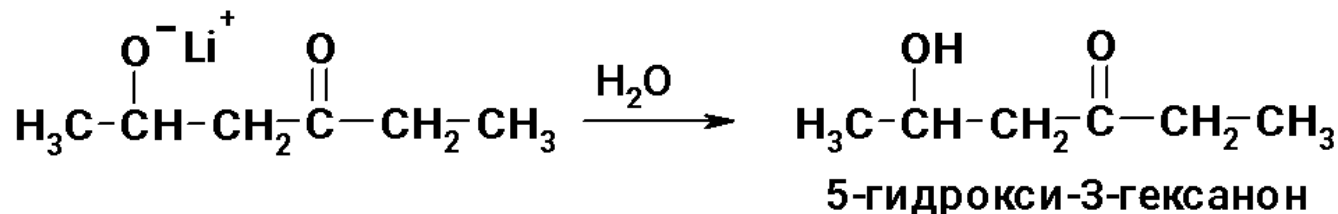
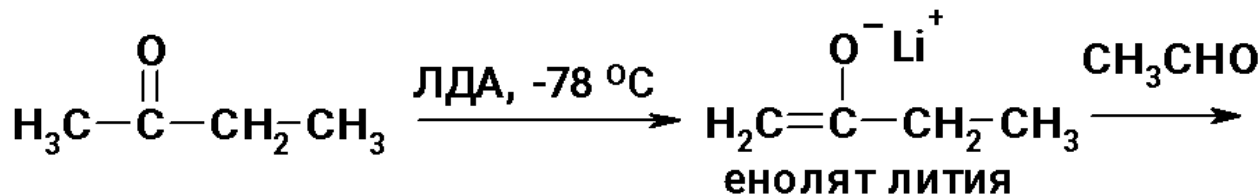
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

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

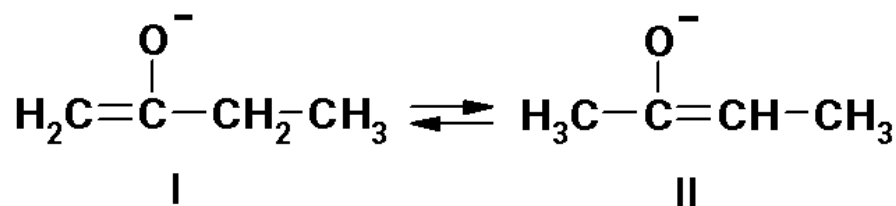
$\text{p}K_a(\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2)=40$, $\text{p}K_a(\text{альдегида})=17-18$, $\text{p}K_a(\text{кетона})=19-20$



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

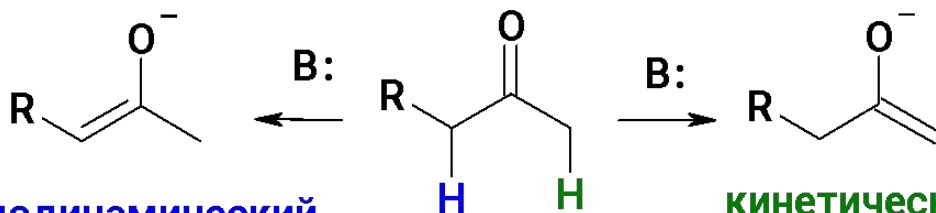


В условиях кинетического контроля два изомерных енолята не превращаются друг в друга. Соотношение продуктов определяется соотношением енолятов. Преимущественно образуется енолят I и продукт на его основе.



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

Региоселективность образования енолятов несимметричных кетонов



термодинамический
еноля т

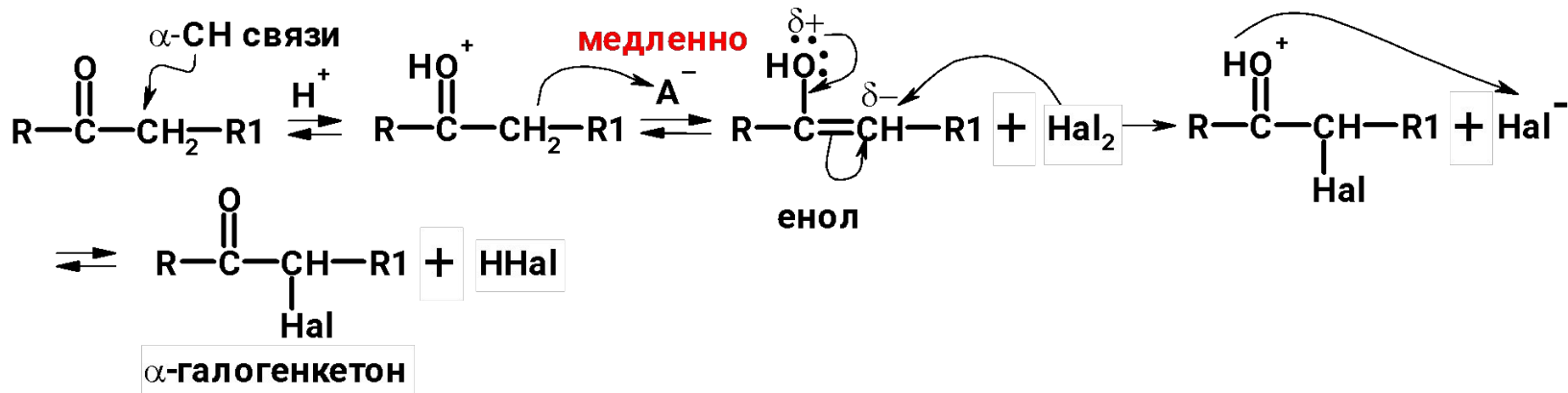
более замещенный,
более устойчивый.
Преимущественно
образуется при высокой
концентрации кетона,
высокой температуре,
большом времени
реакции.

кинетический
еноля т

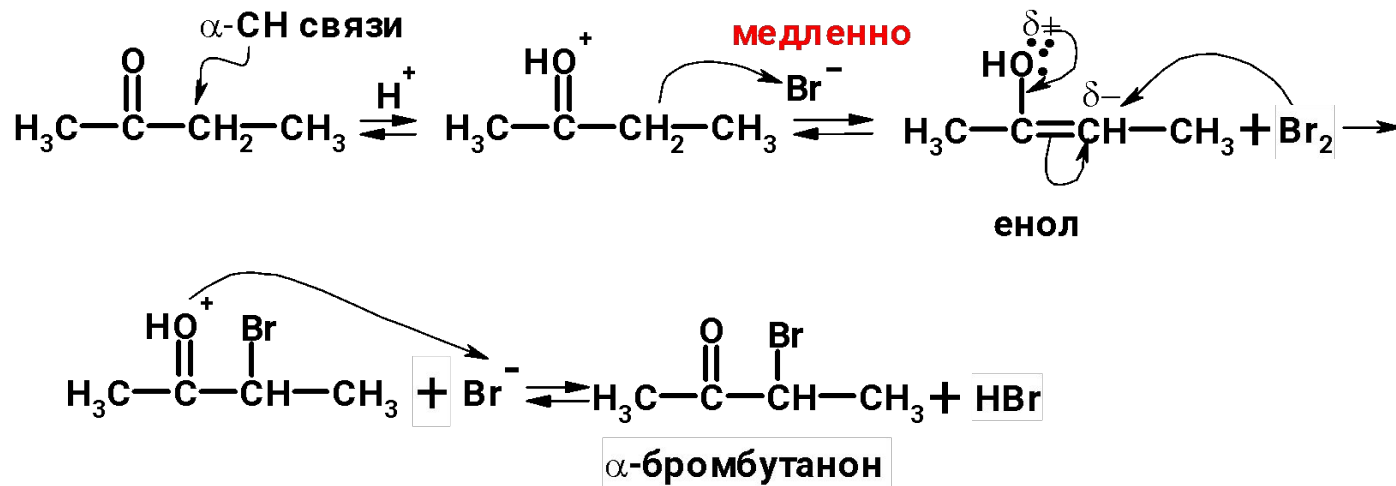
менее замещенный,
менее устойчивый.
Преимущественно
образуется при низкой
температуре, в присутствии
стерически затрудненного
сильного основания,
малом времени реакции.

Галогенирование

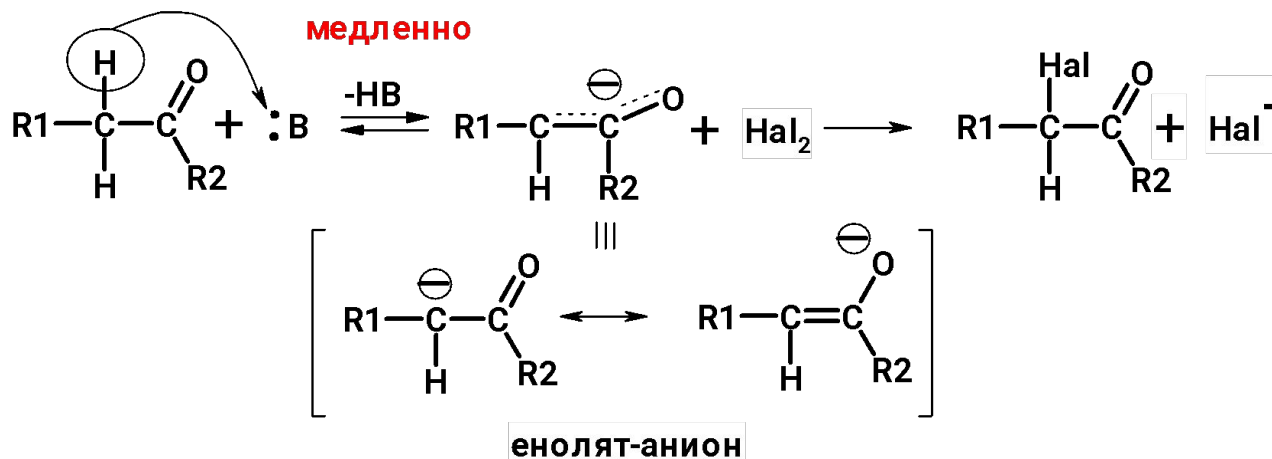
Катализ кислотой



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

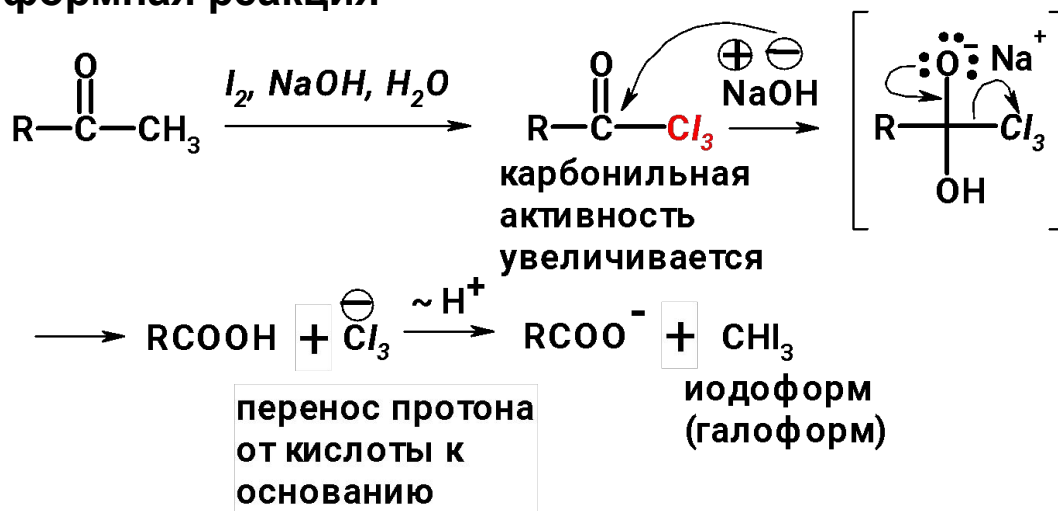


Катализ основанием

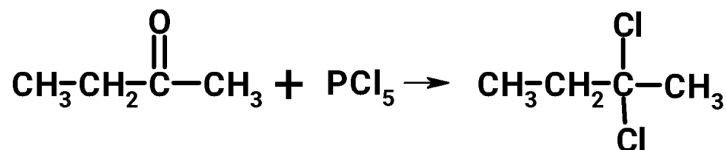
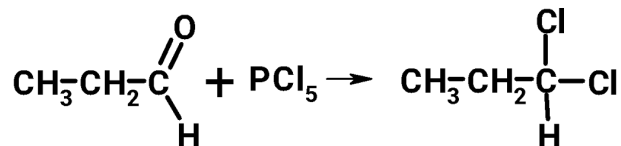


В щелочной среде возможно введение в α -положение трех атомов галогена

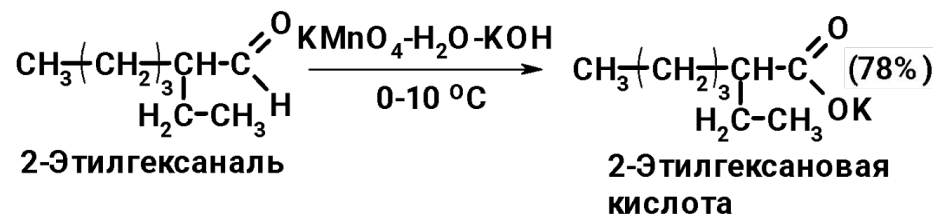
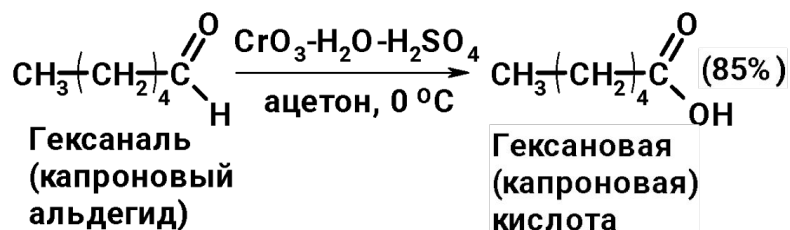
Галоформная реакция



Реакция с PCl_5 – получение геминальных дихлорпроизводных углеводородов.

