

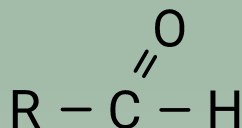
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К этому классу относятся соединения, в состав которых входит карбонильная группа >C=O ,

Если карбонильный атом углерода связан одним или двумя атомами водорода, такие соединения называют альдегидами



с двумя углеводородными радикалами – кетонами



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изомерия и номенклатура

Для альдегидов характерна изомерия углеродного скелета, начинается с C_4 . Для кетонов – изомерия положения и изомерия углеродного скелета начинается с C_5

Для альдегидов используют 3 вида номенклатуры:

1. Тривиальные названия альдегидов образованы из названий соответствующих карбоновых кислот, в которые они превращаются при окислении или они могут иметь свои исторически сложившиеся названия. Например, пропионовый альдегид, масляный альдегид.
2. По рациональной номенклатуре альдегиды рассматривают как производные уксусного альдегида, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Например, метилуксусный альдегид, метилэтилуксусный альдегид.
3. Заместительная номенклатура IUPAC. Выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую альдегидную группу, прибавляют к ее названию суффикс *-аль*.

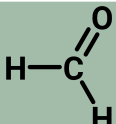
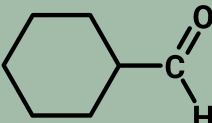
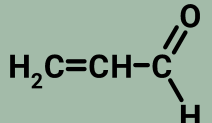
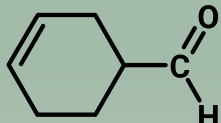
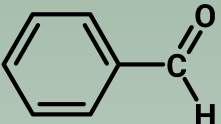
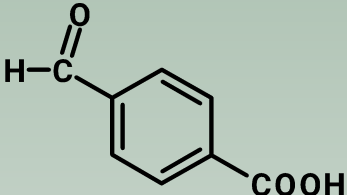
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изомерия и номенклатура

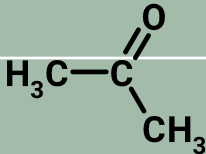
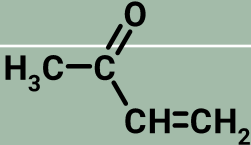
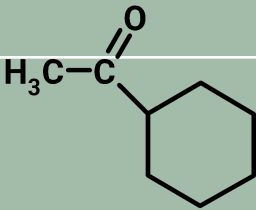
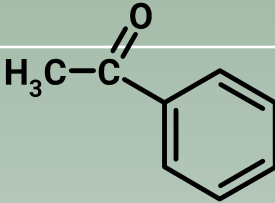
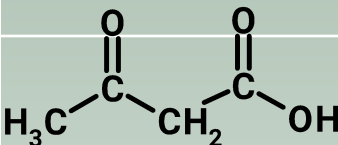
Для кетонов также используют 3 вида номенклатуры:

1. Тривиальные названия
2. Радикально-функциональной номенклатуре кетоны называют по названию класса – кетон, перед названием перечисляют углеводородные радикалы в порядке старшинства.
3. Заместительная номенклатура IUPAC. Выбрав за основу самую длинную цепь углеродных атомов, включающую кетонную группу, прибавляют к ее названию суффикс –он, с указанием положения карбонильной группы

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	

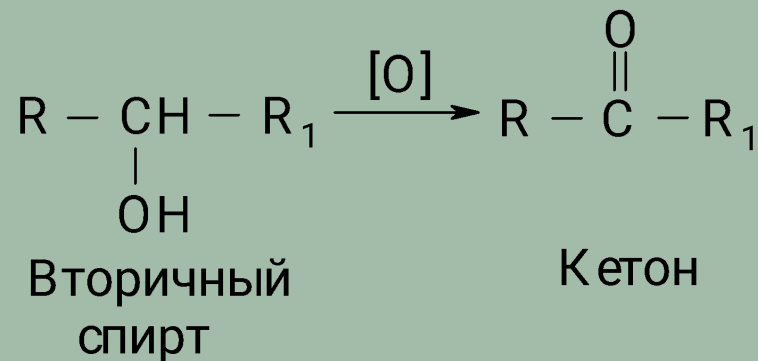
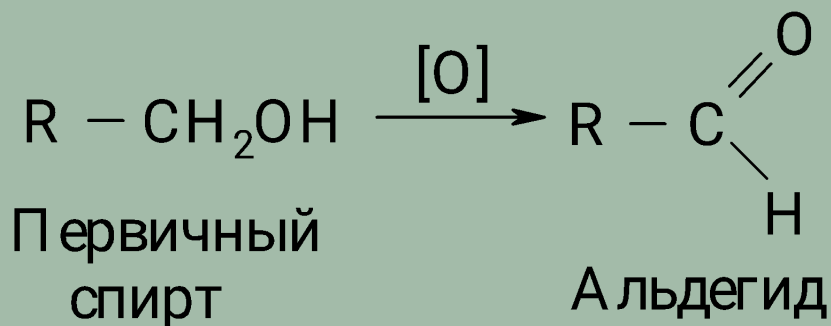
Кетоны

		IUPAC	Радикально-функциональная/ тривиальная
	Симметричный, предельный	Пропанон	Диметилкетон/ ацетон
	Несимметричный, непредельный	Бутен-3-он-2	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексил-кетон
	Несимметричный, ароматический	1-фенилэтанон	Метилфенилкетон/ ацетофенон
	Старшая группа - карбоксильная	3-Оксобутановая кислота	

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

1. Окисление и дегидрирование первичных и вторичных спиртов

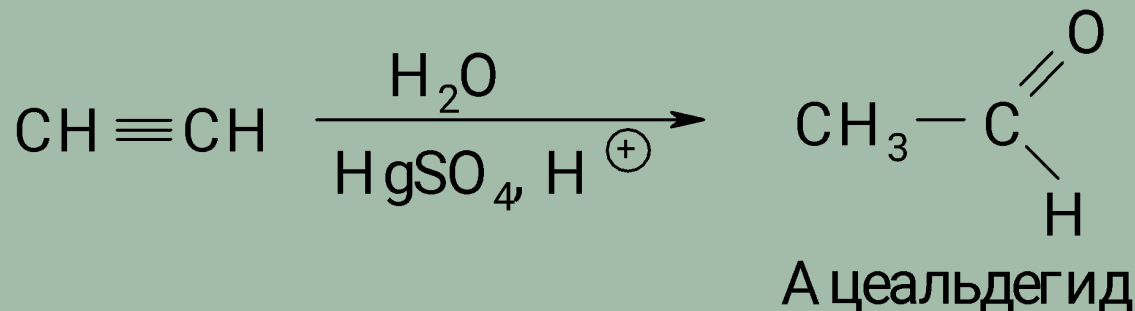


В качестве окислителей чаще всего используют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Окисление вторичных спиртов не сопряжено с осложнениями. Окисление первичных спиртов требует осторожности, поскольку образующийся на первой стадии альдегид способен к быстрому окислению до карбоновой кислоты. В этом случае одновременно с окислением ведут отгонку легкокипящих альдегидов

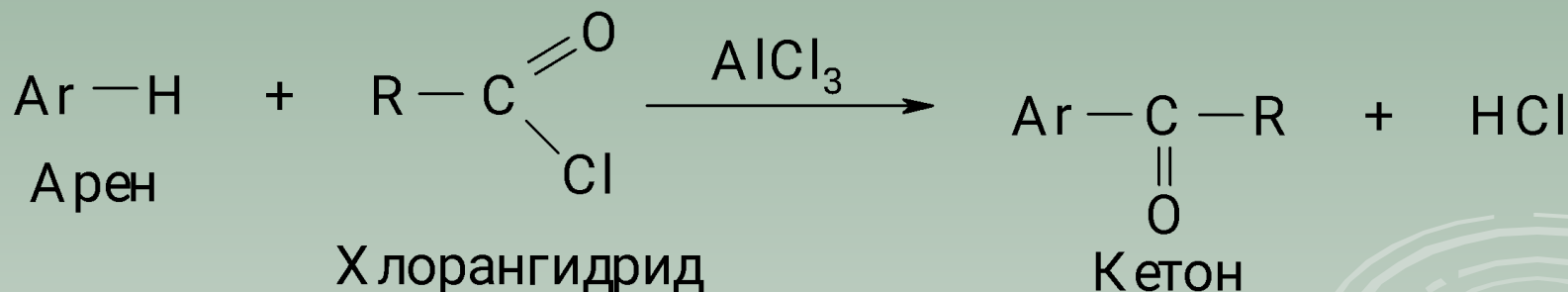
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)



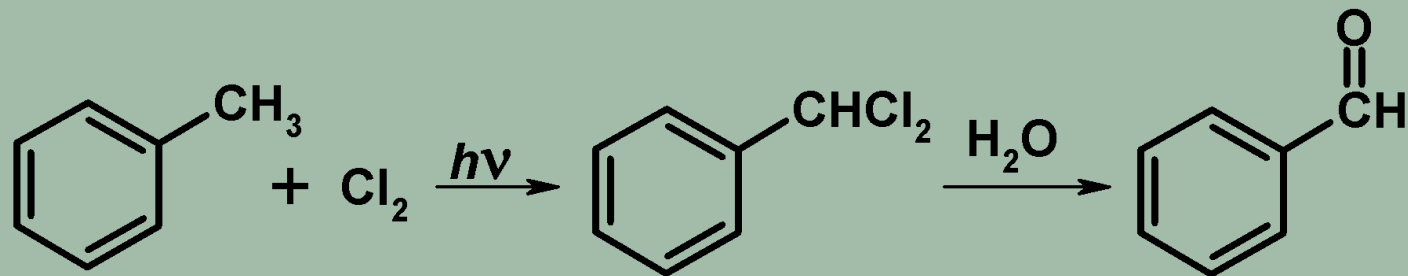
3. Ацилирование ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

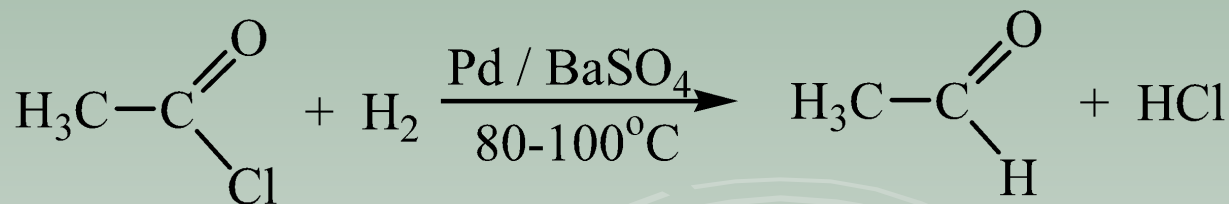
Способы получения

4. Гидролиз дигалогенопроизводных углеводородов



Дихлорметилбензол

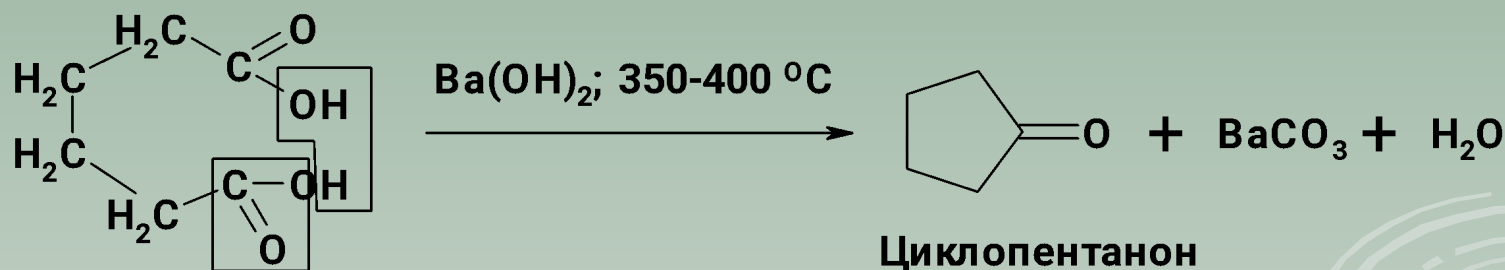
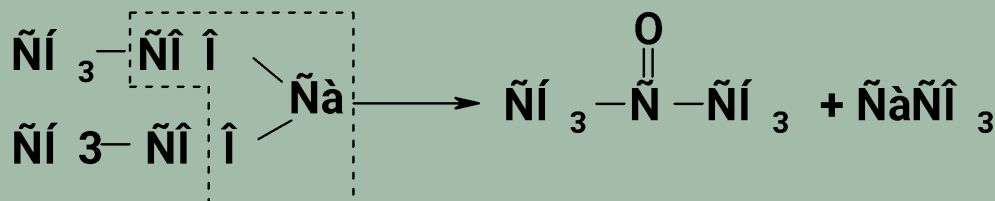
5. Восстановление галогенангидридов по Розенмунду-Зайцеву