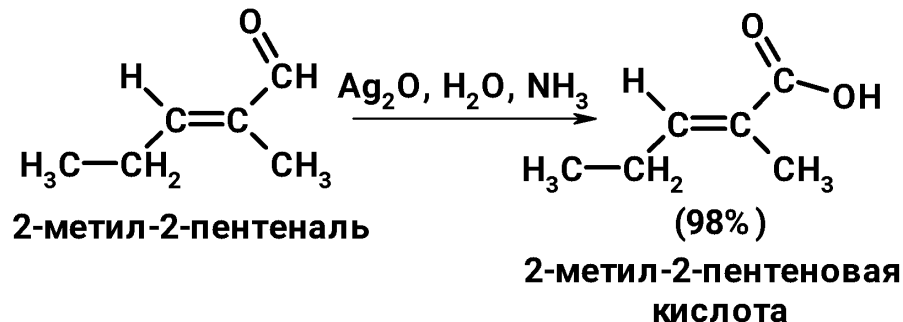
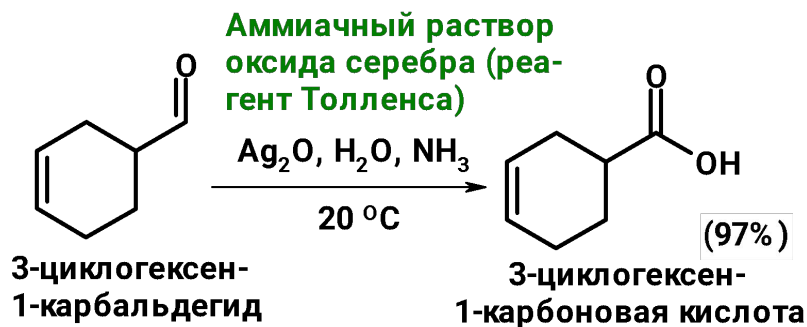


Окисление альдегидов и кетонов



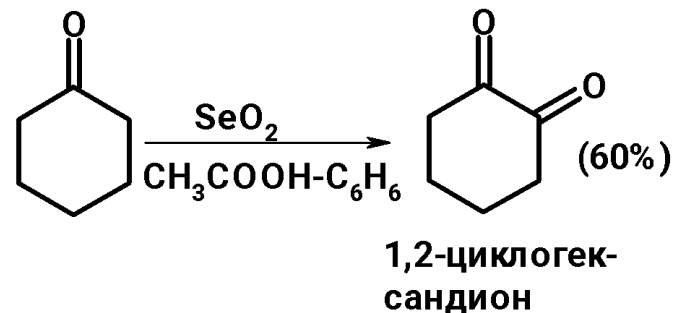
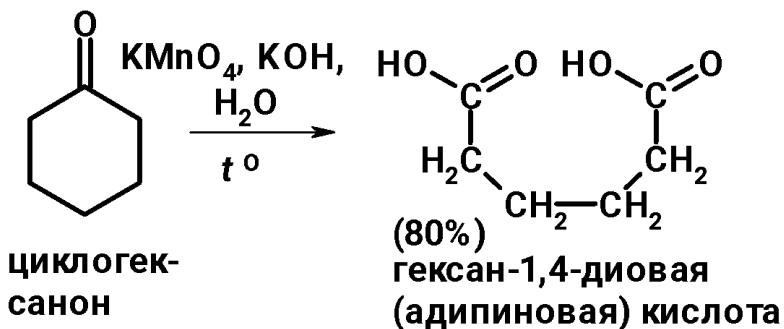
Реакция «серебряного зеркала».

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



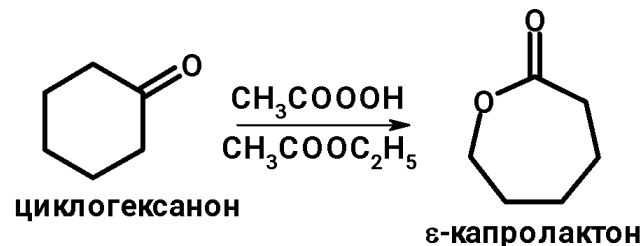
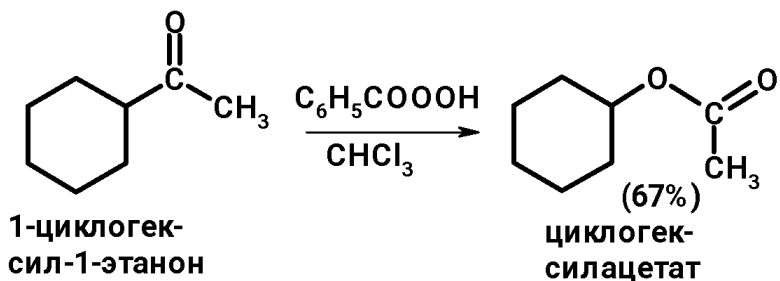
Реакция «серебряного зеркала».



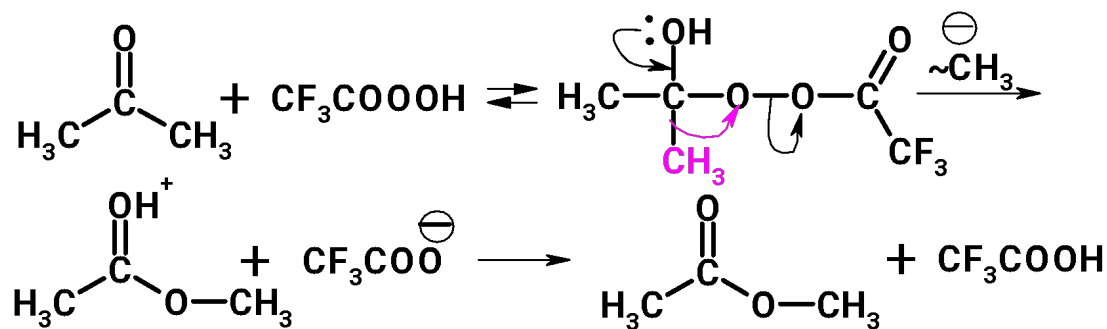


Реакция Байера-Виллигера

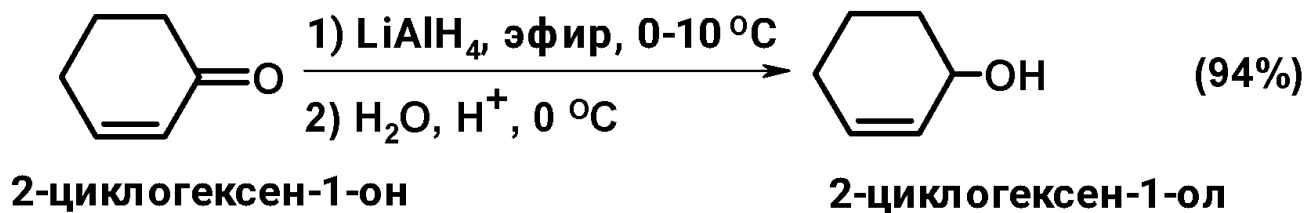
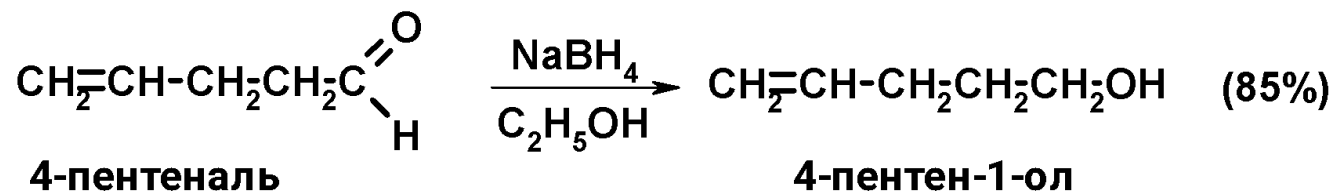
Взаимодействие кетонов с перкислотами



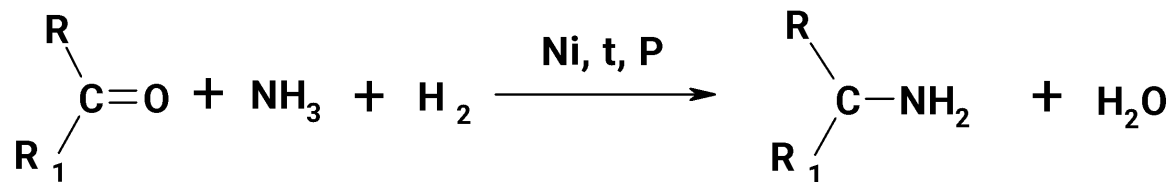
Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



Восстановление альдегидов и кетонов



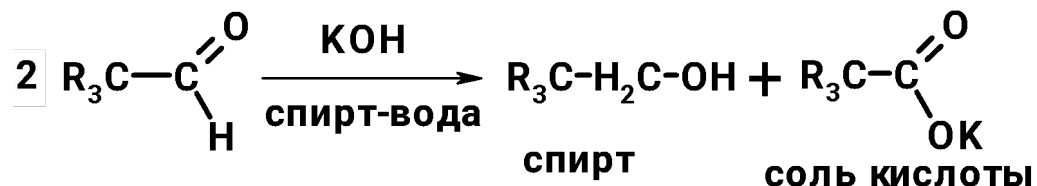
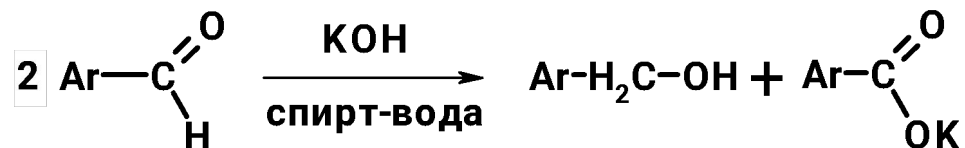
Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов



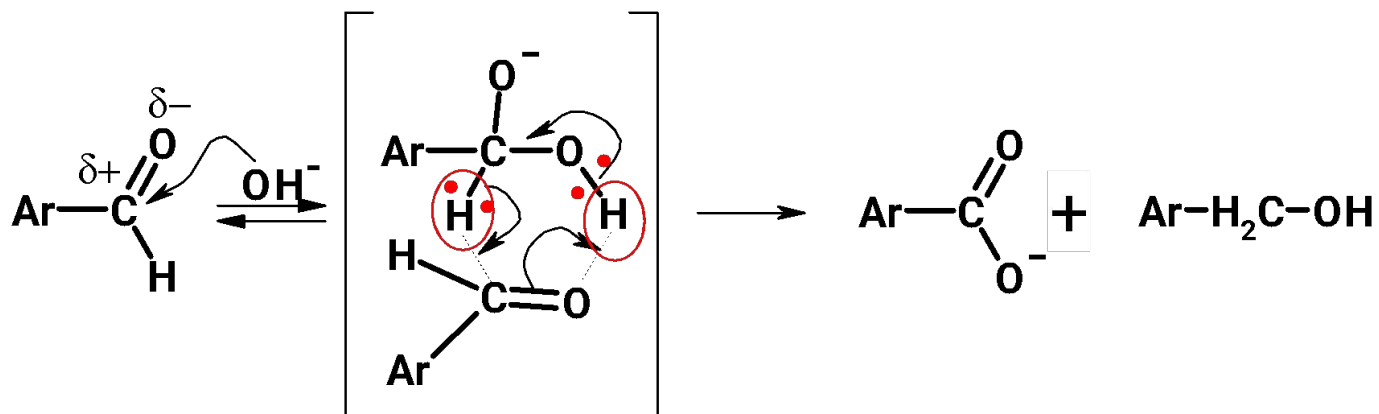
Метод получения аминов.
Применяется в промышленности.

Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

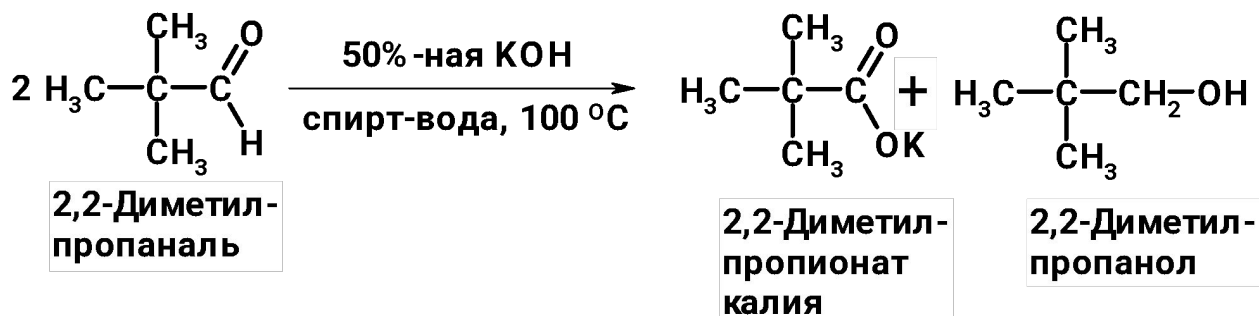
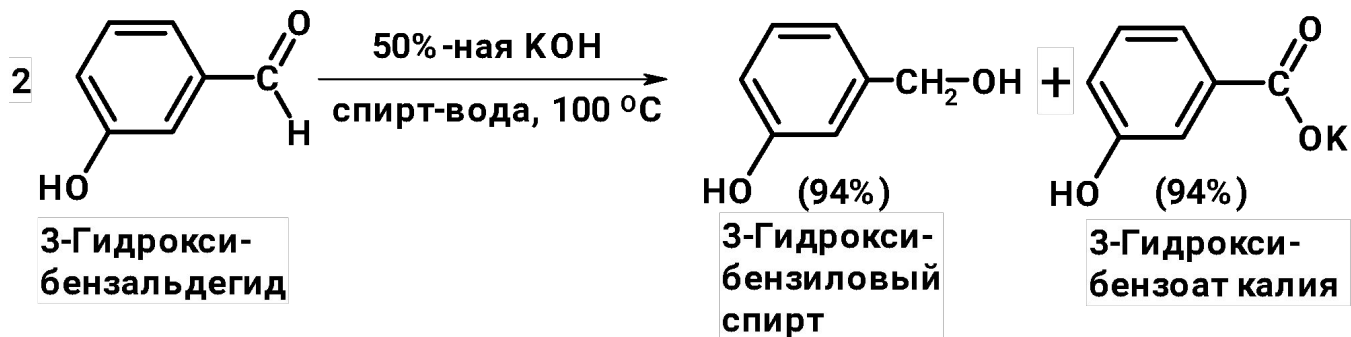
Альдегиды, не имеющие α -С-Н-связей, в присутствии щелочи подвергаются реакции диспропорционирования:



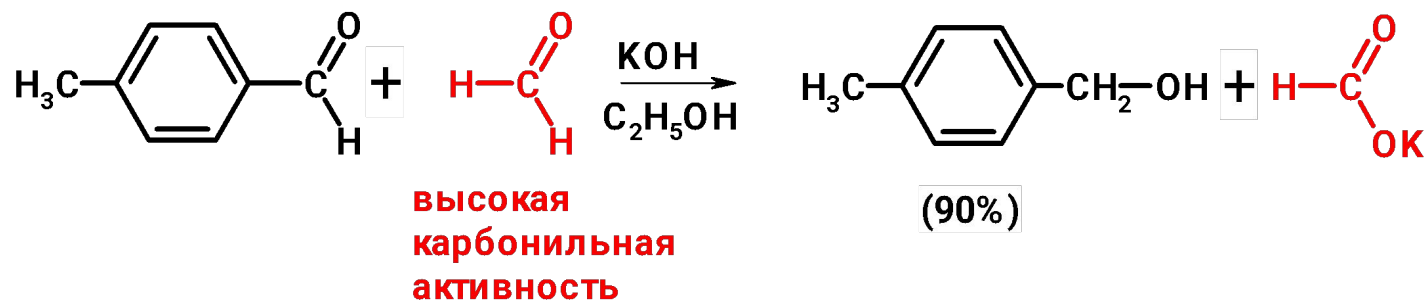
Механизм



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

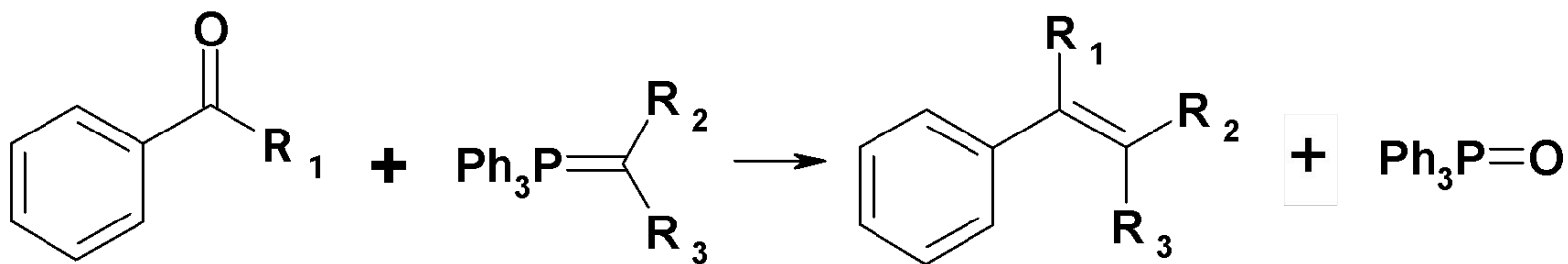
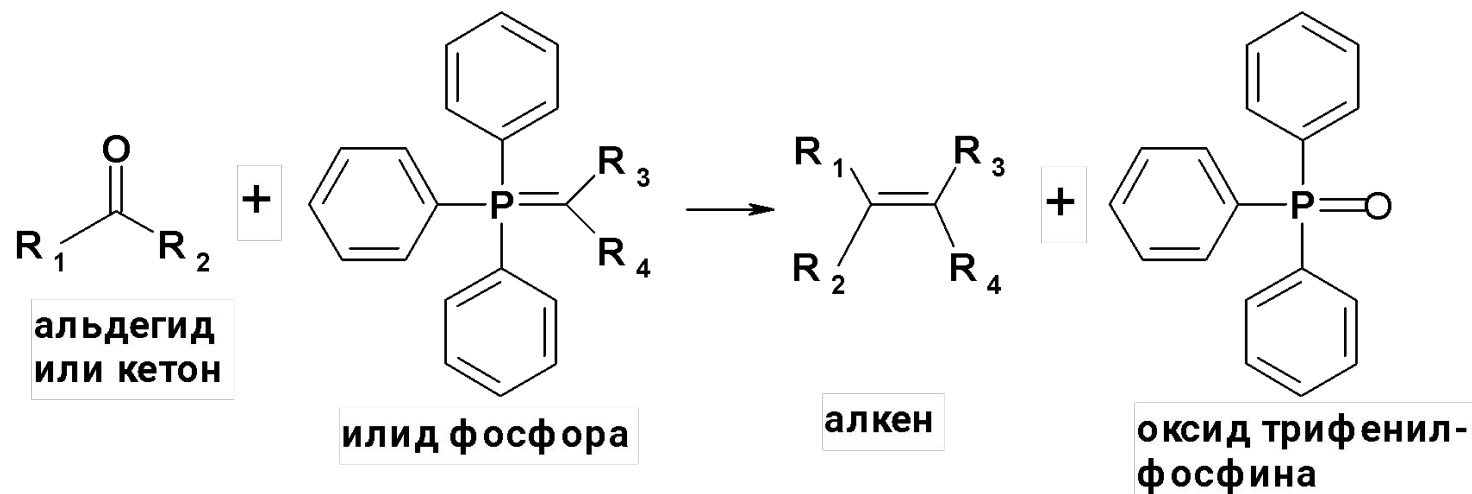


При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



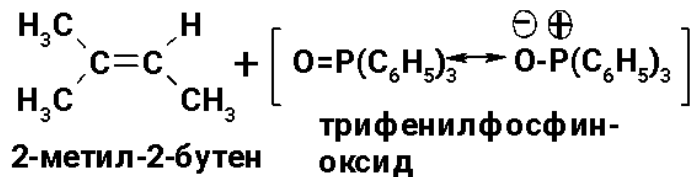
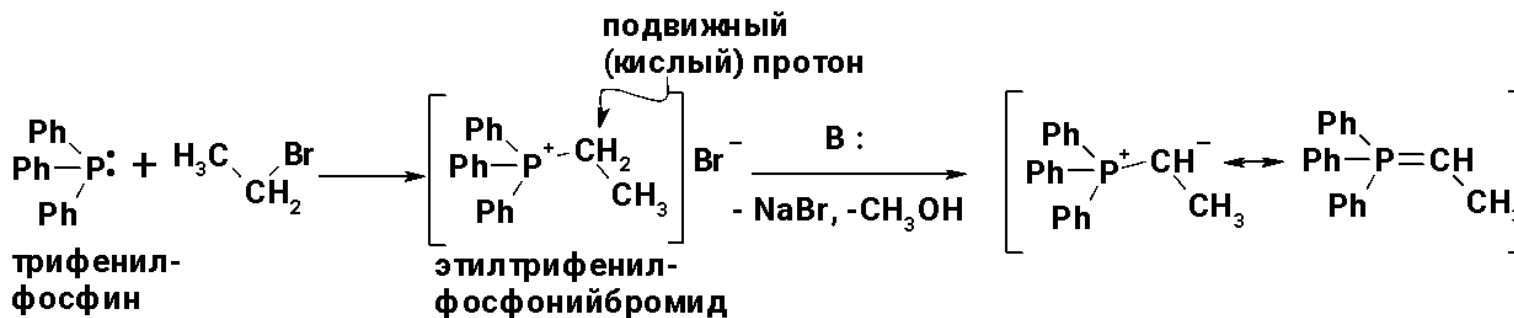
Реакция Виттига

Превращение альдегидов или кетонов в алкены под действием илдов фосфора

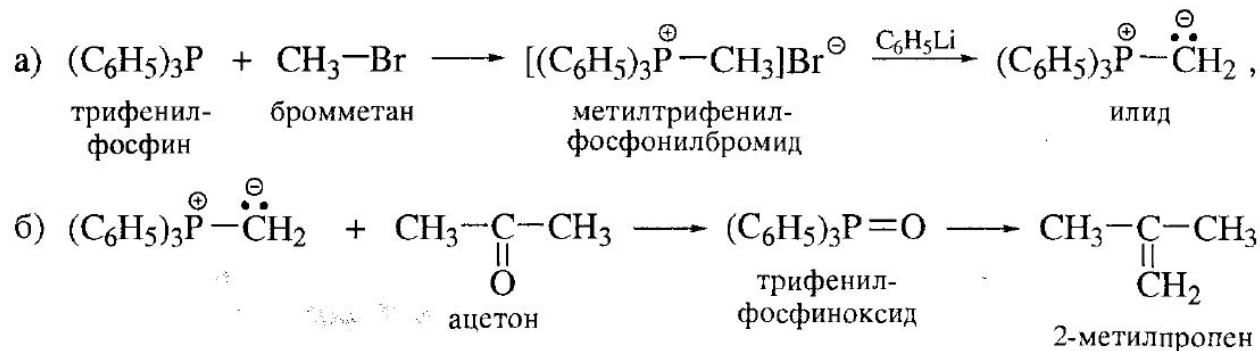


Реакция региоспецифическая. С помощью этой реакции можно синтезировать алкены с строго определенным положением двойной связи.

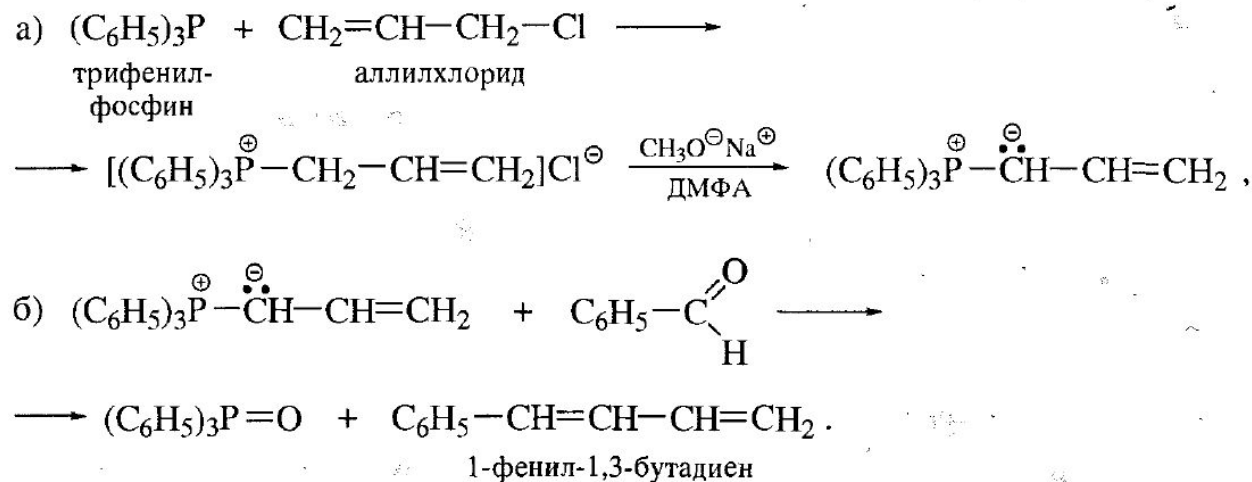
Механизм



Получение 2-метилпропена:

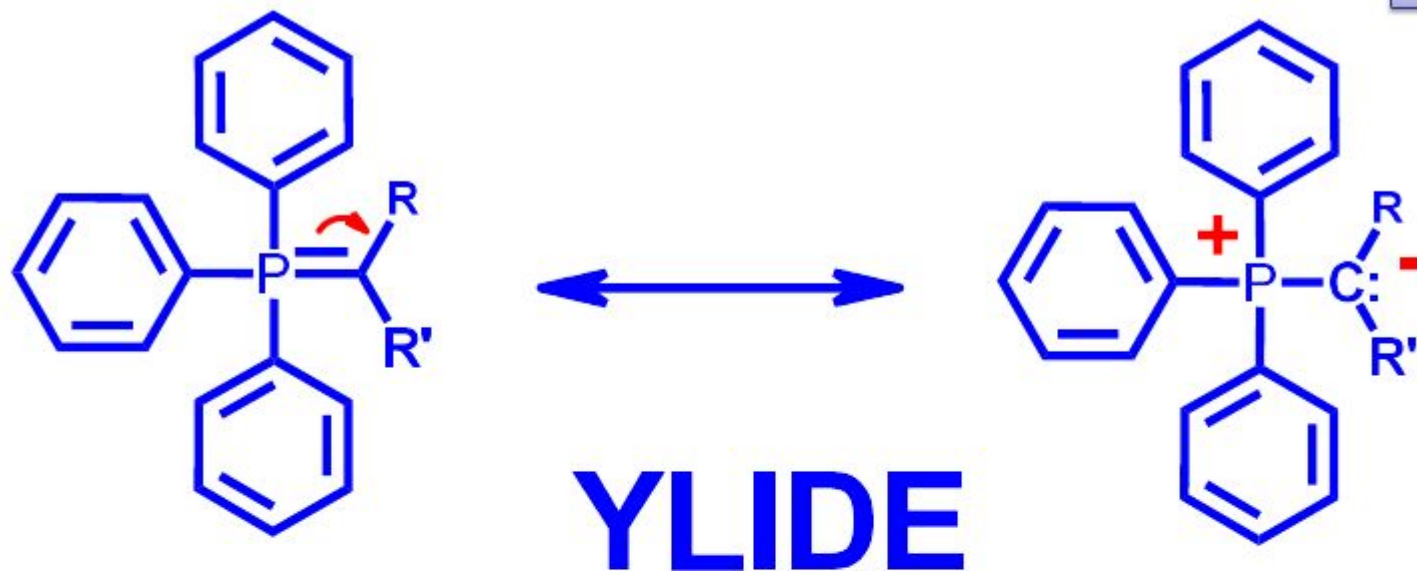


Получение 1-фенил-1,3-бутадиена:



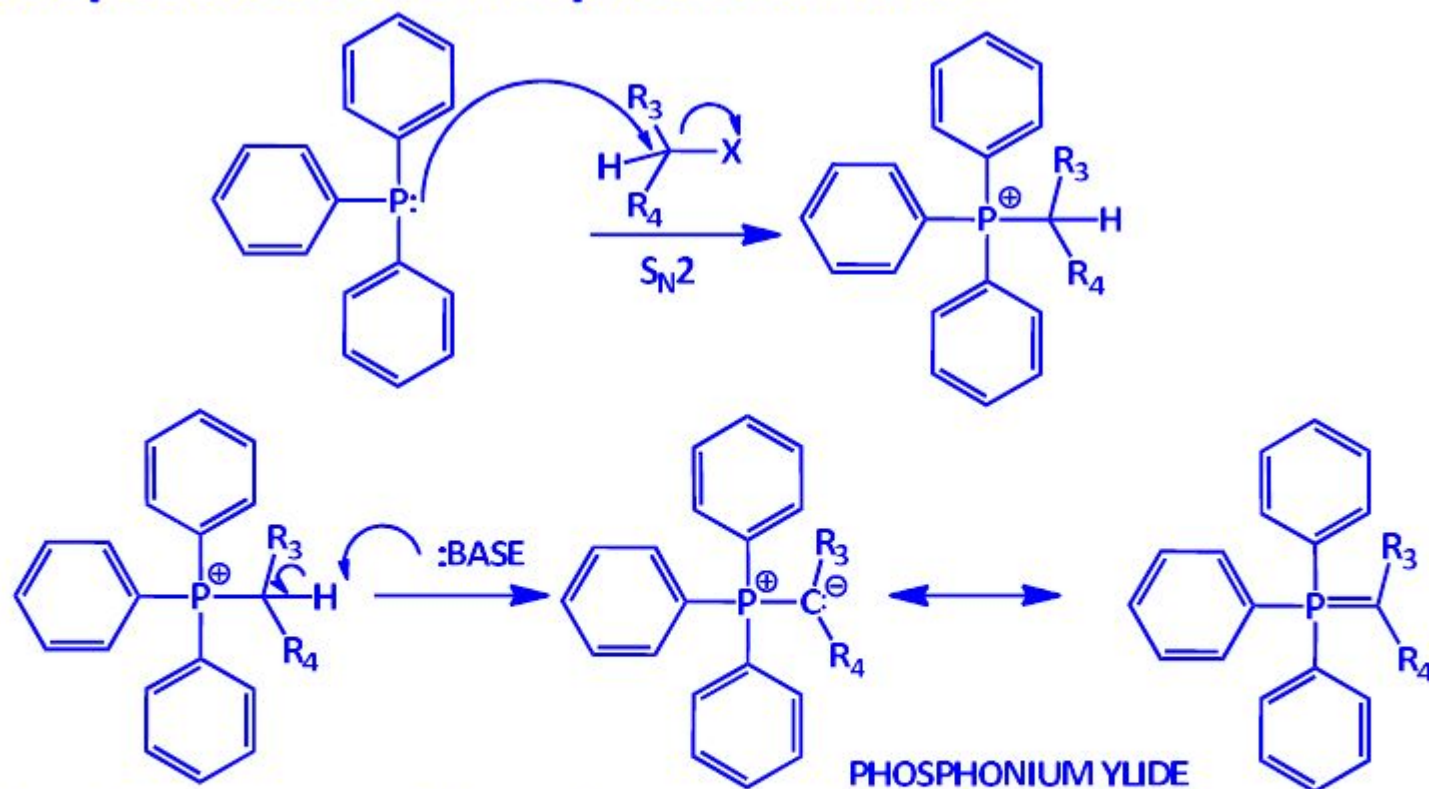
Особенностью получения алкена по реакции Виттига является образование лишь одного структурного изомера. Например, при дегидратации 1-метилциклогексанола образуется 1-метилциклогексен как более стабильный изомер.

В.Ф.Травень, Органическая химия.