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

6. Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

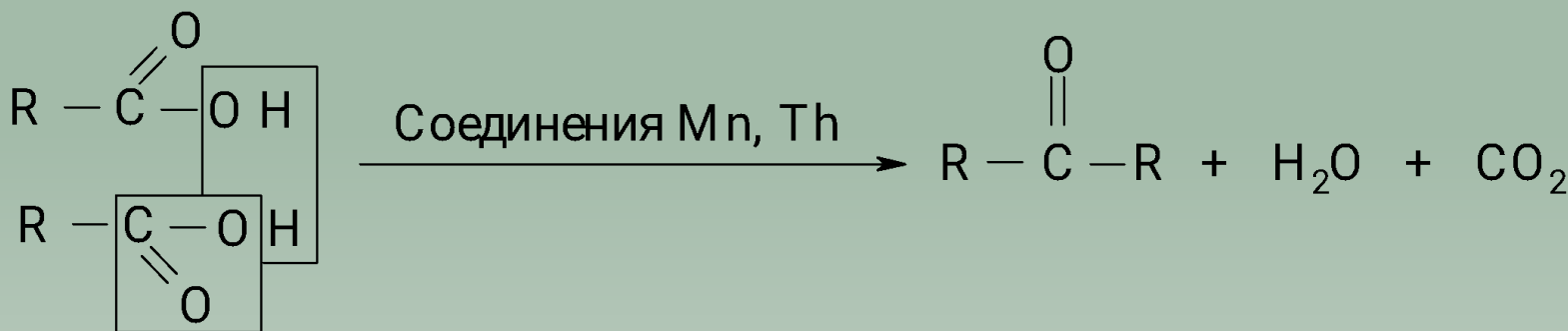


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

6. Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

Для получения альдегидов и кетонов используют пиролиз кислот в виде паров над оксидами некоторых металлов (ThO_2 , MnO , CaO , ZnO) при температуре 400-450 °C

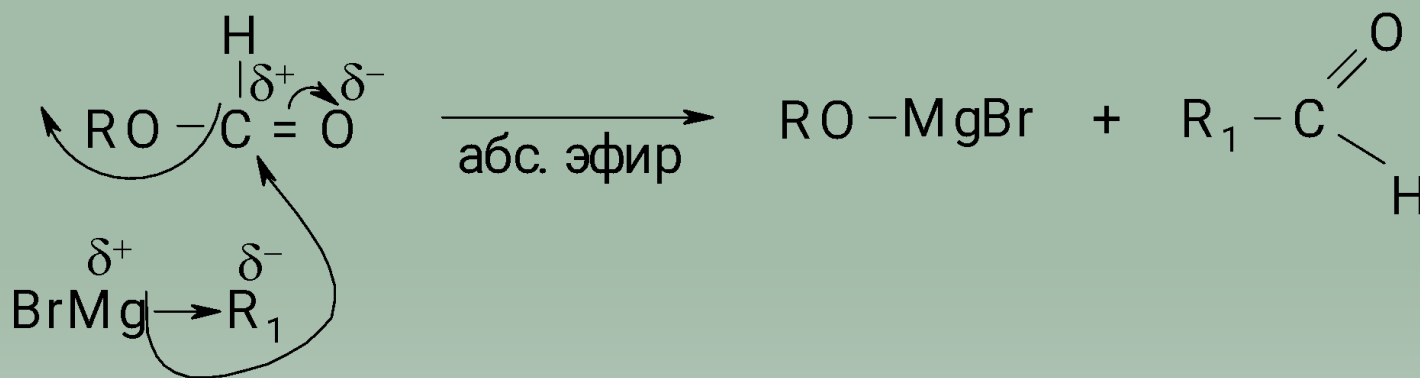


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

7. Взаимодействие сложных эфиров с реактивом Гриньяра

Реакция эфиров муравьиной кислоты с алкил- или арилмагнийгалогенидами дает альдегиды



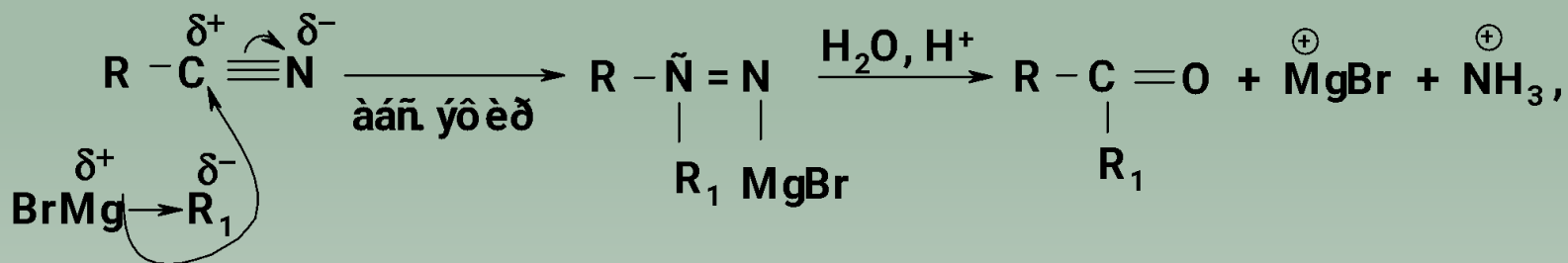
Из эфиров других кислот получают кетоны

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

7. Взаимодействие сложных эфиров с реактивом Гриньяра

Синильная кислота или нитрилы при взаимодействии с реактивом Гриньяра также дают альдегиды или соответственно – кетоны

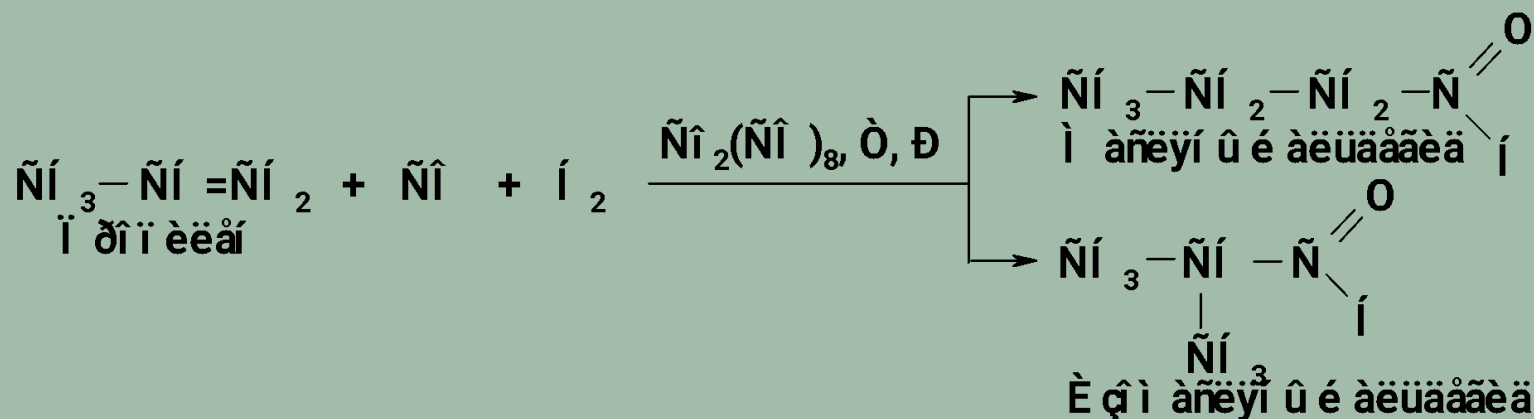


где R = H, Alk, Ar

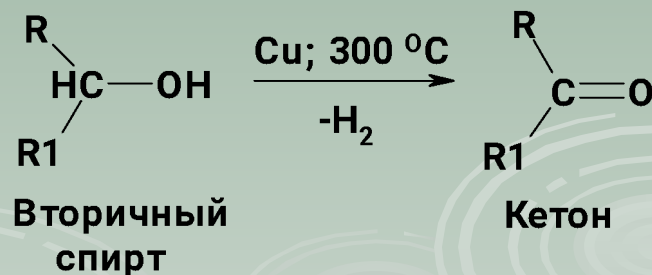
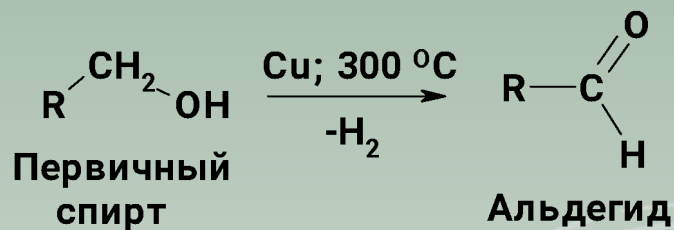
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

8. Гидроформилирование алкенов – оксосинтез



9. Дегидрирование спиртов.



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

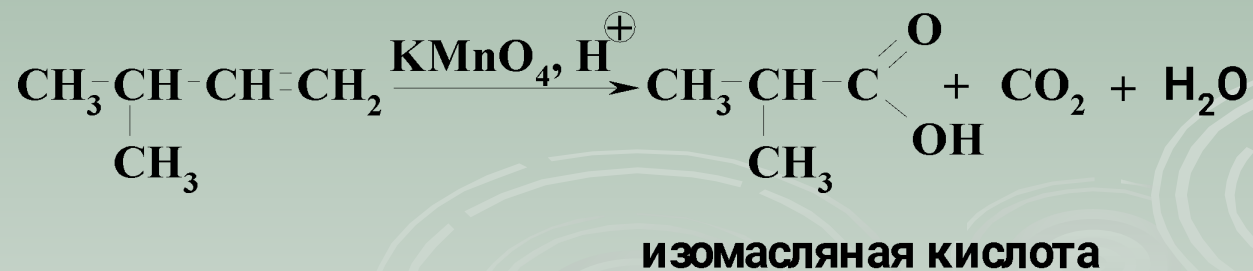
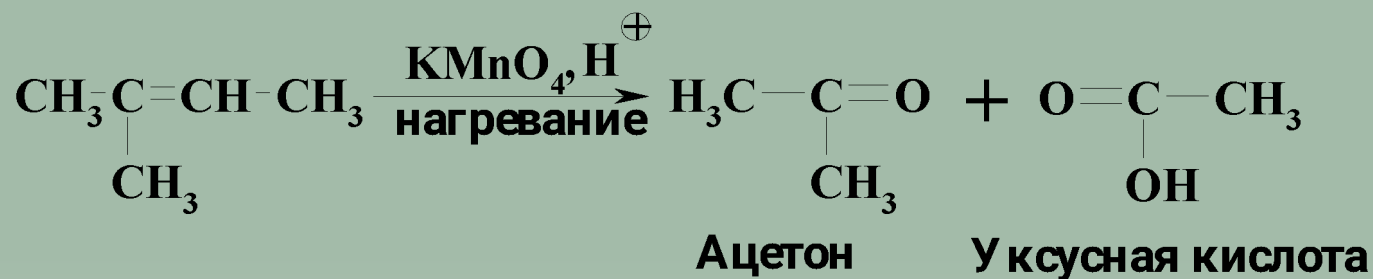
Способы получения

10. Окисление алкенов

Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона

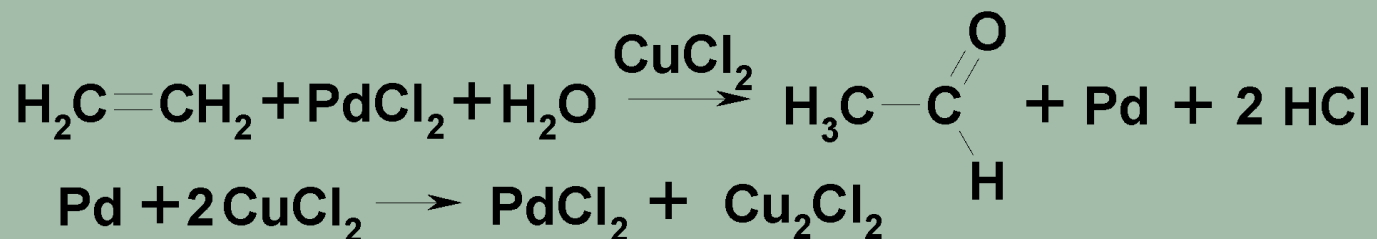


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

10. Окисление алкенов

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



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

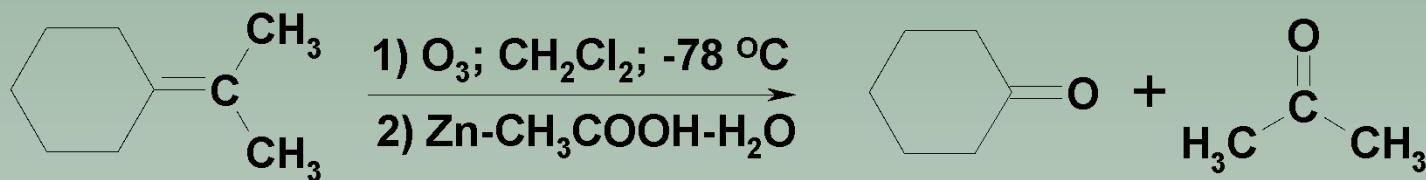
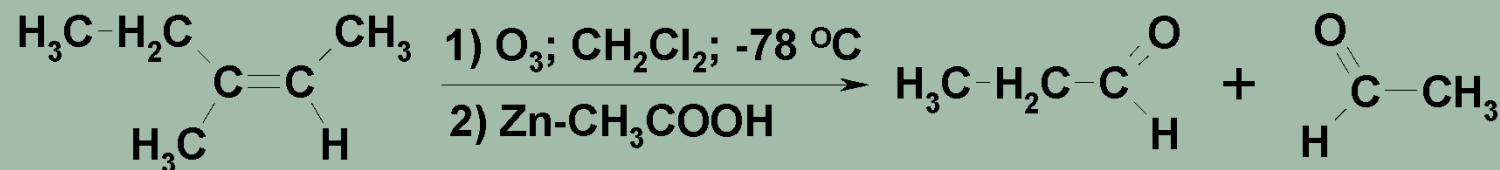
Способы получения

11. Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



Изопропилиден-
циклогексан

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Физические свойства альдегидов и кетонов

Формальдегид – газ с резким запахом, растворим в воде. Водный раствор формальдегида называют *формалином*. Другие низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. Растворимость резко уменьшается с увеличением углеводородного радикала до пяти атомов углерода в молекуле и более. Низшие альдегиды имеют резкий неприятный запах, который при сильном разведении становится приятным (напоминает запах плодов). Высшие гомологи имеют запах цветов и фруктов. Кетоны также обладают сильным запахом.

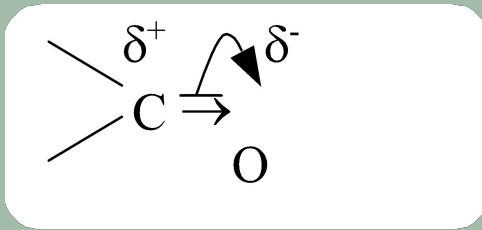
Плотность альдегидов и кетонов меньше единицы.

При одном и том же составе и строении углеродной цепи кетоны кипят при несколько более высоких температурах, чем альдегиды. Температуры кипения альдегидов и кетонов с нормальным строением углеродной цепи выше, чем соединений изостроения. Альдегиды и кетоны кипят при гораздо более низкой температуре, чем спирты того же состава. Это свидетельствует о слабой диссоциации между молекулами и отсутствии межмолекулярных водородных связей. В то же время температуры кипения карбонильных соединений значительно выше температур кипения углеводородов с той же молекулярной массой, что связано с их высокой полярностью

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение карбонильной группы

Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Его конфигурация плоская: валентные углы между тремя σ -связями близки к 120° . π -Связь образуется за счет перекрывания p_z АО углерода и p_z АО кислорода в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей

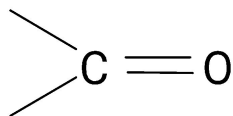


На p_y АО кислорода находится неподеленная пара электронов (основной центр).

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

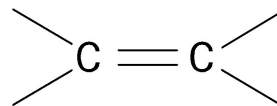
Строение карбонильной группы

По электронному строению π -связь карбонильной группы имеет аналогию с двойной связью алкенов, однако электронная плотность более компактна и поляризована (смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода).



$l = 0,121 \text{ нм}$

$E = 710 \text{ кДж/моль}$



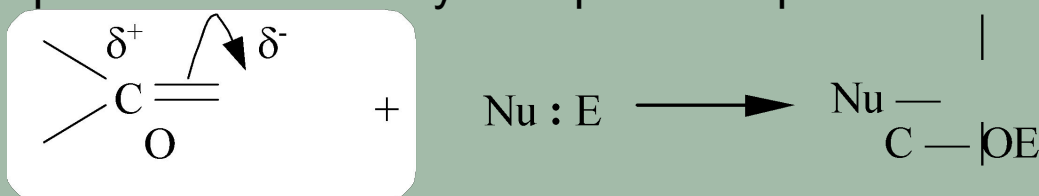
$l = 0,134 \text{ нм}$

$E = 620 \text{ кДж/моль}$

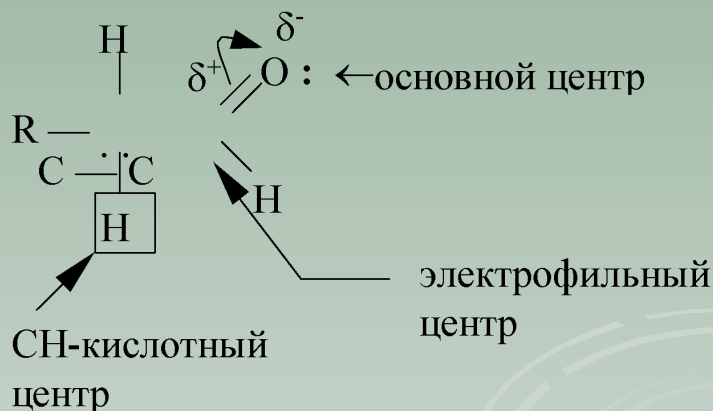
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Строение карбонильной группы

В силу значительной полярности связи $C=O$ она склонна к гетеролитическому разрыву. Атом углерода имеет электрофильный характер и восприимчив к атаке нуклеофильных реагентов:



Реакционные центры. Исходя из электронного строения и электронных эффектов, в молекуле альдегида (кетона) можно выделить следующие реакционные центры, которые определяют их реакционную способность: электрофильный, основной и СН-кислотный центры.

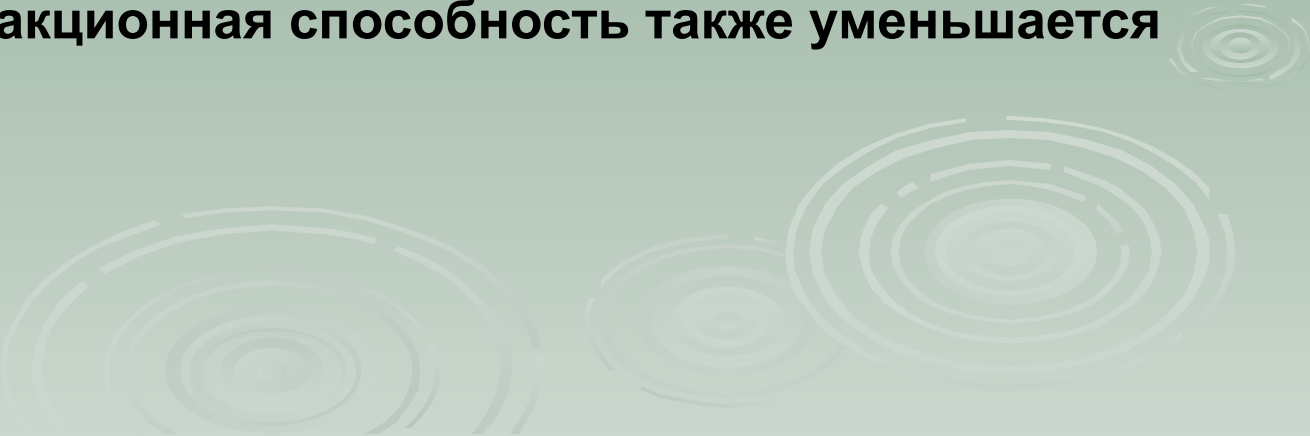


Электронная плотность от атомов водорода смещена на α -углеродный атом, этим вызвана легкость его замещения.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

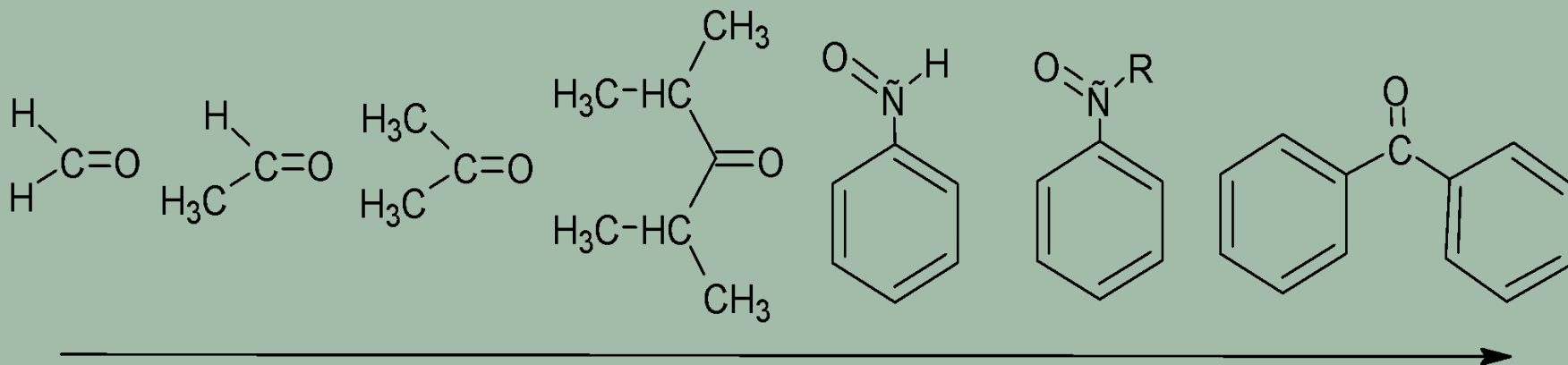
Реакции нуклеофильного присоединения

Реакционная способность карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения определяется пространственными и электронными факторами. Чем больше частичный положительный заряд на атоме углерода, тем активнее карбонильное соединение. Поэтому реакционная способность будет понижаться с увеличением числа заместителей с положительным индуктивным и мезомерным эффектом. Объемные заместители, расположенные у карбонильного атома углерода, будут препятствовать атаке нуклеофилом, следовательно реакционная способность также уменьшается



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Реакции нуклеофильного присоединения