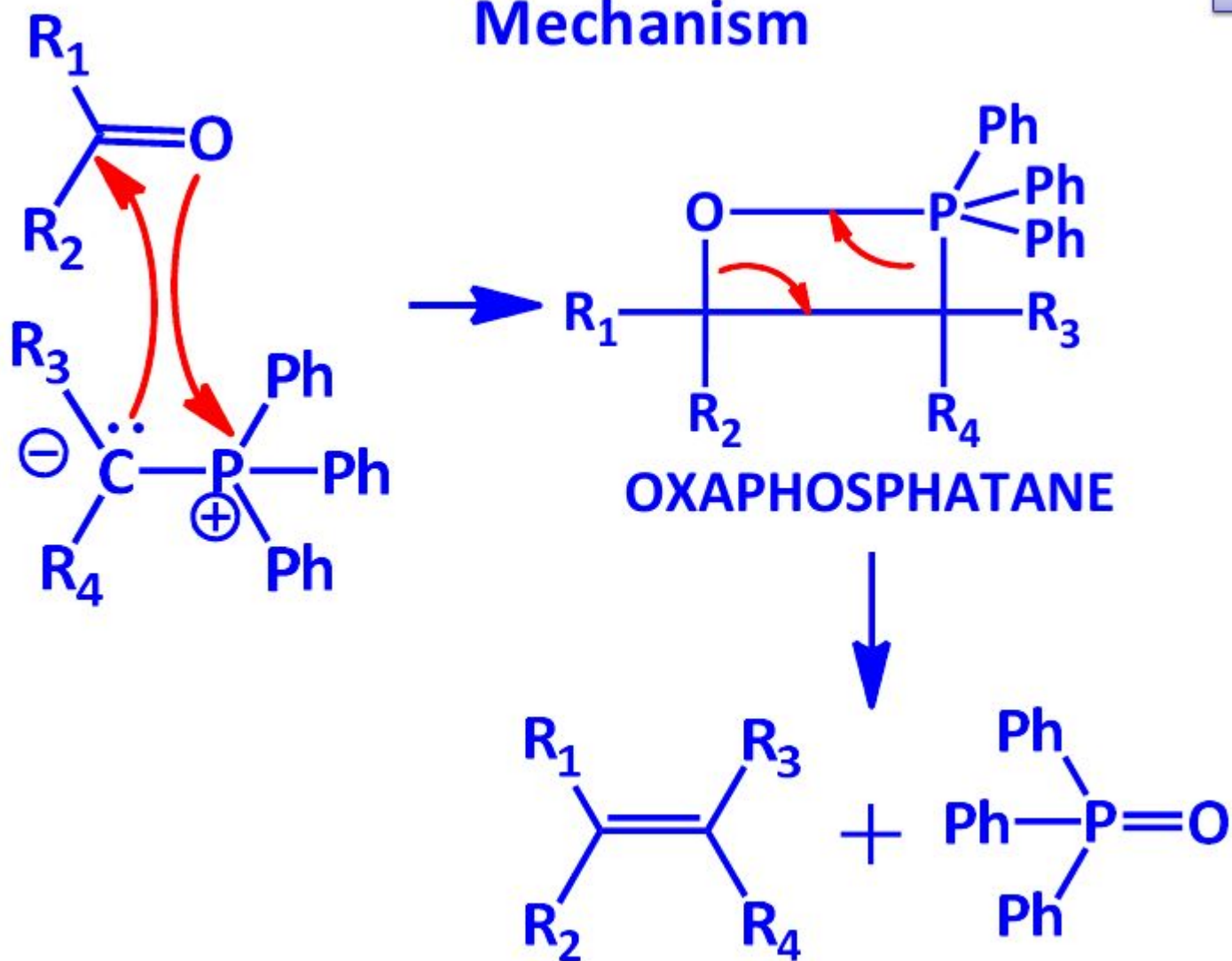
A ylide is a molecule which, when written in a Lewis structure showing all atoms with complete valence shells, has a positive and negative charges on adjacent atoms.

Preparation of Phosphonium Ylide

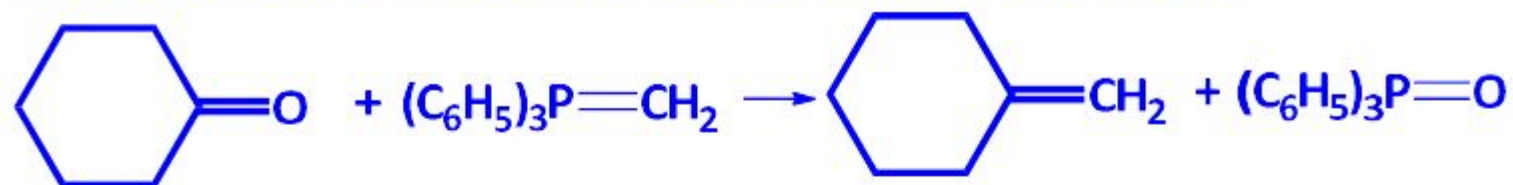


The bases used for these reactions are strong bases such as NaH and RLi. A ylide—is a neutral, dipolar compound with adjacent plus and minus charges.

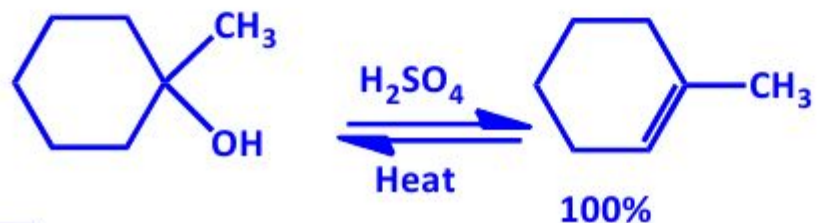
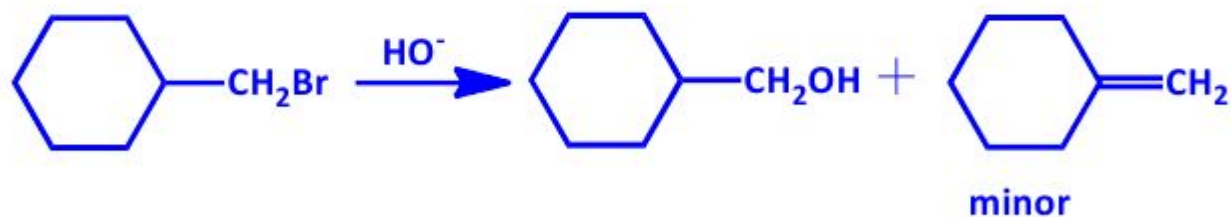
Mechanism



The best way for making a terminal alkene

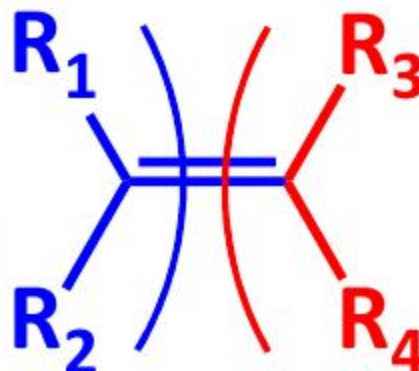


Other methods in general give poorer results



How to Plan a Wittig Synthesis

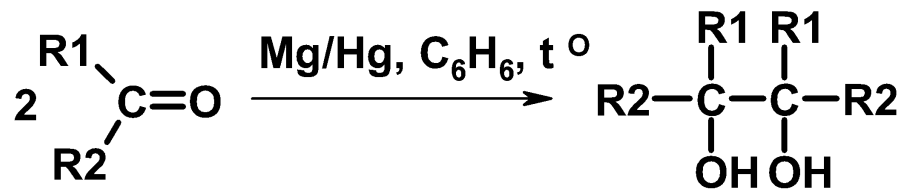
Can be the carbonyl
of the halide
component.



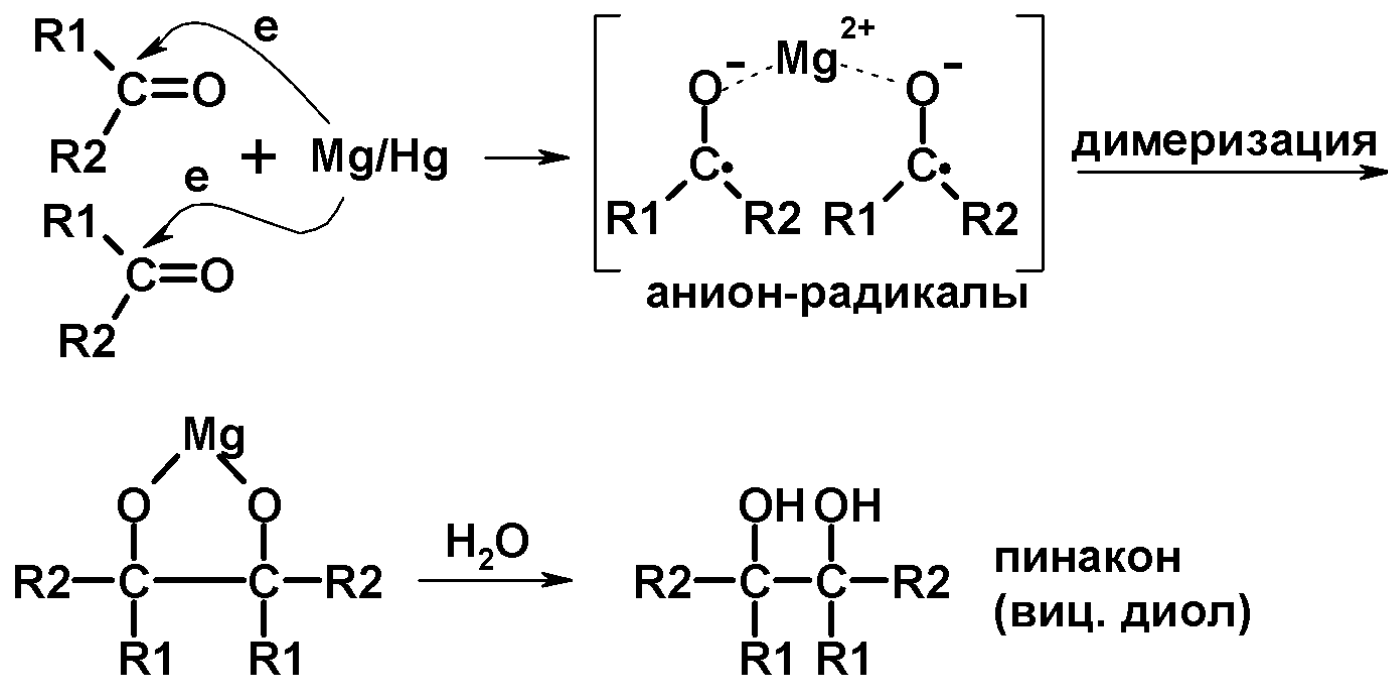
Can be the carbonyl
of the halide
component.

Planning a Wittig synthesis begins with recognizing in the desired alkene what can be the aldehyde or ketone component and what can be the halide component. Any or all of the R groups may be hydrogen, although yields are generally better when at least one group is hydrogen. The halide component must be a primary, secondary, or methyl halide.

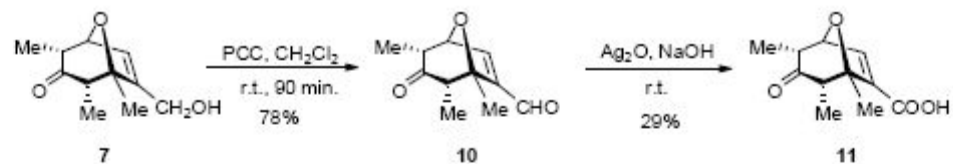
Восстановление до пинаконов



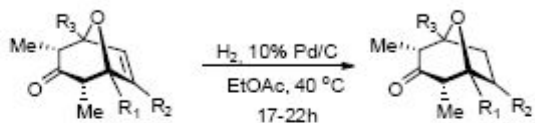
Механизм



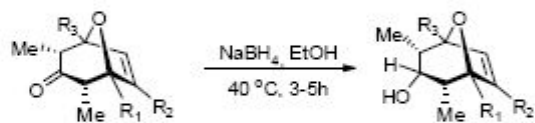
Scheme 2. Synthetic functional group interconversions of oxabicycles **6**, **7** and **9**.



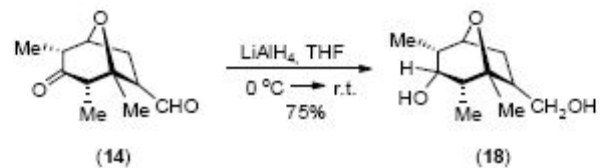
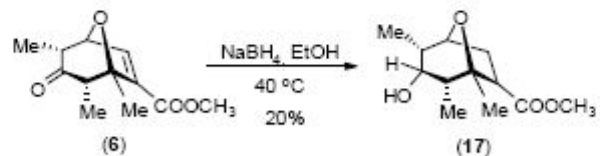
РСС-пиридиний хлорхромат



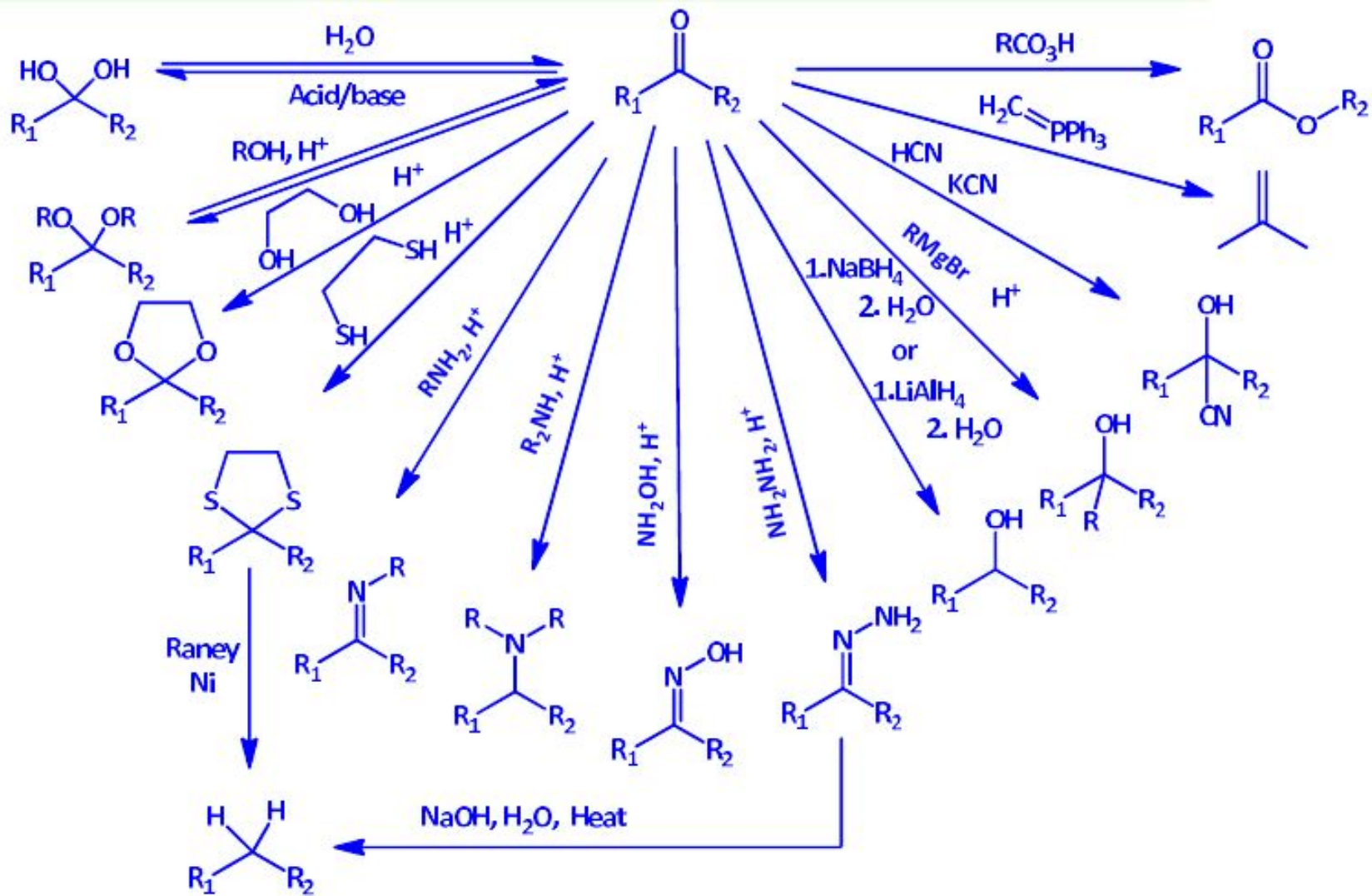
(6): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{COOCH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$ (12): 92%
 (7): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{R}_3 = \text{H}$ (13): 88%
 (10): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{CHO}, \text{R}_3 = \text{H}$ (14): 82%