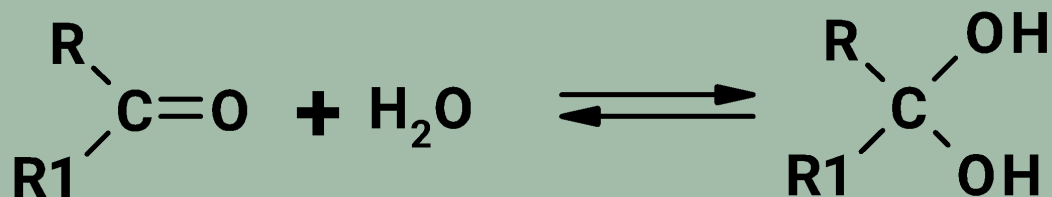
Уменьшение реакционной способности карбонильных соединений в реакциях нуклеофильного присоединения

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

1. Гидратация

Многие карбонильные соединения подвергаются в водном растворе обратимой гидратации



Продуктами гидратации альдегидов и кетонов являются *неустойчивые* геминальные диолы

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

1. Гидратация

Гидратация может протекать в условиях как общего кислотного, так и основного катализа, т.е. скорость лимитирующая стадия включает или протонирование карбонильного соединения (кислотный катализ), или превращение H_2O в более сильный нуклеофил OH^-



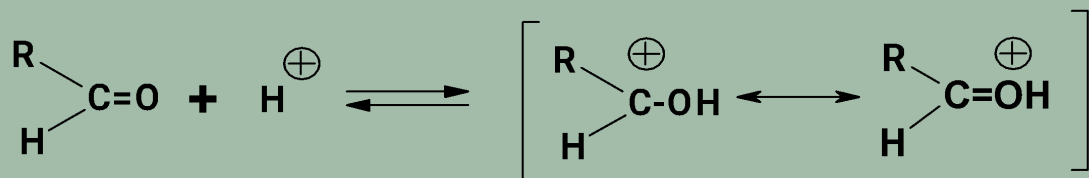
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

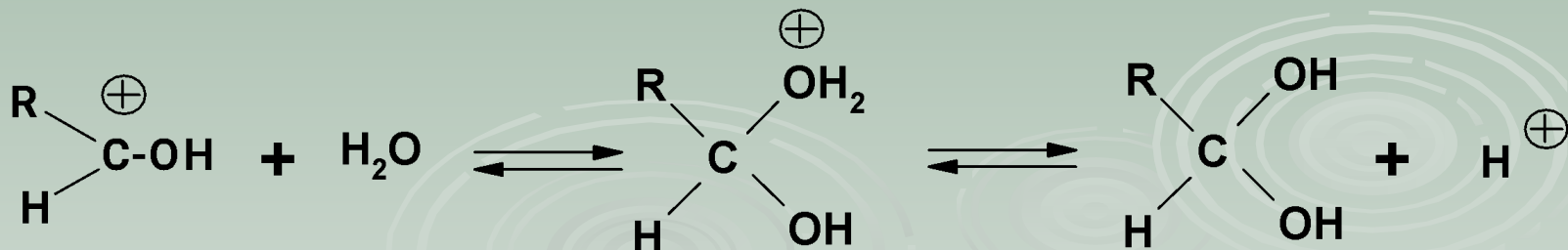
1. Гидратация

Кисотно-катализируемая гидратация

1 стадия – карбонильная группа подвергается быстрому протонированию



2 стадия - образовавшийся карбкатион быстро реагирует с водой с образованием гидрата альдегида



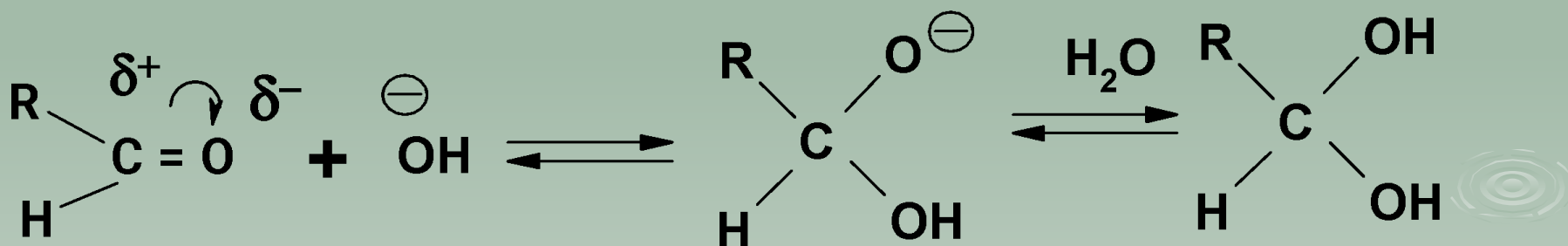
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

1. Гидратация

Гидратация альдегидов в присутствии оснований

Гидроксид-ион значительно более нуклеофилен, чем молекула воды. Поэтому на первой стадии он быстро присоединяется к атому углерода карбонильной группы

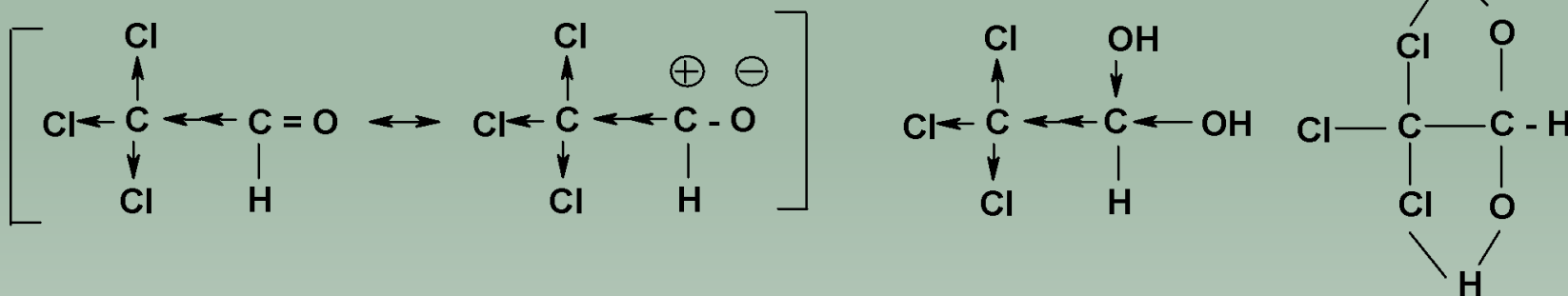


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

1. Гидратация

Электронодонорные заместители ингибируют образование гидрата, тогда как электроноакцепторные заместители активируют его образование. Так, при гидратации трихлорэтаноля (хлоралей) легко образуется кристаллический гидрат, который можно выделить



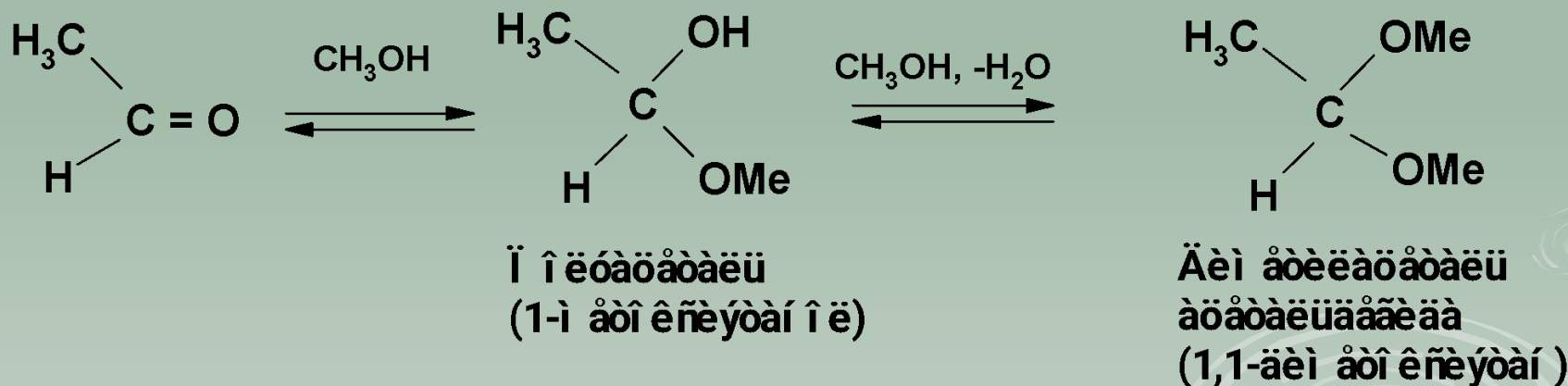
Для превращения гидрата в исходное карбонильное соединение он должен потерять OH^- или H_2O , что затруднительно из-за наличия электроноакцепторных групп. Хлоральгидрат также стабилизирован за счет образования водородных связей

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

2. Реакции со спиртами

Альдегид в безводном спирте, содержащем небольшое количество безводной кислоты, обычно, хлористого водорода, превращается в ацеталь. Присоединение одной молекулы спирта приводит к образованию полуацетала

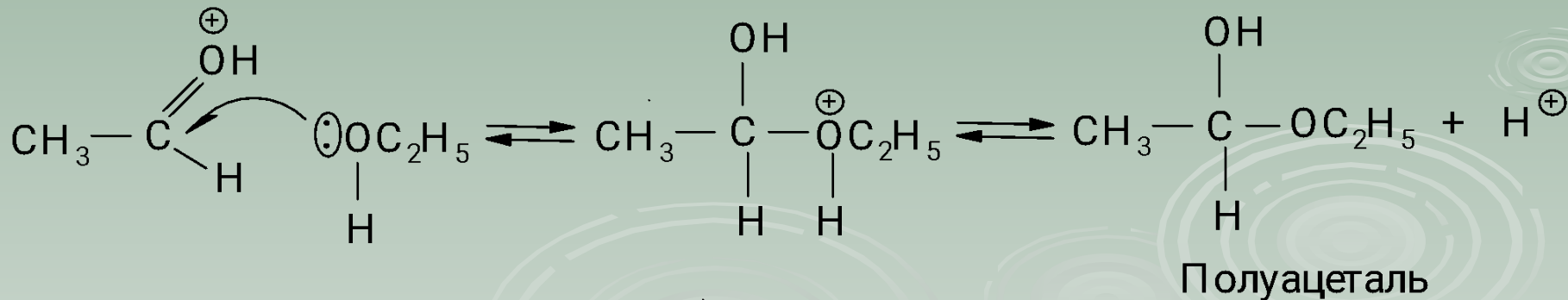
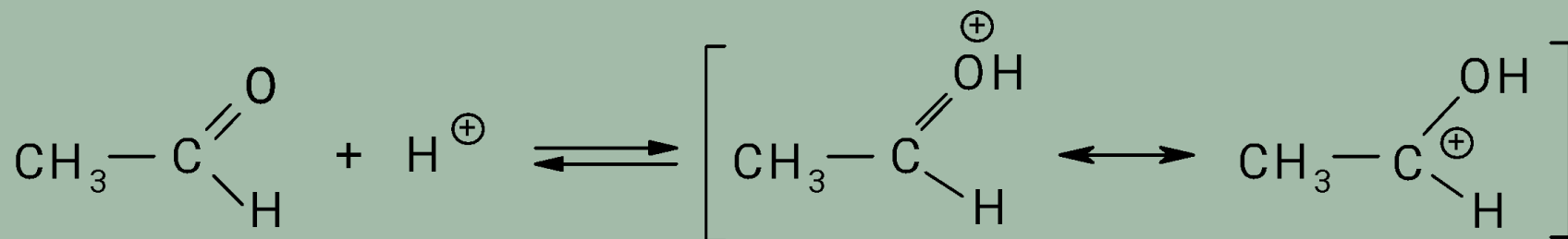


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

2. Реакции со спиртами

Механизм взаимодействия спиртов с карбонильными соединениями с образованием ацеталей следующий

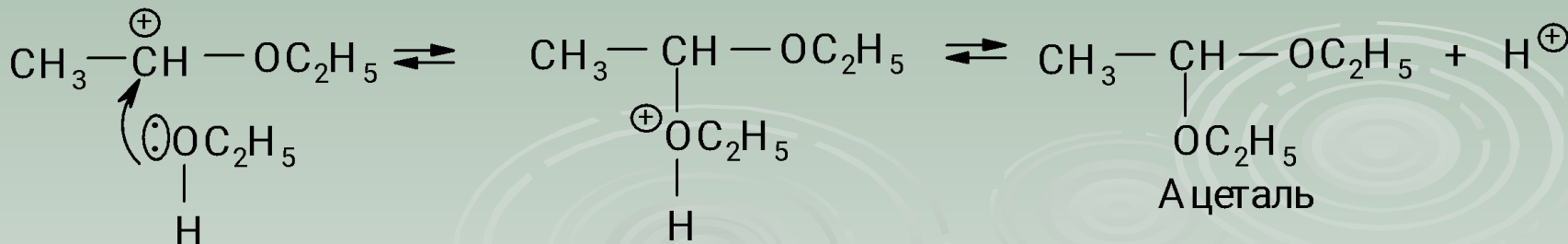
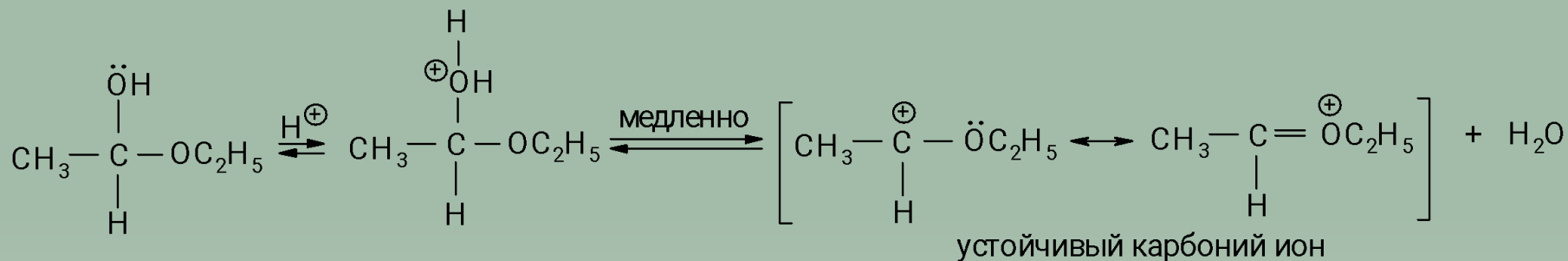


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

2. Реакции со спиртами

Полуацеталь представляет собой спирт и простой эфир одновременно, в присутствии кислот полуацеталь как спирт реагирует со второй молекулой спирта. Образование ацеталей катализируется только кислотами

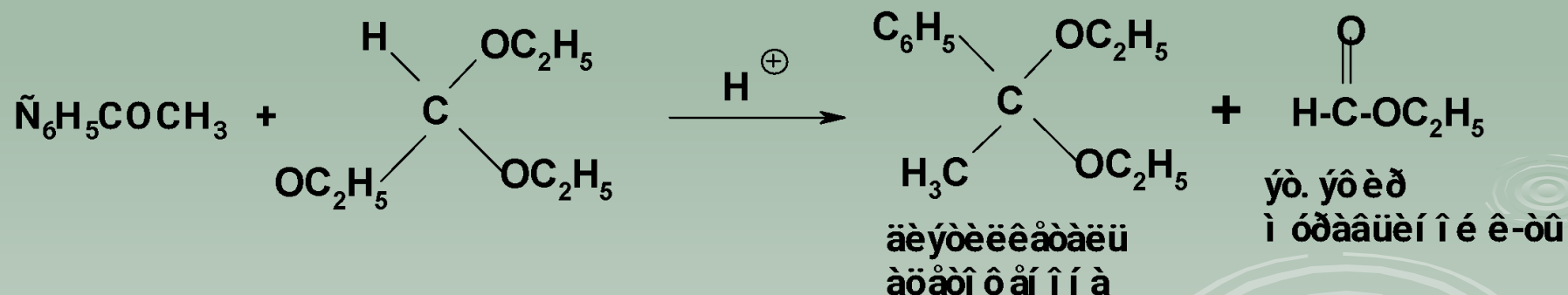


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

2. Реакции со спиртами

Кетали обычно не могут быть получены с удовлетворительным выходом при взаимодействии спиртов и кетонов вследствие невыгодного положения равновесия в этом случае. Хорошие результаты получают при реакции кетонов с этилортоформиатом в присутствии кислот

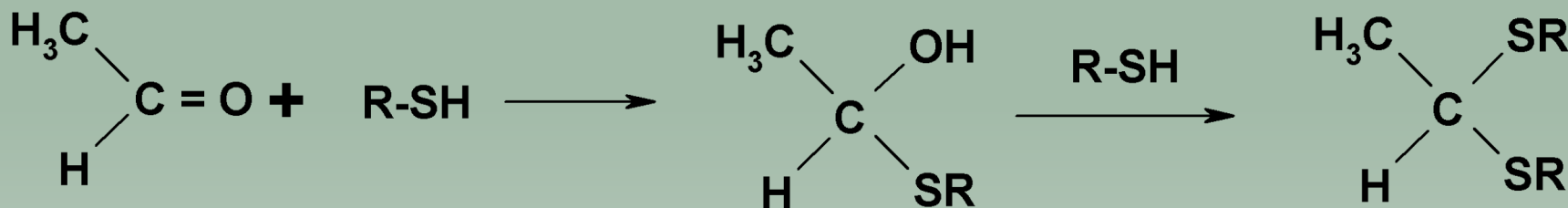


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение S-нуклеофилов

2. Реакции с тиолами

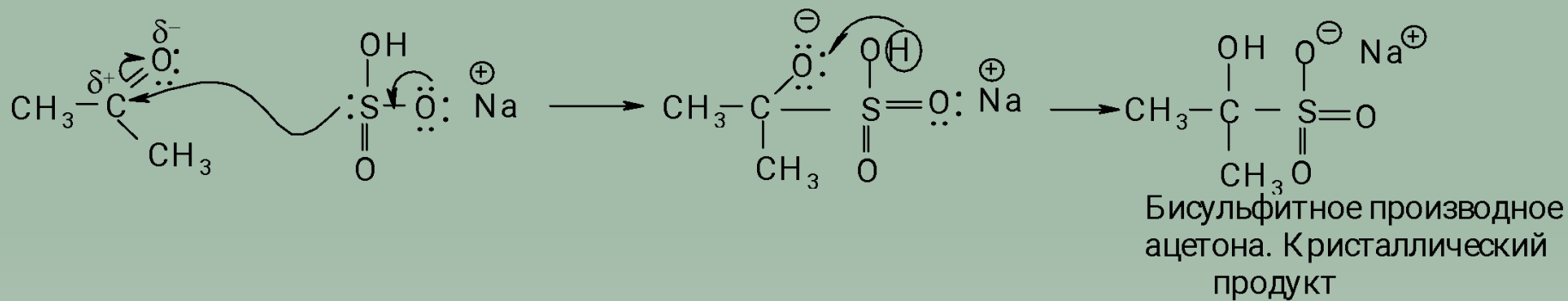
Карбонильные соединения реагируют с тиолами RSH с образованием полутиоацеталей и тиоацеталей гораздо легче, чем со спиртами. Это объясняется большей нуклеофильностью серы по сравнению с кислородом



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение S-нуклеофилов

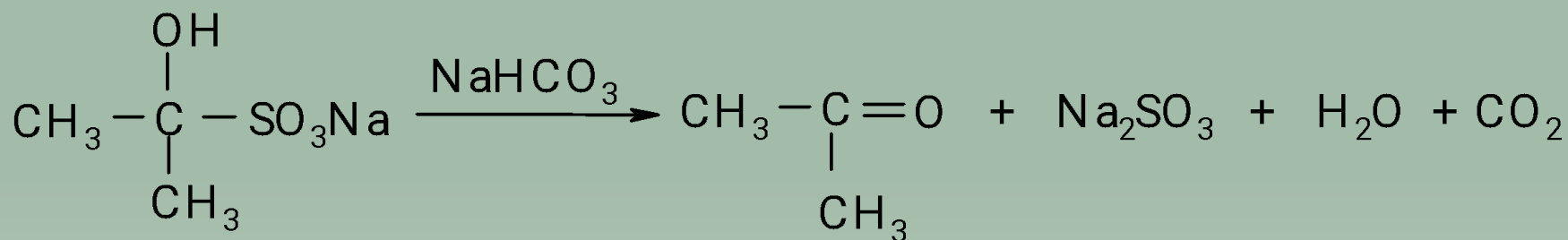
Бисульфит натрия присоединяется к большинству альдегидов и метилкетонов



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение S-нуклеофилов

Эту реакцию используют для очистки карбонильных соединений: полученный кристаллический продукт отделяют от некарбонильных примесей и добавлением кислоты или основания регенерируют карбонильное соединение

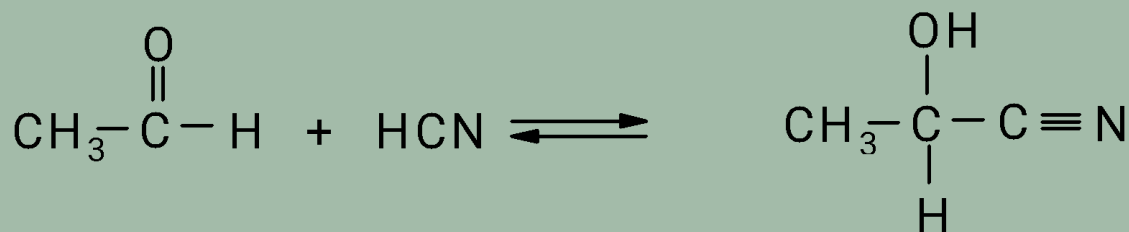


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение С-нуклеофилов

1. Присоединение синильной кислоты

Цианистый водород присоединяется ко многим альдегидам и кетонам, образуя циангидрины



Циангидринацетальдегида,
2-Гидроксипропанонитрил

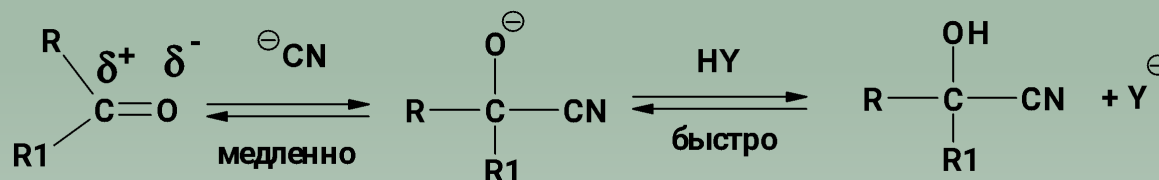
Это первая органическая реакция, для которой был установлен механизм (Лэпворт, 1903 г). Особенностью реакции является необходимость основного катализа. HCN – недостаточно сильный нуклеофил, чтобы атаковать C = O. Для превращения HCN в более сильный нуклеофил –CN реакцию проводят в условиях основного катализа

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение С-нуклеофилов

1. Присоединение цианид-иона

Присоединение —CN обратимо и в отсутствие донора протонов смещается в сторону исходных веществ. В присутствии донора протонов равновесие смещается вправо, так как равновесие, включающее циангидрин, более благоприятно, чем равновесие, включающее промежуточный анион