(7) (15): 83%
 (9): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Me}$ (16): 78%

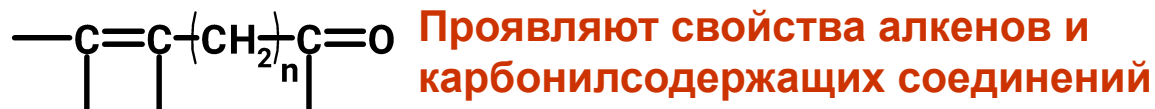


Реакции альдегидов и кетонов

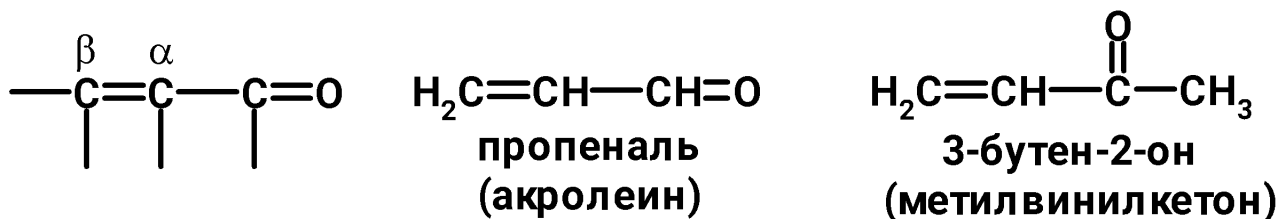


Непредельные альдегиды и кетоны

Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны

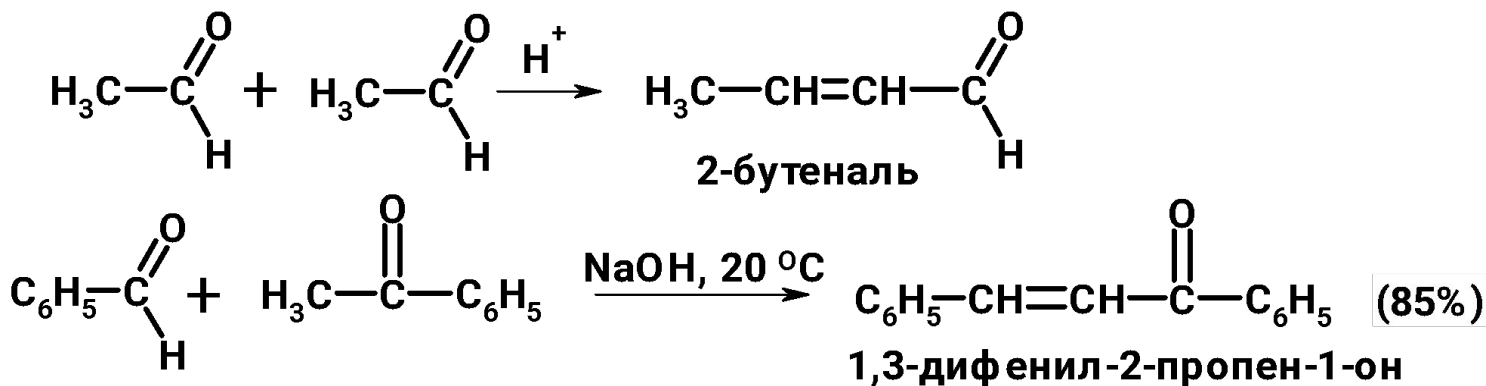


Непредельные сопряженные (α,β -ненасыщенные) альдегиды и кетоны

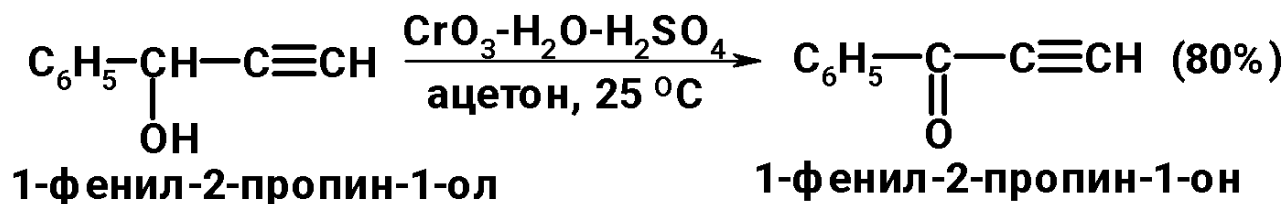
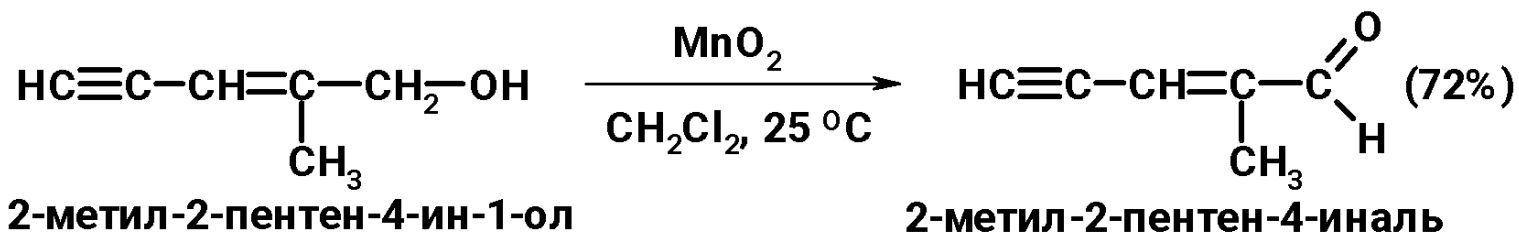


Способы получения

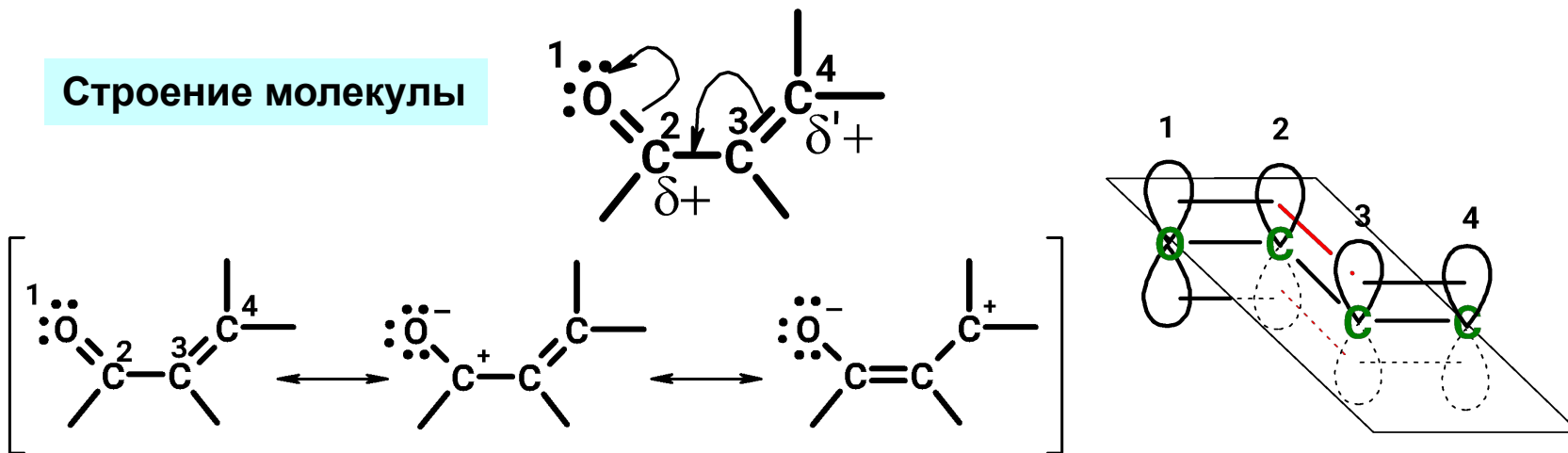
Кротоновая конденсация

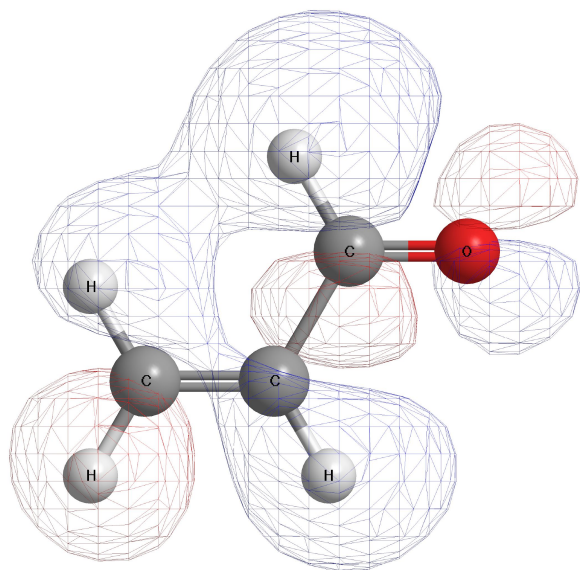


Окисление ненасыщенных спиртов



Строение молекулы

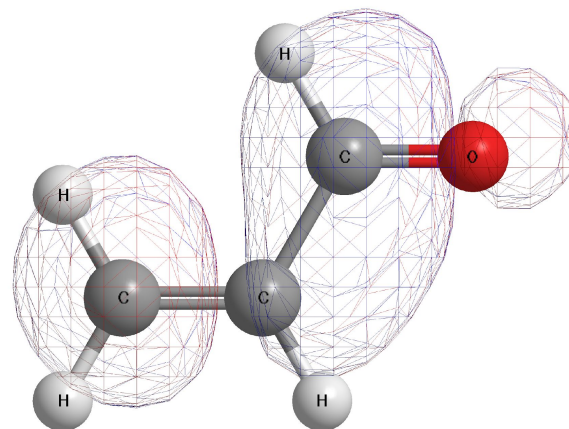




ВЗМО

Следствие сопряжения:

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



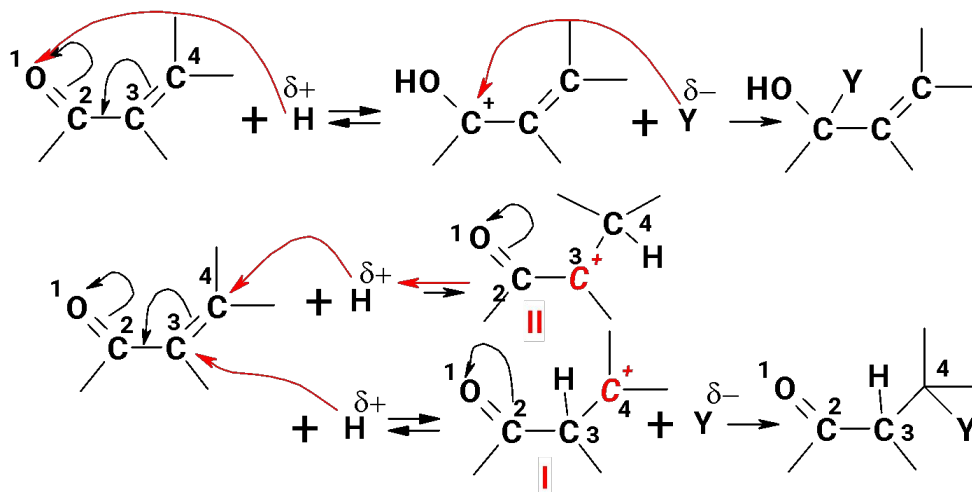
НСМО

Химические свойства

Сопряженное присоединение

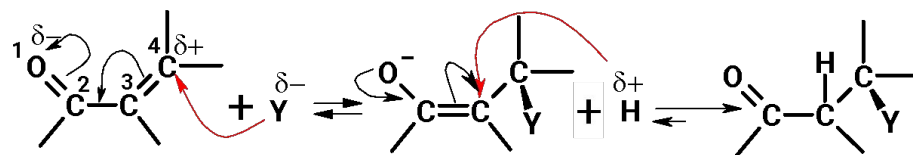
Присоединение по C=C связи
Присоединение по C=O связи
Сопряженное присоединение

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



Присоединение $H^{\delta+}$ происходит с образованием более устойчивого карбокатиона I

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



нуклеофильная атака на активированную двойную связь

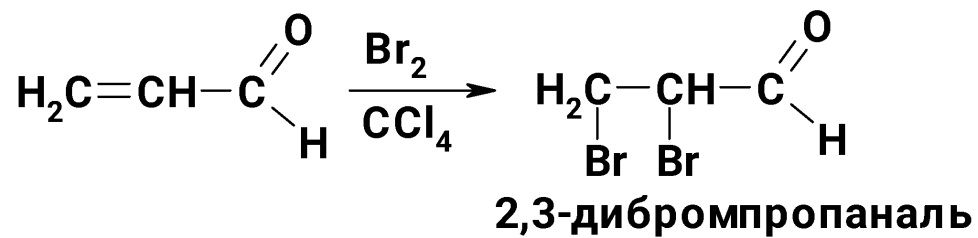
енолят-анион (неустойчивое соединение)

кето-енольная таутомерия

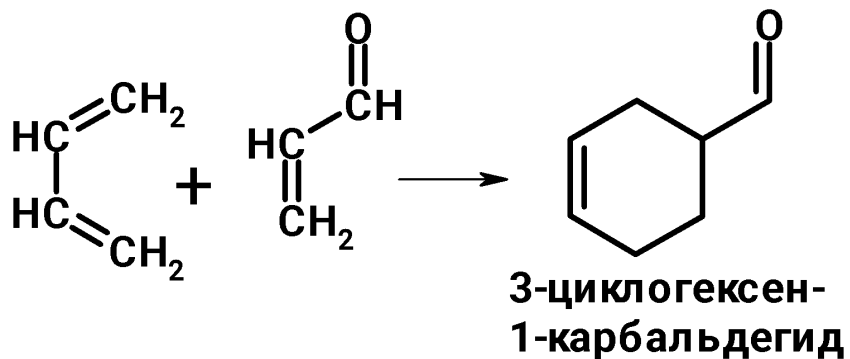
продукт
1,4-присоединения - енол
(неустойчивое соединение)

1,2-Присоединение по С=С связи

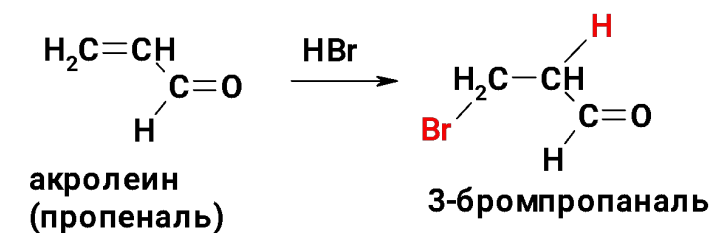
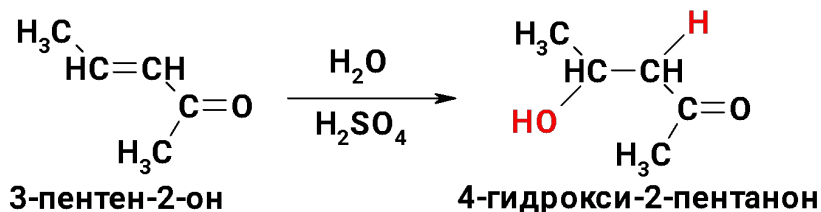
Галогенирование