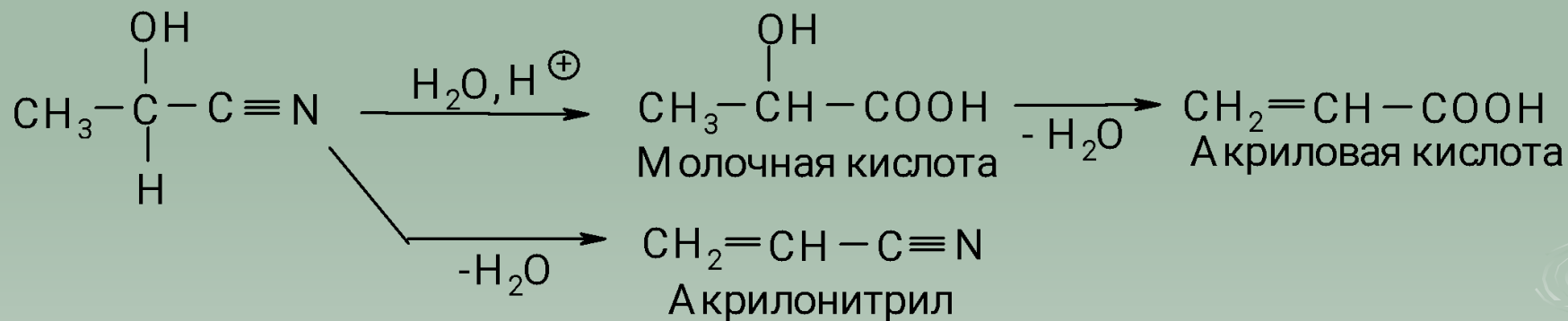
Реакцию проводят, добавляя минеральную кислоту к смеси карбонильного соединения и цианистого натрия для образования цианистого водорода, количество добавляемой кислоты должно быть недостаточно для связывания всех цианид-ионов

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение С-нуклеофилов

1. Присоединение синильной кислоты

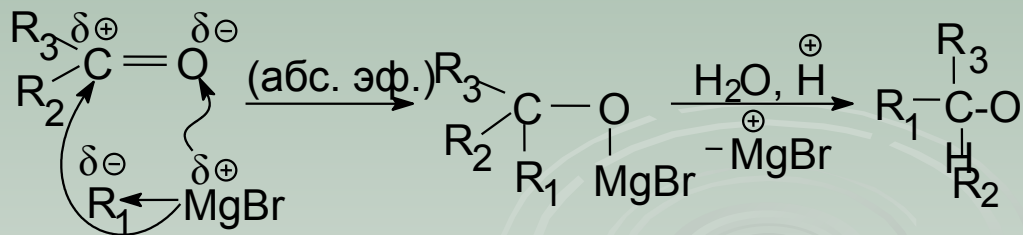
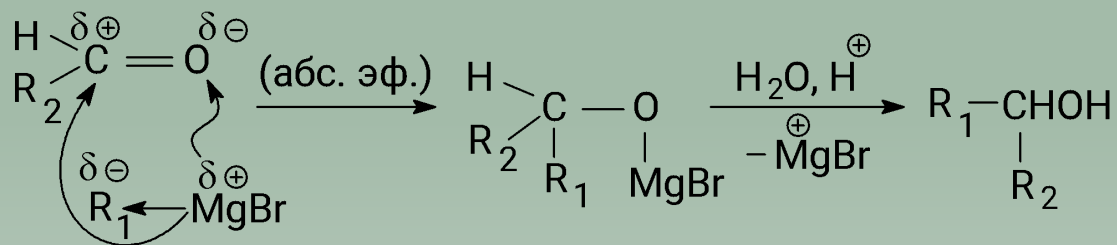
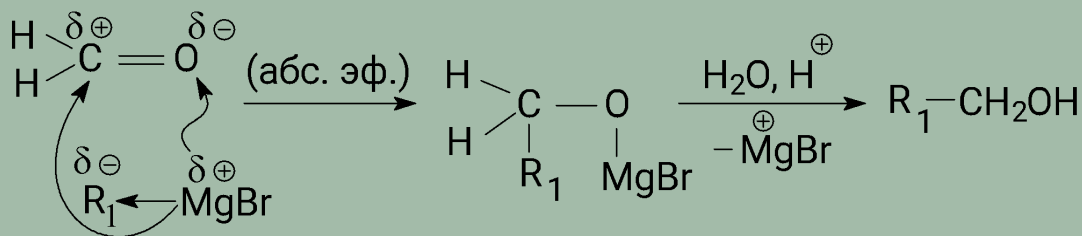
Эти реакции имеют практическое применение для получения α -оксикислот, цианалкенов и непредельных кислот



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение С-нуклеофилов

2. Присоединение реактива Гриньяра

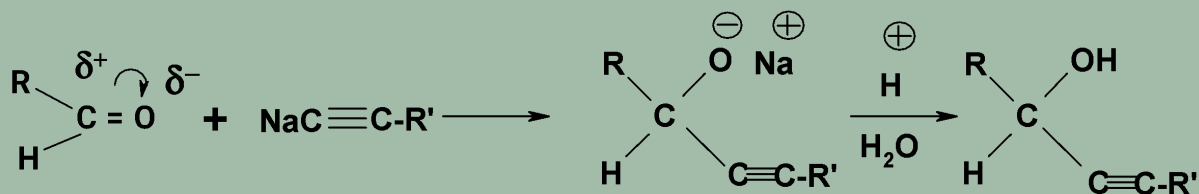


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение С-нуклеофилов

3. Присоединение алкинидов

Алкиниды в жидком аммиаке реагируют с альдегидами и кетонами с образованием алкоксидов, гидролизом которых получают соответствующие ацетиленовые спирты



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение - отщепление

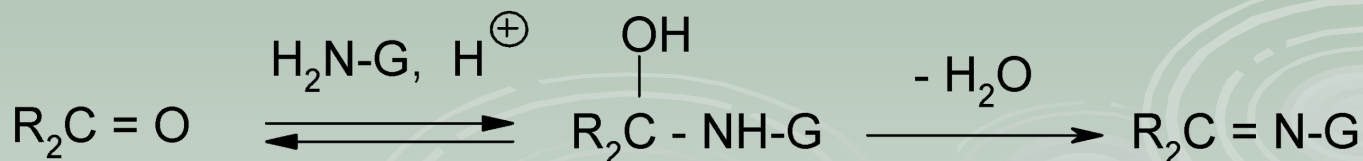
Известен ряд реакций нуклеофильного присоединения к группе $C=O$, в которых присоединяющийся нуклеофил содержит кислый протон, поэтому становится возможным последующее отщепление H_2O , т.е. происходит замещение атома кислорода. Например, с альдегидами и кетонами взаимодействуют соединения, родственные аммиаку $G-NH_2$. В этом случае реакция протекает как нуклеофильное присоединение с последующим отщеплением воды (Ad_N , E)

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение - отщепление

Реакция с N-нуклеофилами представляет собой различные реакции аммиака, первичных и вторичных аминов, гидразина и его производных, гидроксиламина и семикарбазида

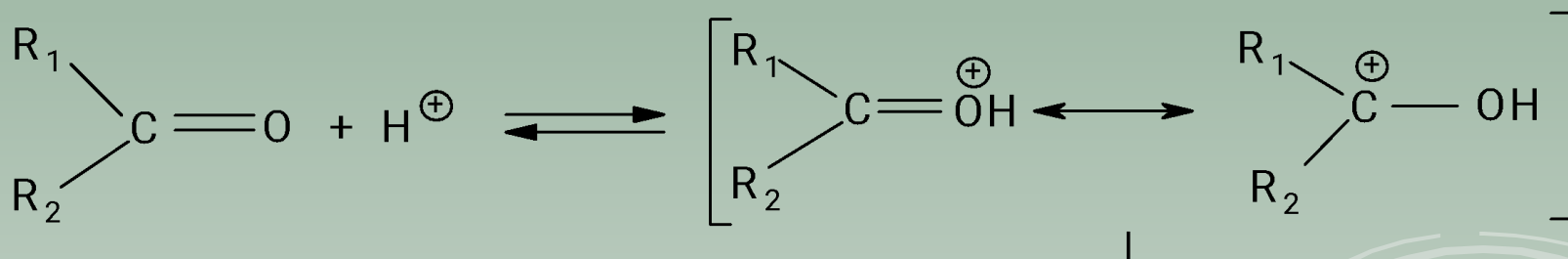
Нуклеофил	$\text{H}_2 \ddot{\text{N}} - \text{G}$	Карбонильное соединение	$\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{G}$
Амин	$\text{H}_2\text{N} - \text{H} \quad (\text{G} = \text{Alk, Ar})$	Азаметин (Имин)	$\text{R} - \text{CH} = \text{NH} \quad (= \text{N-Alk}, = \text{N-Ar})$
Аммиак	$\text{H}_2 \ddot{\text{N}} - \text{H}$	Азид	$\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH}_2$
Первичный амин	$\text{H}_2 \ddot{\text{N}} - \text{HNH}_2$	Фенилгидразон	$\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$
Вторичный амин	$\text{H}_2 \ddot{\text{N}} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$	Семикарбазид	$\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$
Гидроксиламин	$\text{H}_2 \ddot{\text{N}} - \text{OH}$	Семикарбазид	$\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{OH}$



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

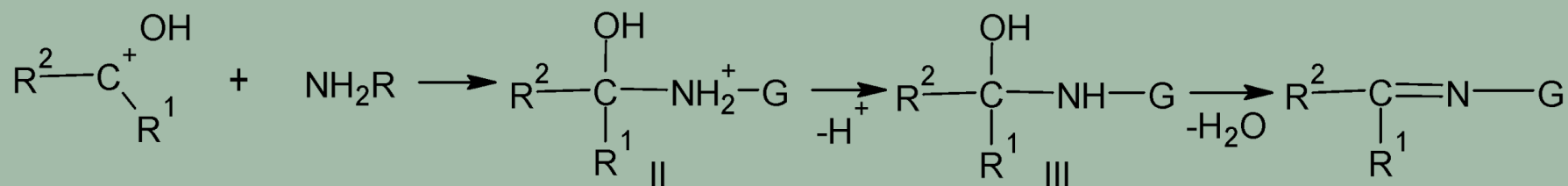
Нуклеофильное присоединение - отщепление

Поскольку нуклеофил слабый – частица, не имеющая заряда, его присоединение катализируется кислотой. Предварительное протонирование карбонильного соединения делает его более реакционноспособным: на карбонильном углероде увеличивается положительный заряд (I)



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение - отщепление

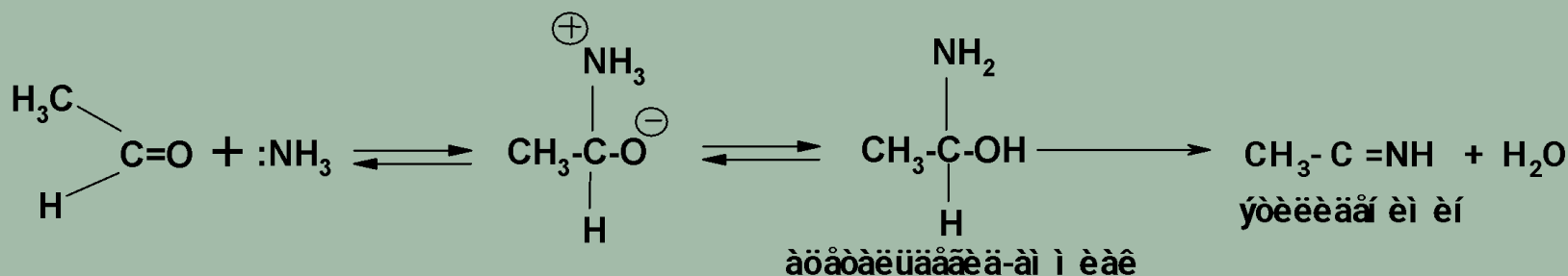


На второй стадии электрофильный атом углерода, несущий положительный заряд, подвергается нуклеофильной атаке НЭП атома азота. Далее образующийся ион II отщепляет протон, образуя нейтральную молекулу – нестабильный гем-аминоспирт III, который отщепляет молекулу воды. Наличие стадий присоединения и отщепления воды определило название приведенного механизма – присоединение-отщепление.

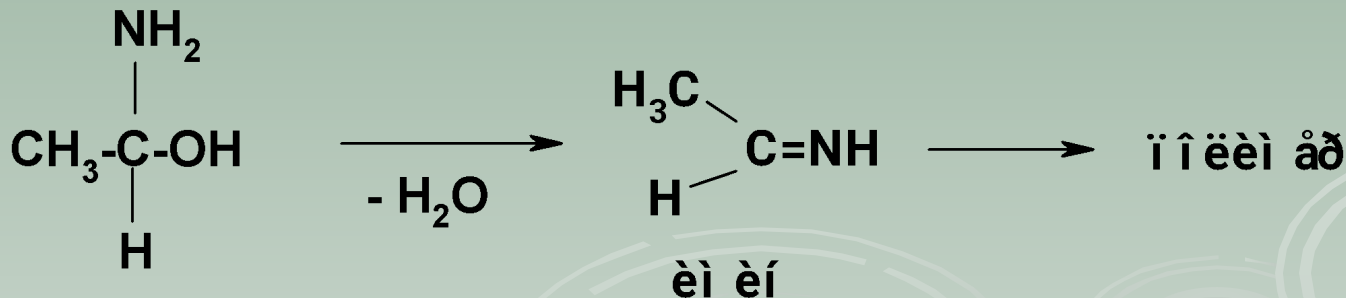
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение аммиака

Аммиак энергично присоединяется ко многим альдегидам и не требует кислого катализатора. Эти реакции приводят к иминам



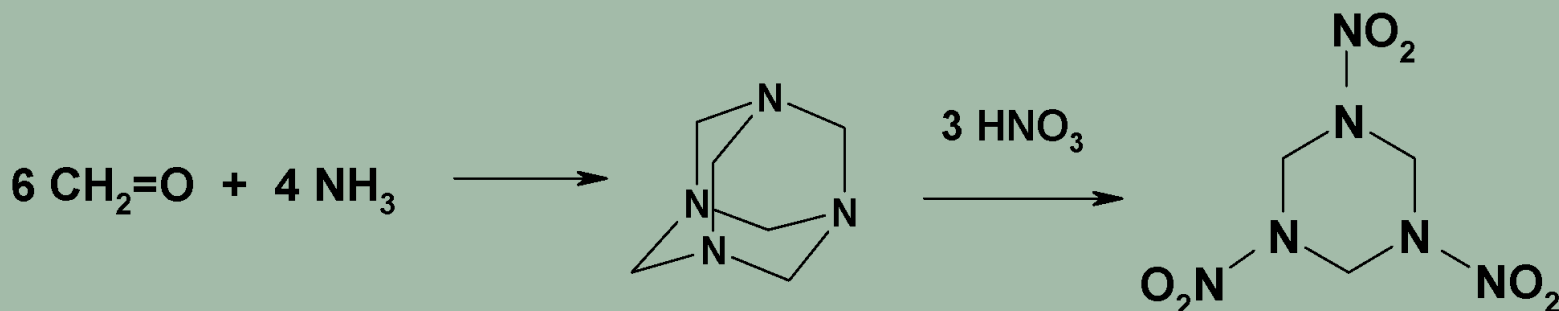
Азометины (имины) обычно малоустойчивы и легко подвергаются реакциям дегидратации и полимеризации



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение аммиака

Метиленимин $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ (метанимин) существует только в разбавленных растворах. Он легко превращается в уротропин



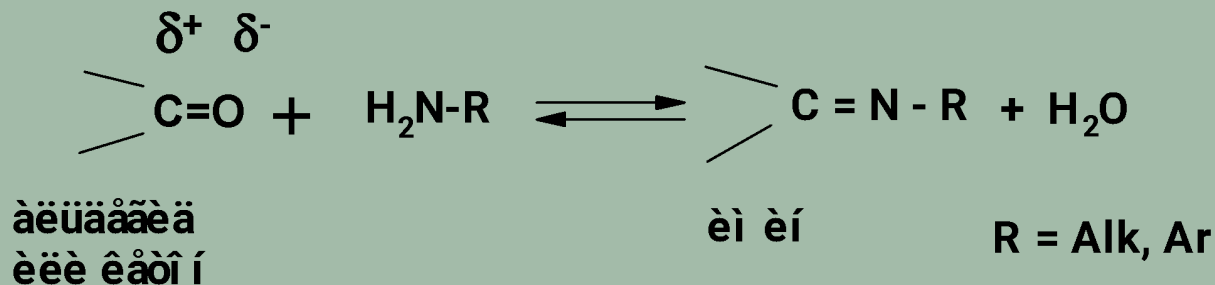
Впервые получен русским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году

Антисептический препарат (кальцекс), добавка-консервант (код E239), часто применяется в сыроделии, а также для консервации икры, «Сухое горючее», в аналитической химии, в производстве взрывчатых веществ (гексоген), в качестве ингибитора коррозии

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение первичных аминов

Реакции альдегидов и кетонов с первичными аминами ведет к получению N-замещенных иминов, которые являются более стабильными соединениями, нежели производные аммиака

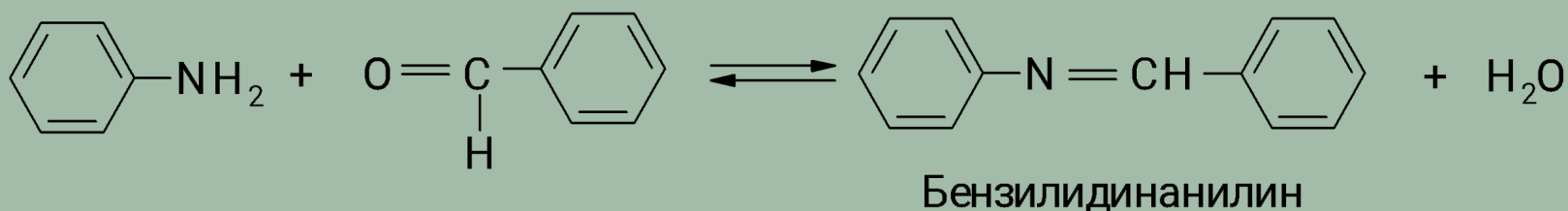


Кетоны реагируют медленнее, чем альдегиды, для смещения равновесия отгоняют воду

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение первичных аминов

Первичные ароматические амины взаимодействуют с ароматическими альдегидами с образованием *оснований Шиффа*

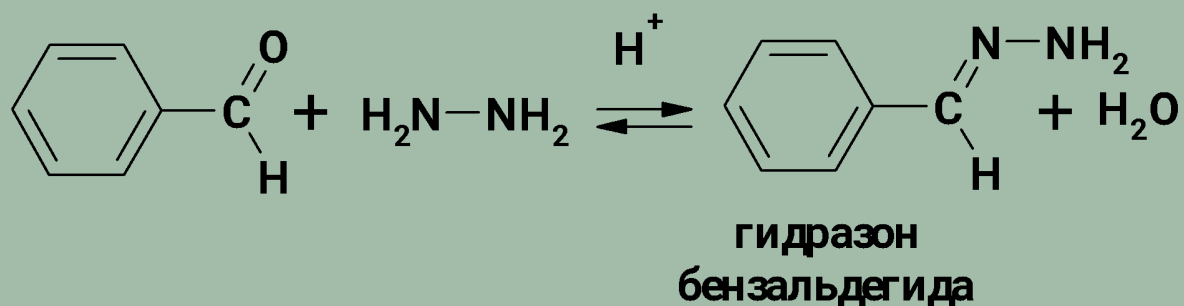


Эти реакции не требуют катализатора.

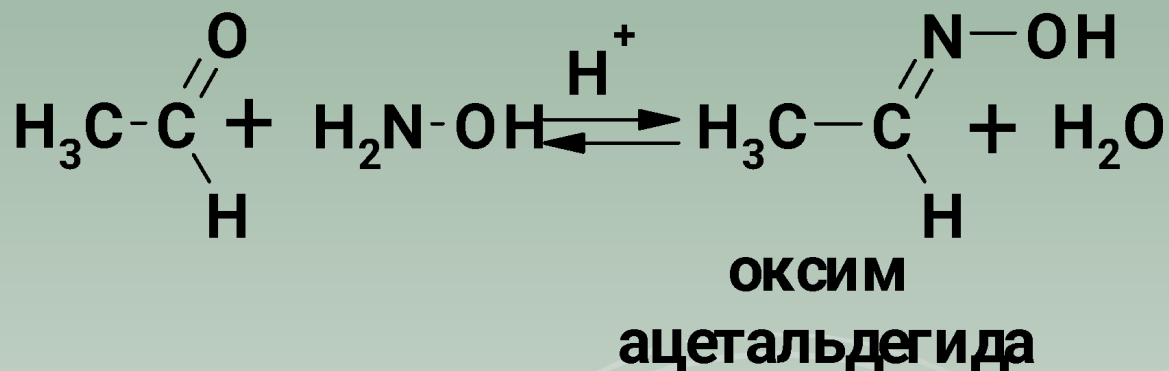
Шиффовы основания, образовавшиеся при взаимодействии первичных ароматических аминов с алифатическими альдегидами, неустойчивы и легко полимеризуются