Реакция Дильса-Альдера

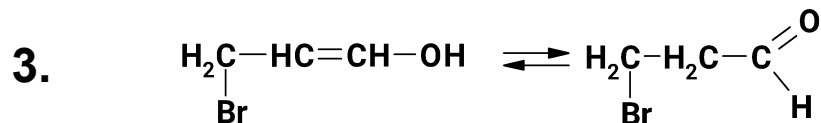
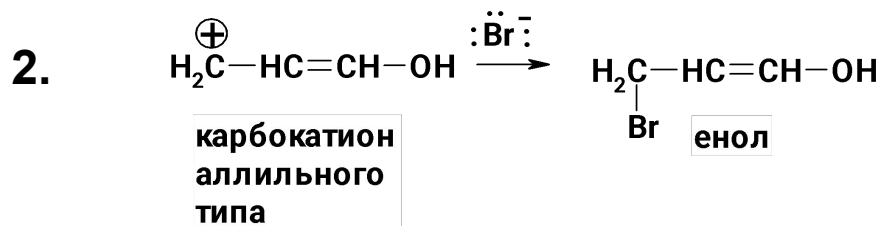
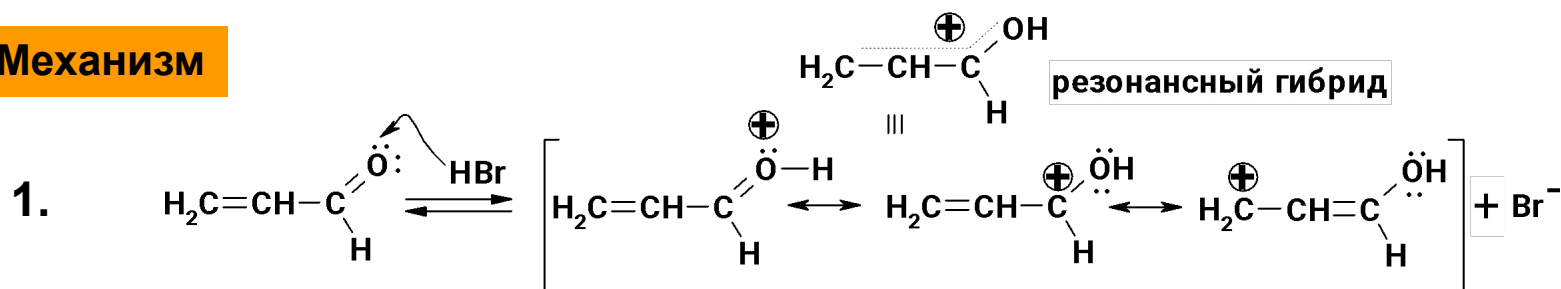


1,4-Присоединение электрофильных реагентов



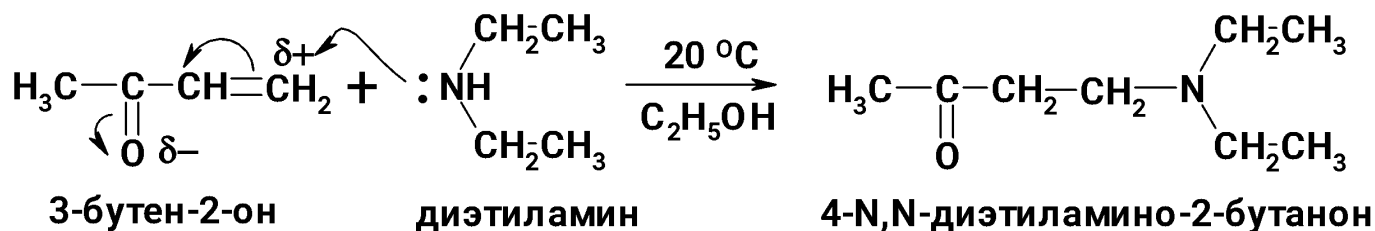
HCl, HBr, H₂O/H⁺, CH₃OH/H⁺ присоединяются «против» правила Марковникова

Механизм



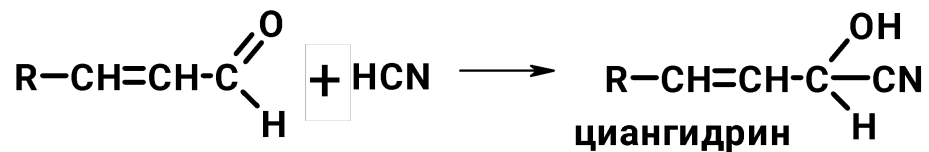
1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

Присоединение аминов

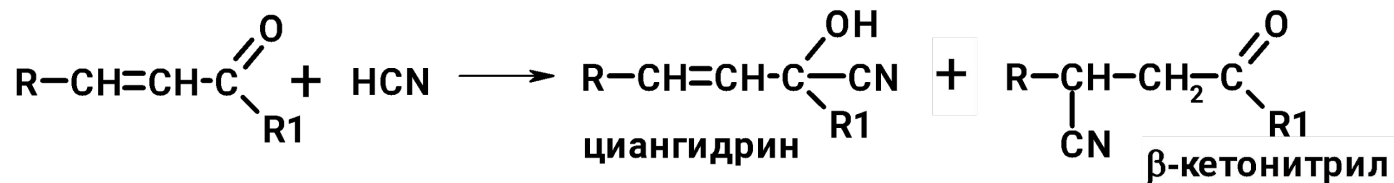


Присоединение HCN

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

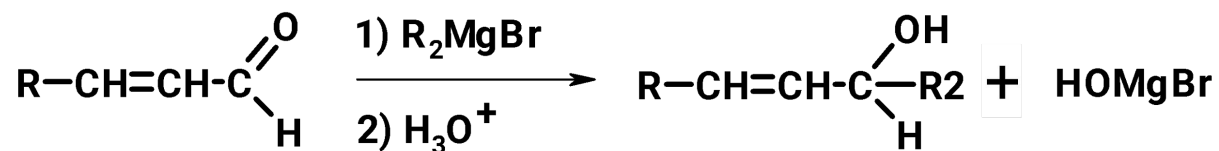


Для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)

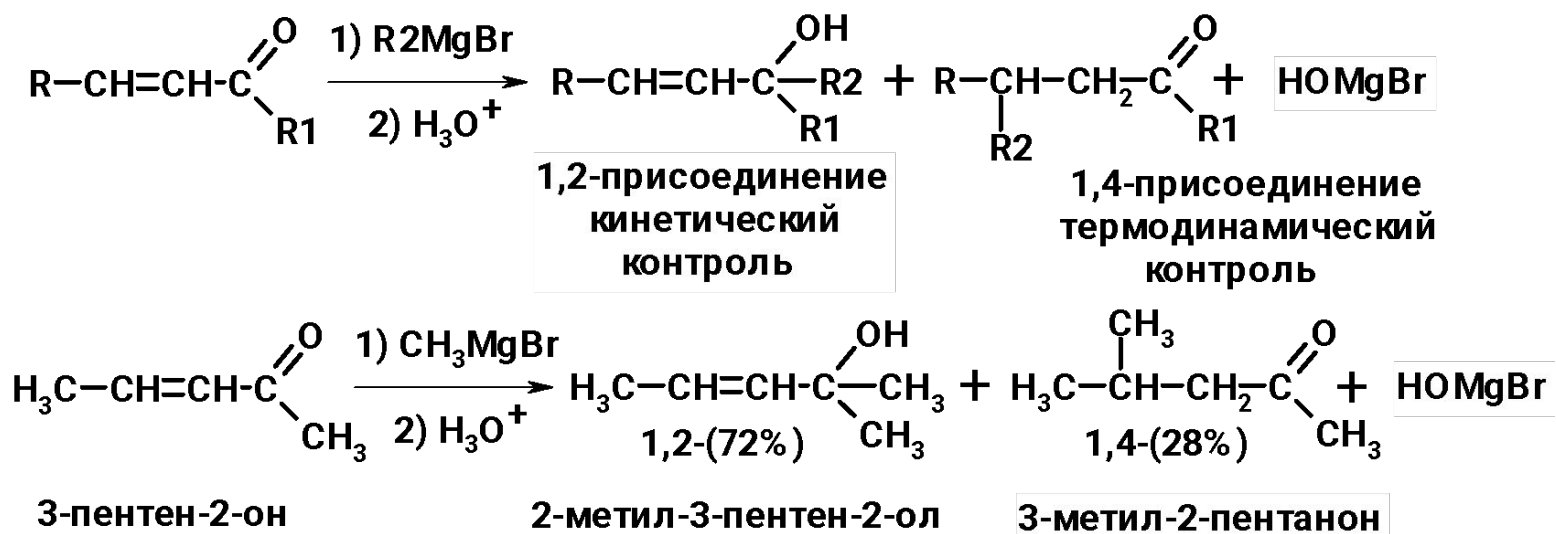


Присоединение реактивов Гриньяра

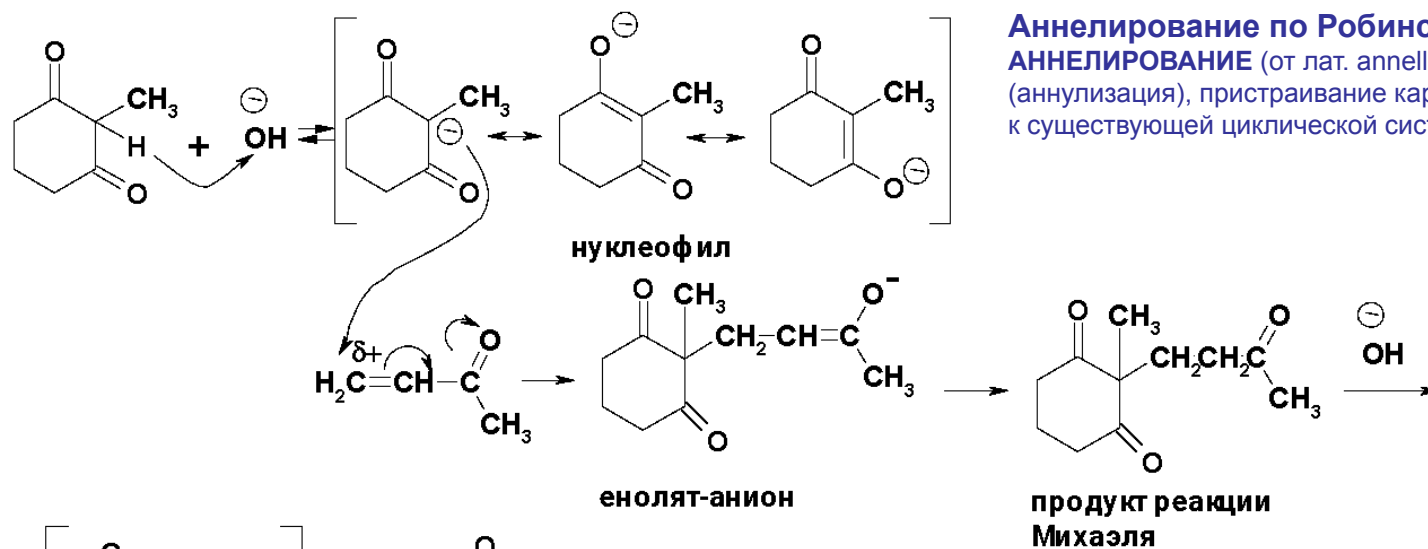
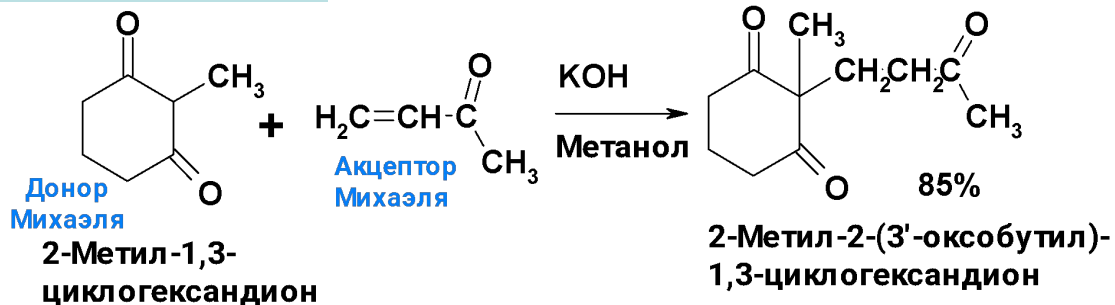
Для α,β -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



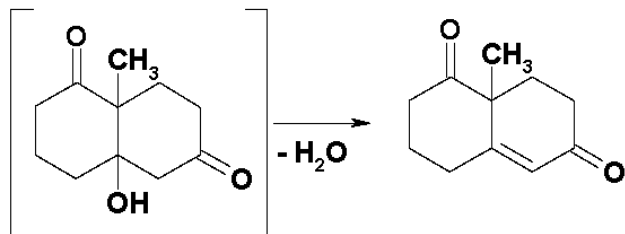
Для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения



Реакция Михаэля

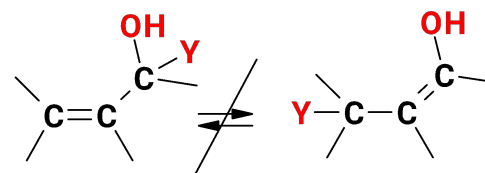
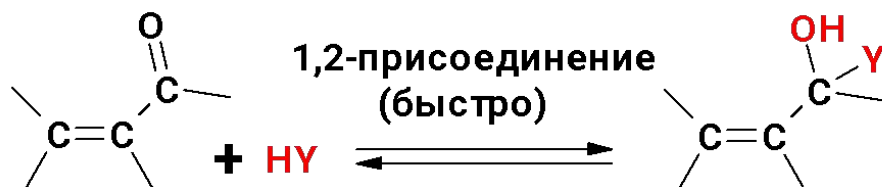


Аннелирование по Робинсону.
АННЕЛИРОВАНИЕ (от лат. annellus, anellus - колечко) (аннулизация), пристраивание карбо- или гетероцикла к существующей циклической системе.

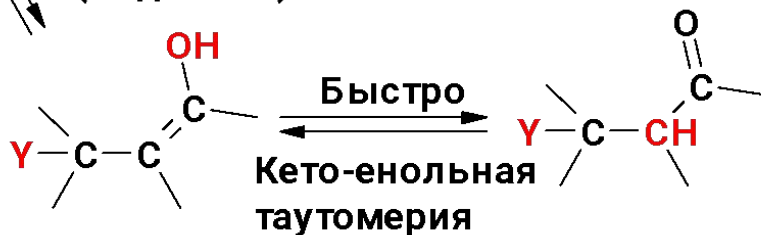
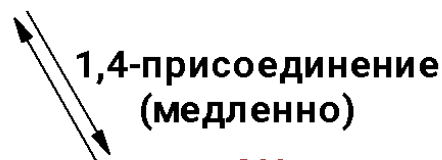


промежуточный продукт внутримолекулярной альдольной конденсации

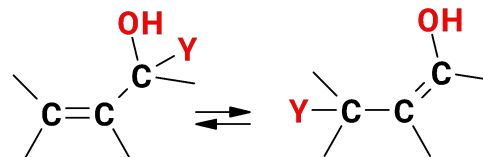
Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



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

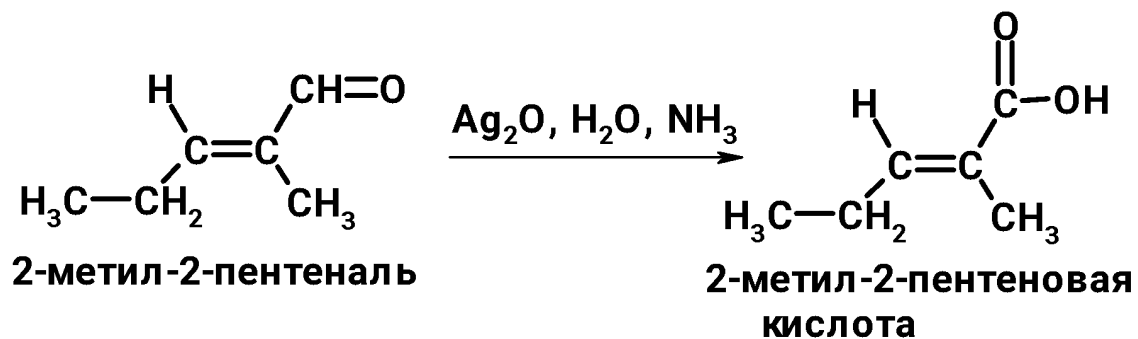


Более стабильный продукт, медленнее образуется. Продукты 1,2-и 1,4-присоединения находятся в равновесии. Термодинамический контроль.



Окисление

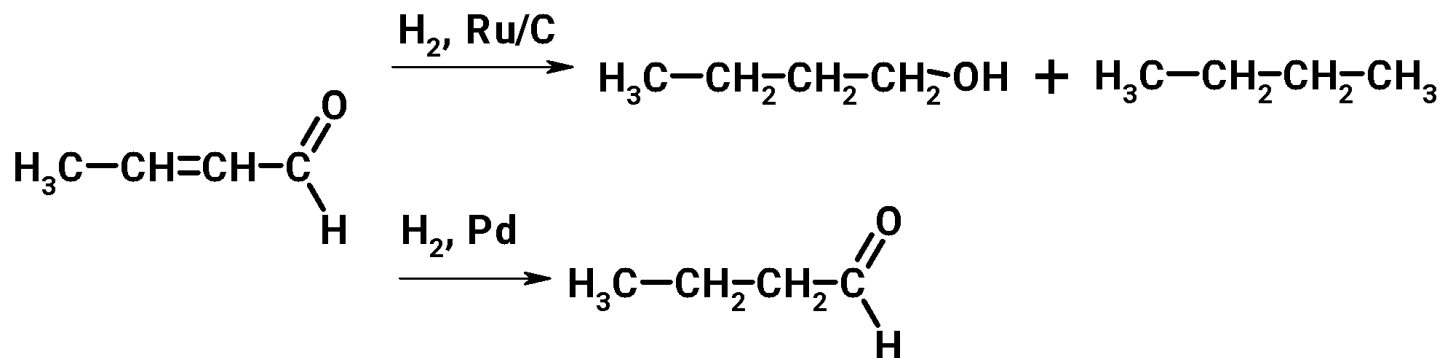
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.

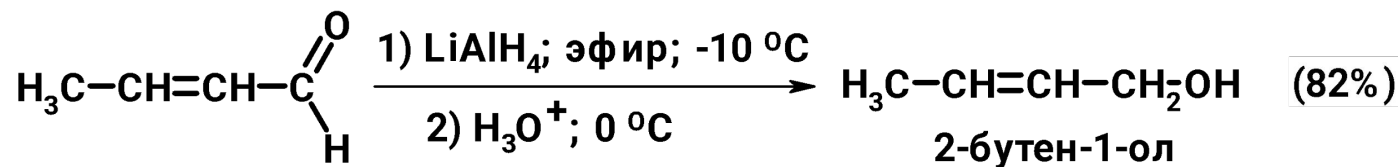
Восстановление

Каталитическое восстановление



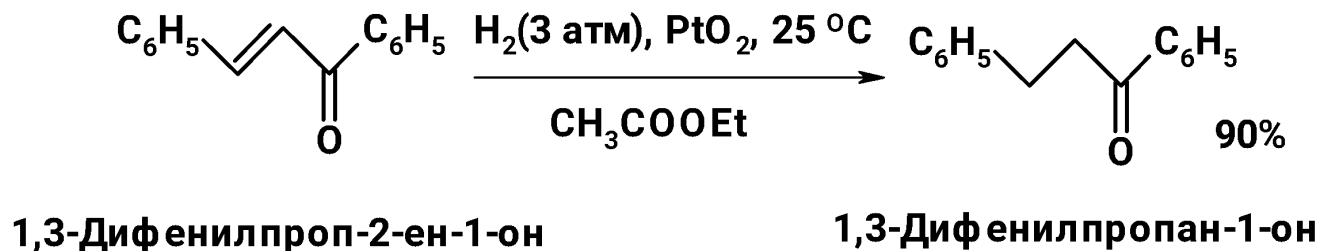
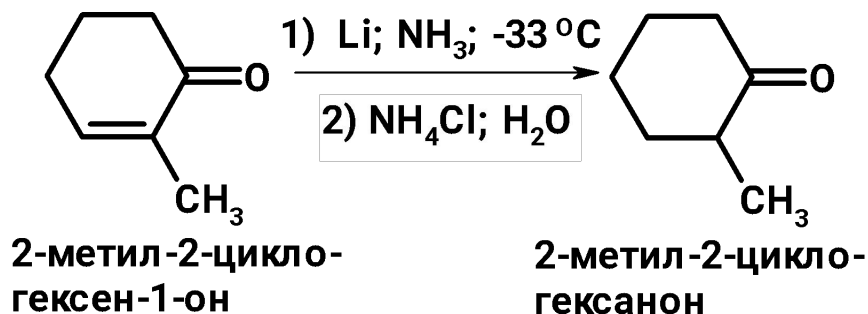
Селективное восстановление C=O группы.

Восстановители LiAlH_4 , NaBH_4

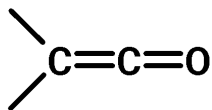


Селективное восстановление C=C группы.

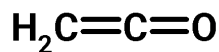
Восстановители Li / NH_3 ; Na / Hg , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , H_2/PtO_2 .



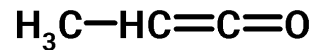
Кетены



кумулятивные
двойные связи



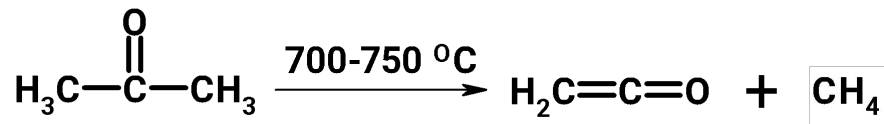
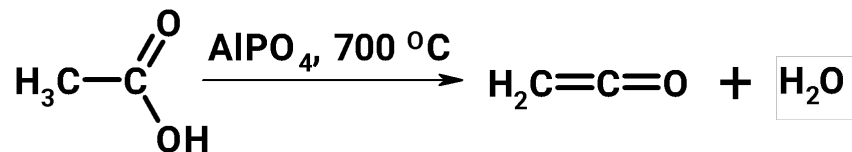
кетен



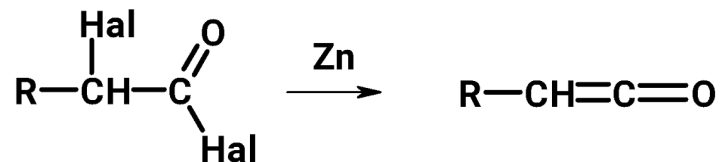
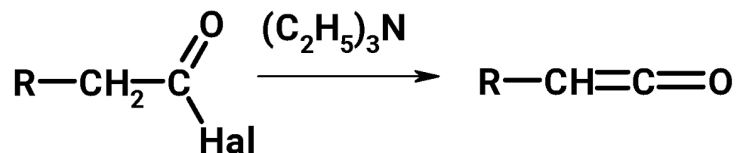
метилкетен

Способы получения

Пиролиз

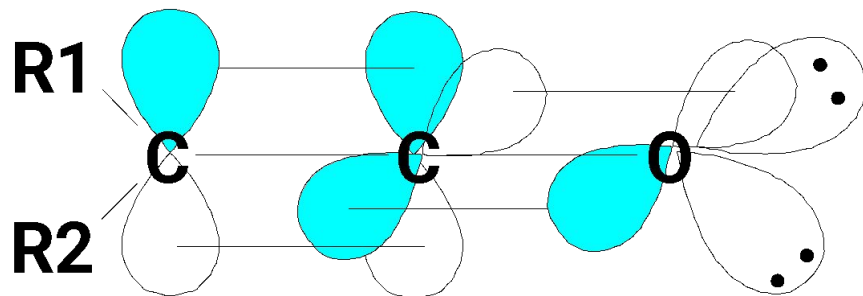
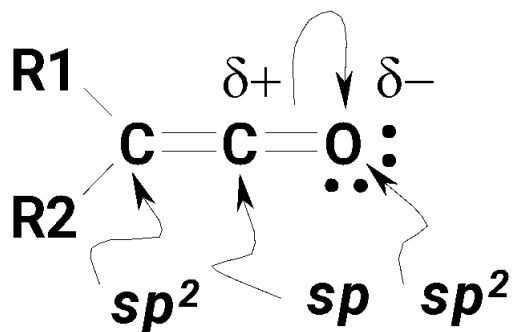


Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



Физические свойства и строение молекулы

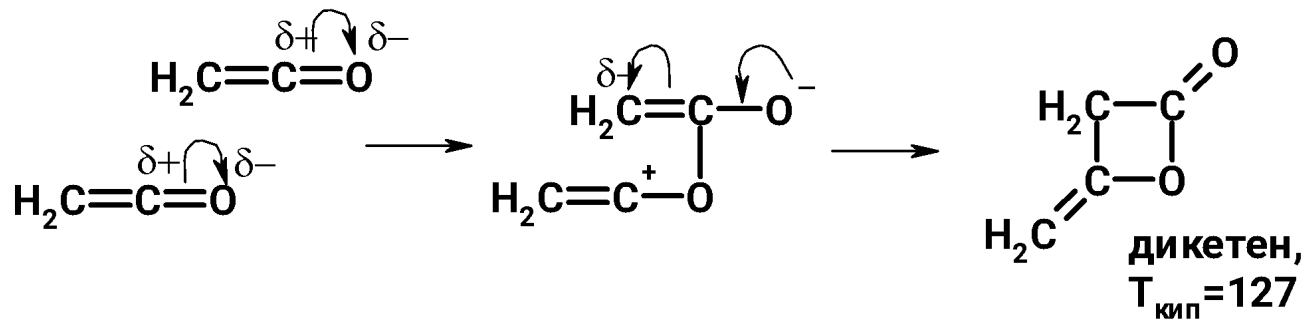
Кетен – газ, $T_{\text{кип}} = -41 \text{ } ^\circ\text{C}$



Химические свойства

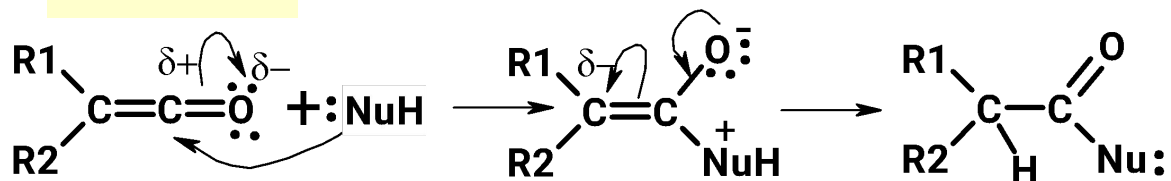
Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

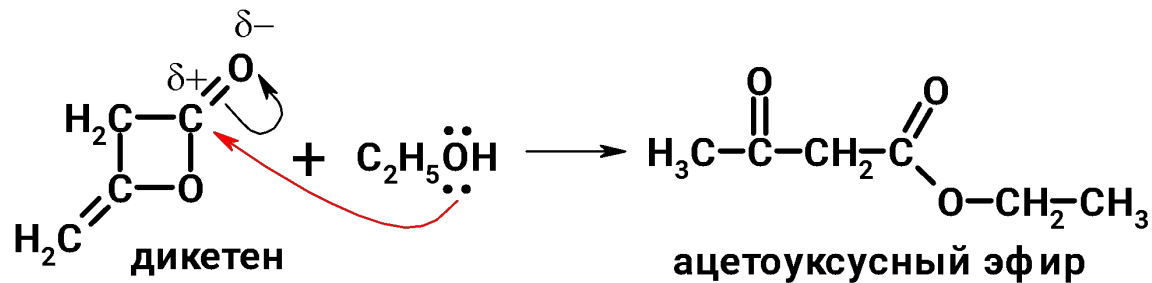
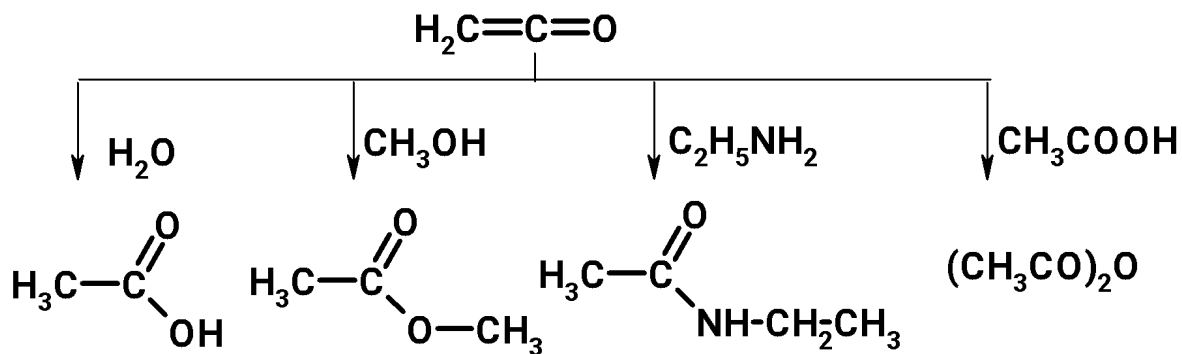


Реакции с нуклеофилами

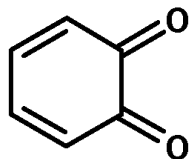
Механизм



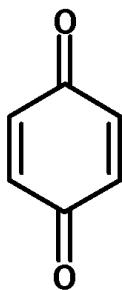
Примеры реакций



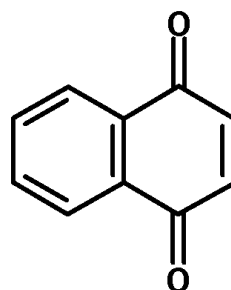
Хиноны



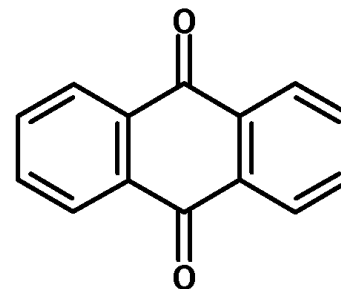
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



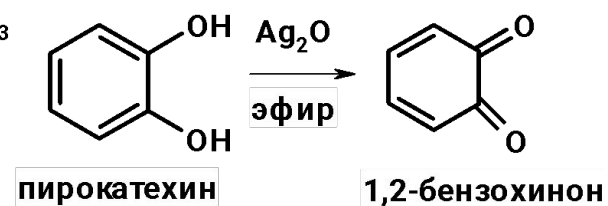
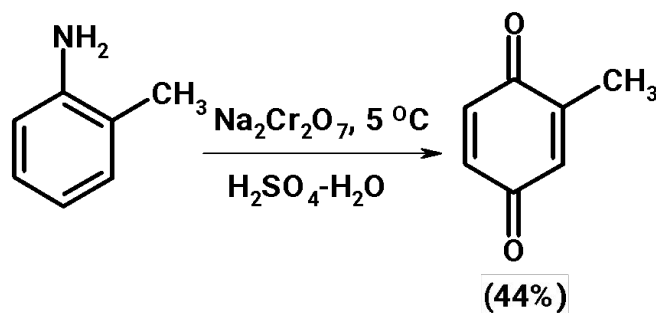
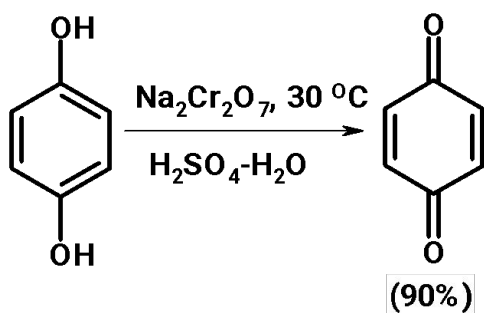
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

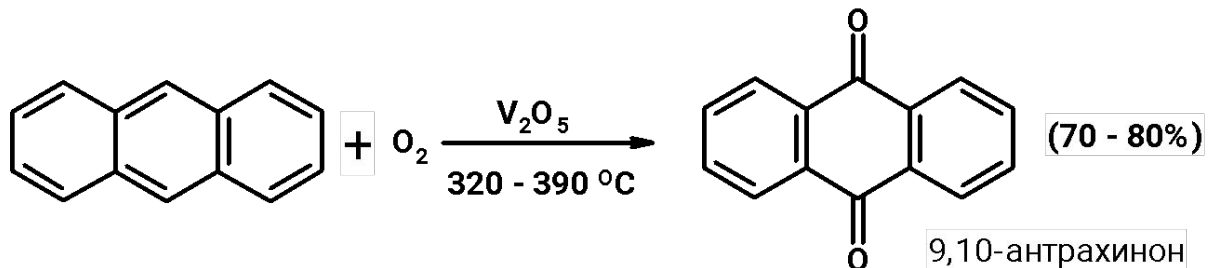
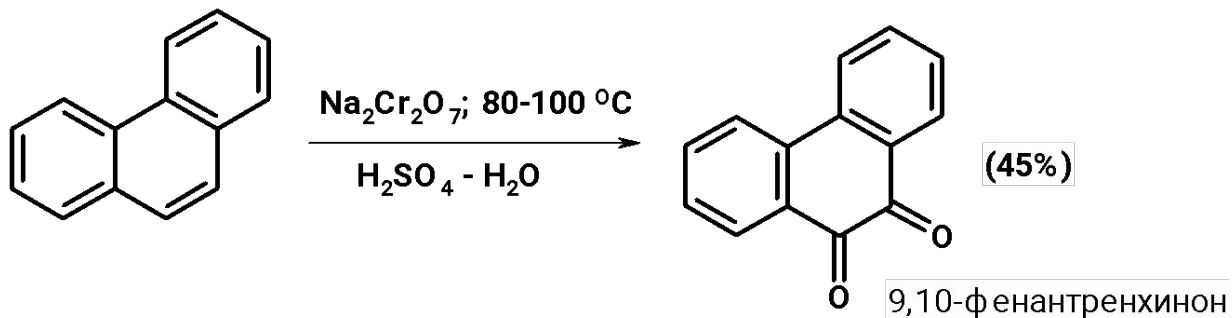
Способы получения

Реакция окисления фенолов и аминов

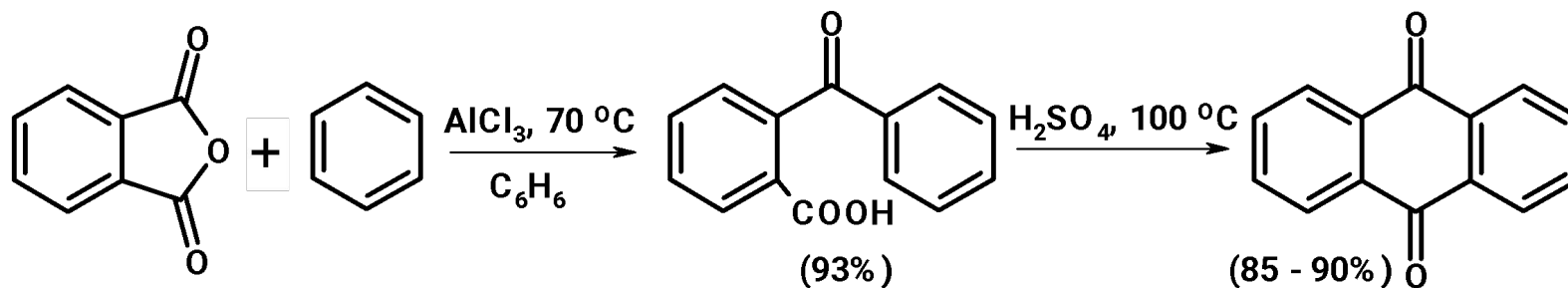


Окисление полициклических ароматических углеводородов

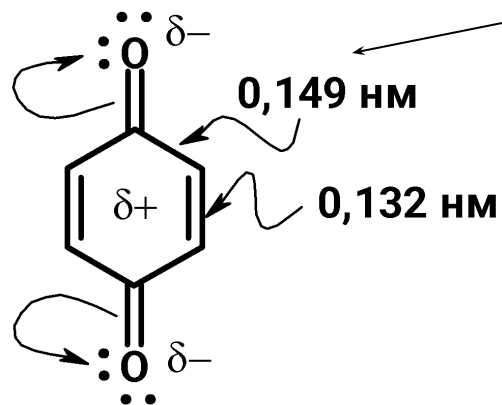
Промышленный метод получения антрахинона и фенантренина



Ацилирование бензола



Строение молекулы

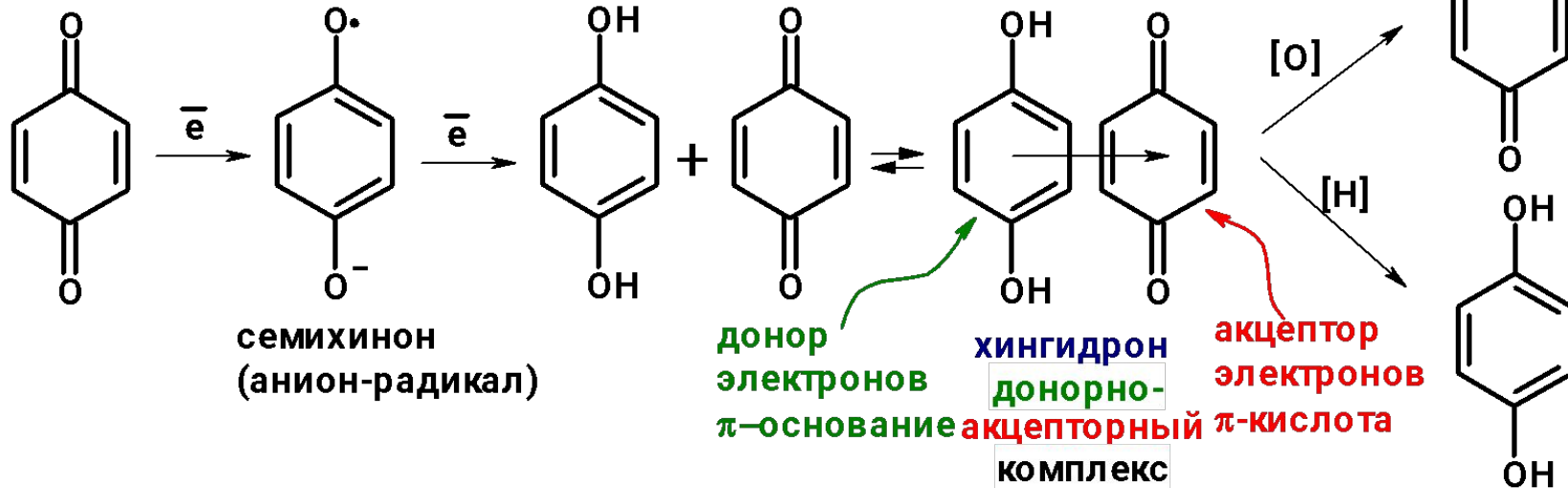


Все атомы молекулы хинона в sp^2 -гибридации

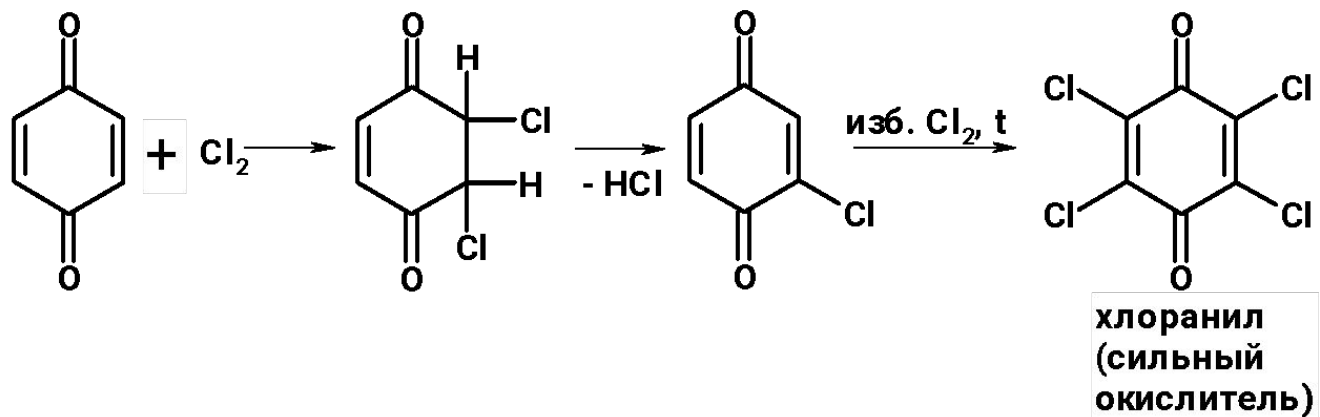
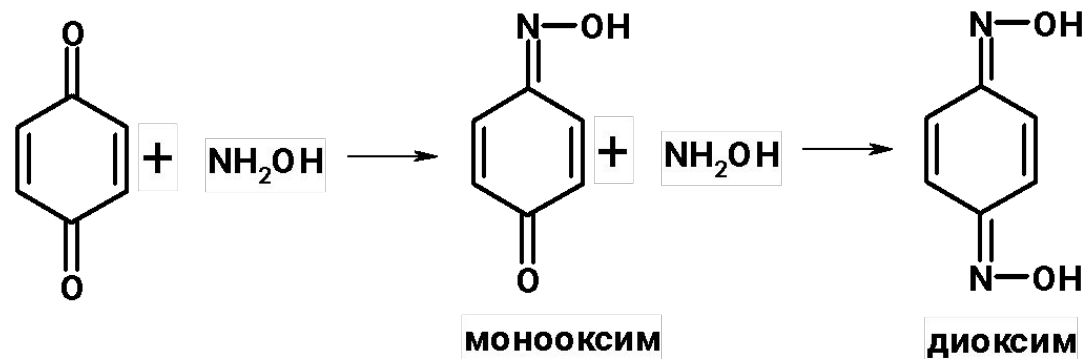
Хиноны – α,β -непредельные кетоны

Химические свойства

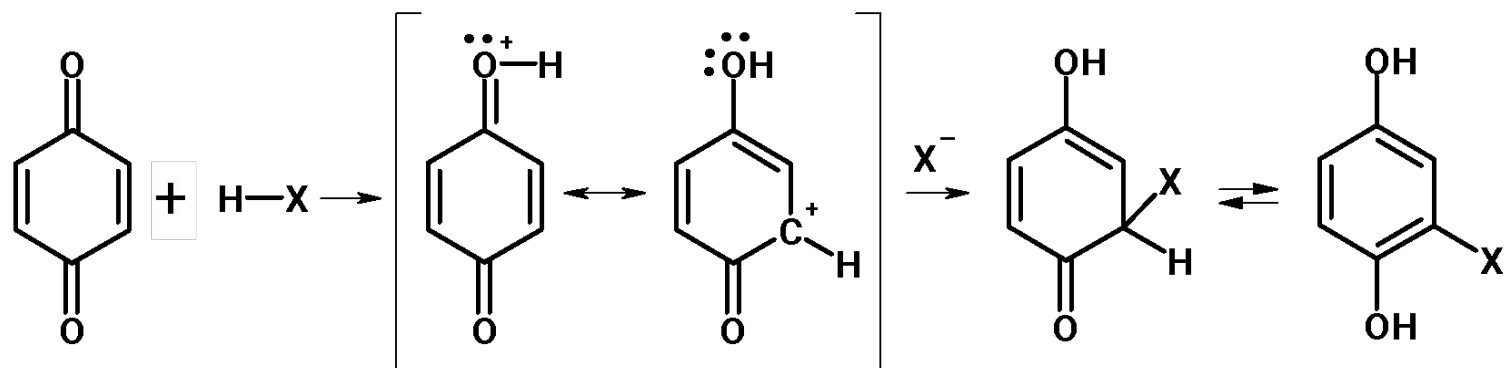
Восстановление хинонов



1,2-Присоединение

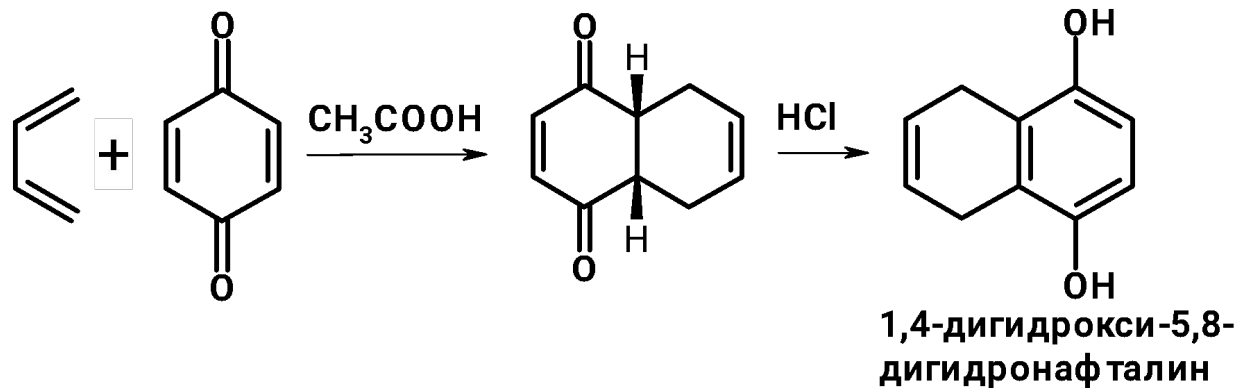


1,4-Присоединение

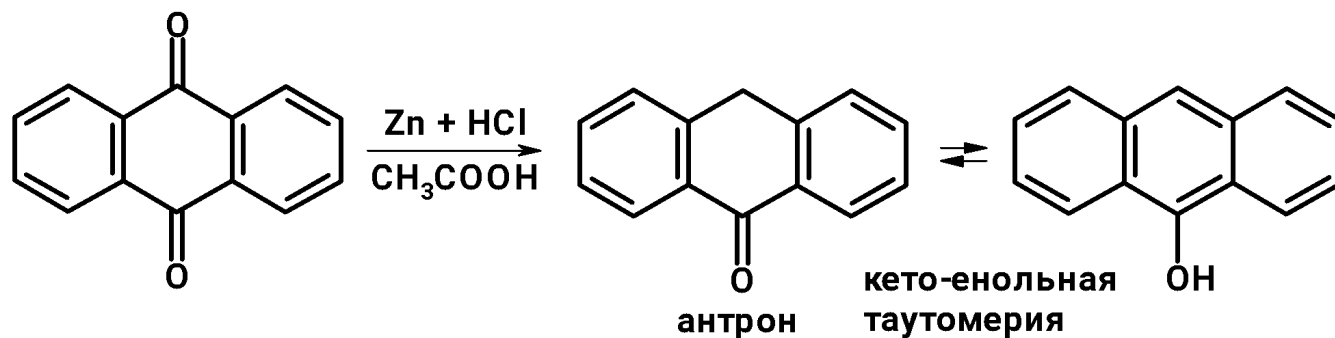


X = Cl, Br, CH₃COO, CH₃O, C₆H₅NH

Реакция Дильса-Альдера



Восстановление антрахинона



Электрофильное замещение