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение гидразина

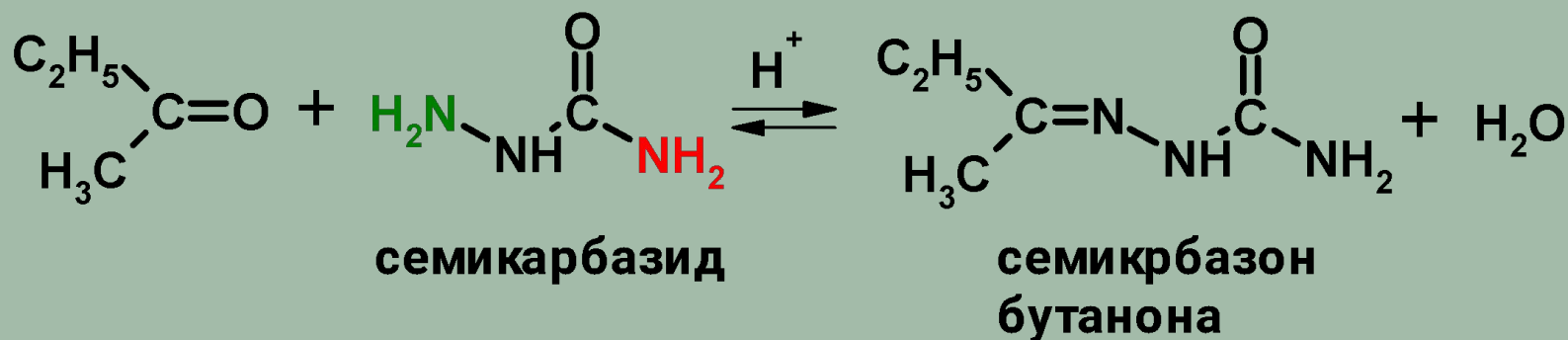


Присоединение гидроксилamina



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

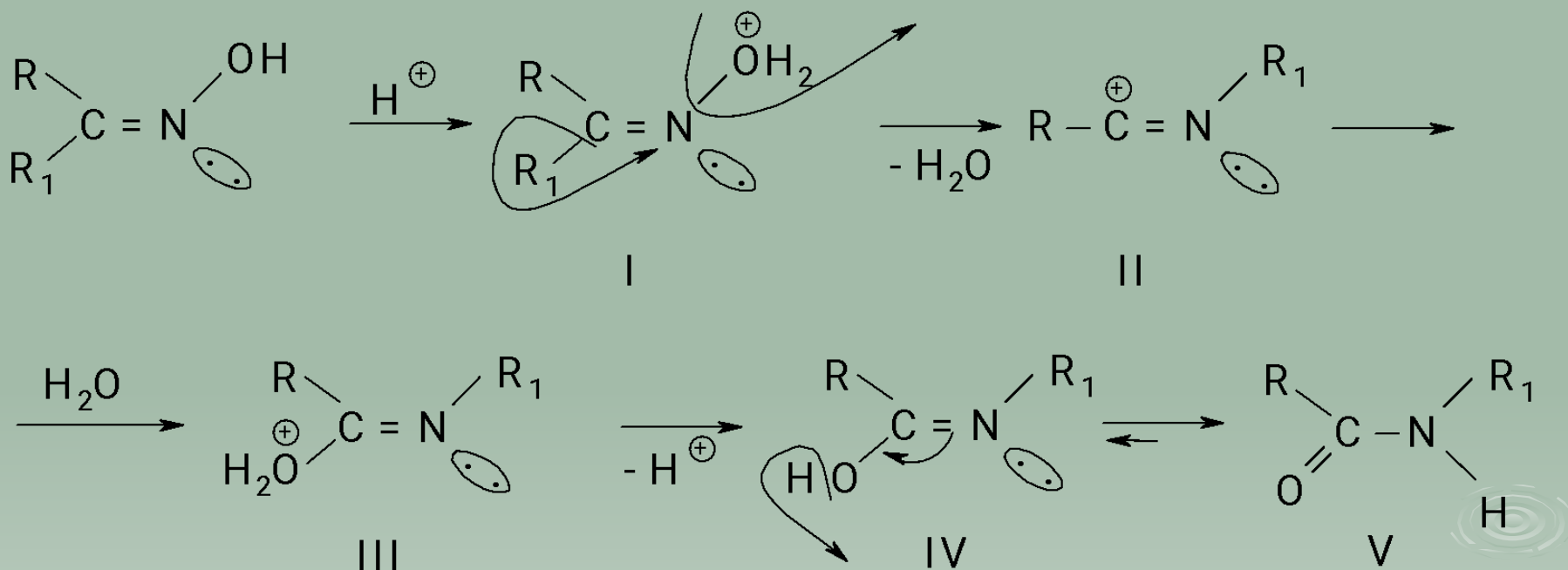
Присоединение семикарбазида



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перегруппировка Бекмана

Оксимы при действии на них кислот превращаются в замещенные амиды кислот (*перегруппировка Бекмана*)

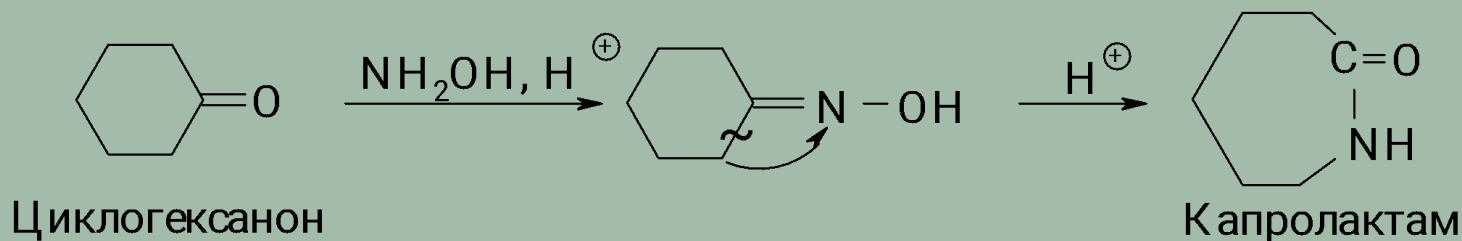


Сначала происходит протонирование оксима (I) и отщепление воды. Синхронно с отщеплением воды к атому азота из анти-положения мигрирует радикал R_1 . Карбокатион (II) захватывает молекулу воды с образованием оксоний-иона (III). Промежуточное соединение с гидроксилом у углерода при двойной связи (IV) перегруппировывается в амид (V).

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перегруппировка Бекмана

Бекмановская перегруппировка имеет промышленное значение при получении капролактама, используемого для получения высокомолекулярного поликапроамида – капрона (найлон-6)

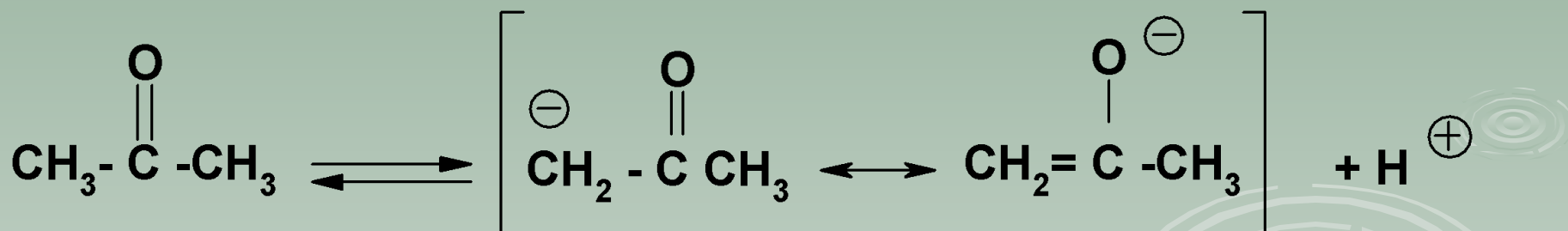


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Реакции енольных форм альдегидов и кетонов

СН-Кислотность и кетоенольная таутомерия

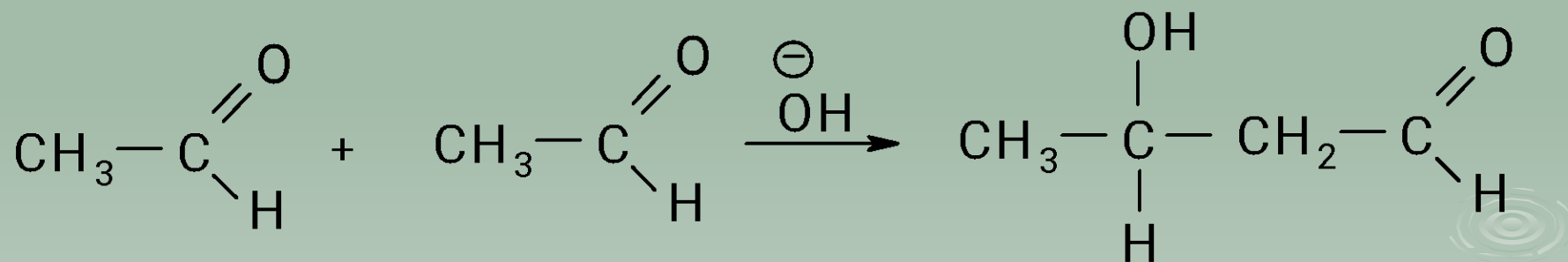
Под влиянием карбонильной группы атомы водорода, находящиеся в α -положении к карбонильной группе, приобретают кислый характер, т.е. проявляют СН-кислотность. Этот эффект относится только к α -С – Н –связям. Это можно объяснить в терминах резонансной стабилизации карбаниона, образующегося при отщеплении протона у α -углеродного атома



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение, нуклеофил – карбанион. Альдольная конденсация

Альдольная конденсация - это реакция, в которой карбонильное соединение является одновременно и субстратом, подвергающимся атаке нуклеофилом по карбонильной группе - группе, и источником карбанионов – нуклеофилов

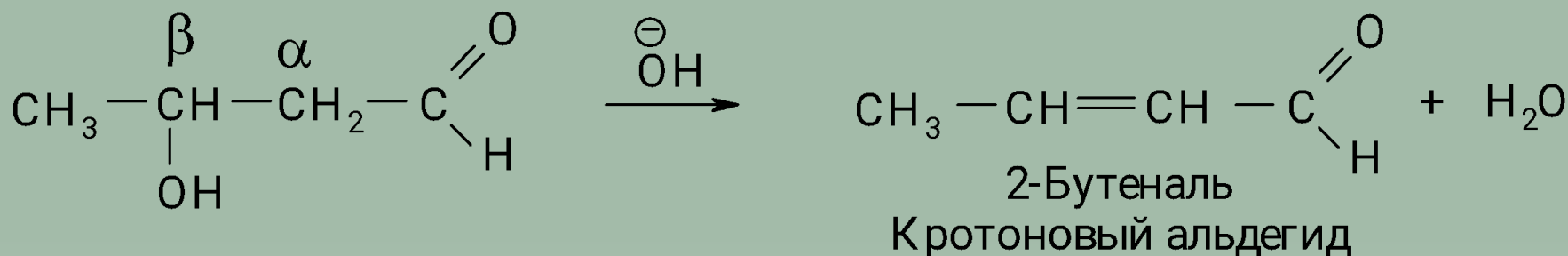


Альдо́ль
3-Гидроксибу́таналь

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кротоновая конденсация

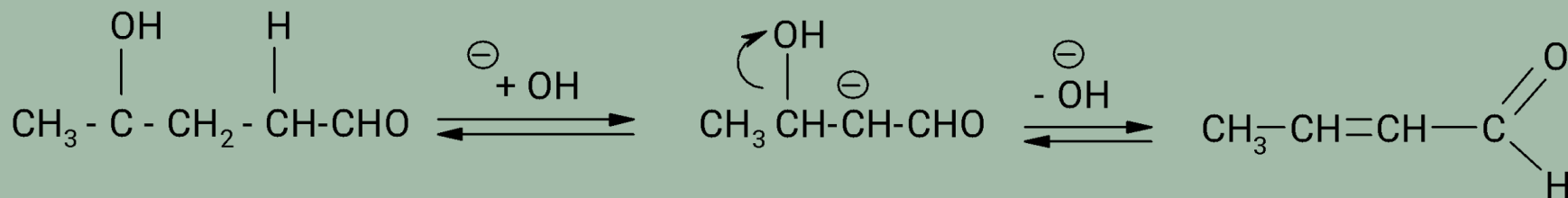
При нагревании реакционной смеси альдолъ дегидратируется в ненасыщенный альдегид



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кротоновая конденсация

Протекание реакции дегидратации можно объяснить тем, что альдоль содержит α -H-атомы, которые могут легко отщепляться основанием с образованием карбаниона, имеющего достаточно хорошо уходящую группу –OH у соседнего (β) атома углерода

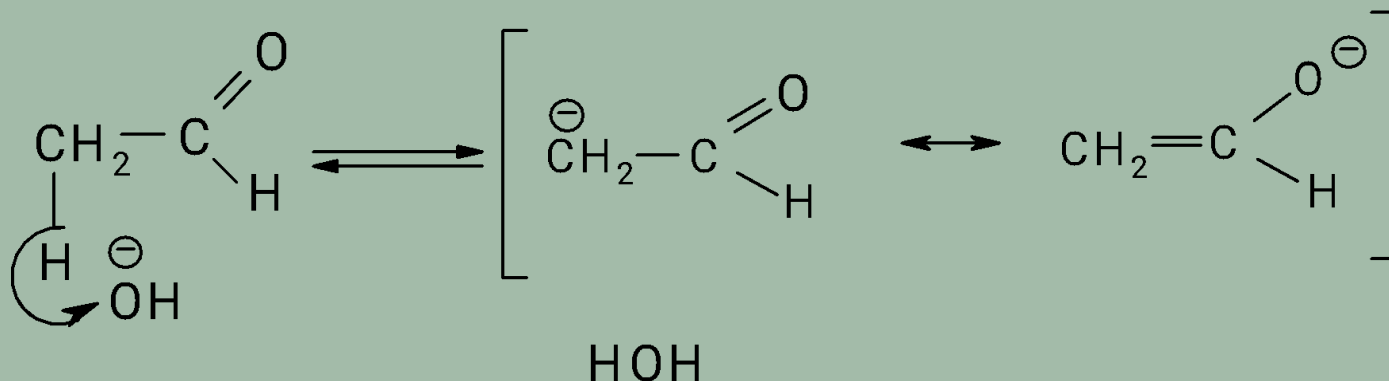


Легкость протекания и направление реакции дегидратации также обусловлены устойчивостью образующегося алкена: двойная углерод–углеродная связь сопряжена с двойной углерод-кислородной связью карбонила. В тех случаях, когда в образующихся алкенах в систему сопряжения включено ароматическое кольцо, альдоль выделить не удастся

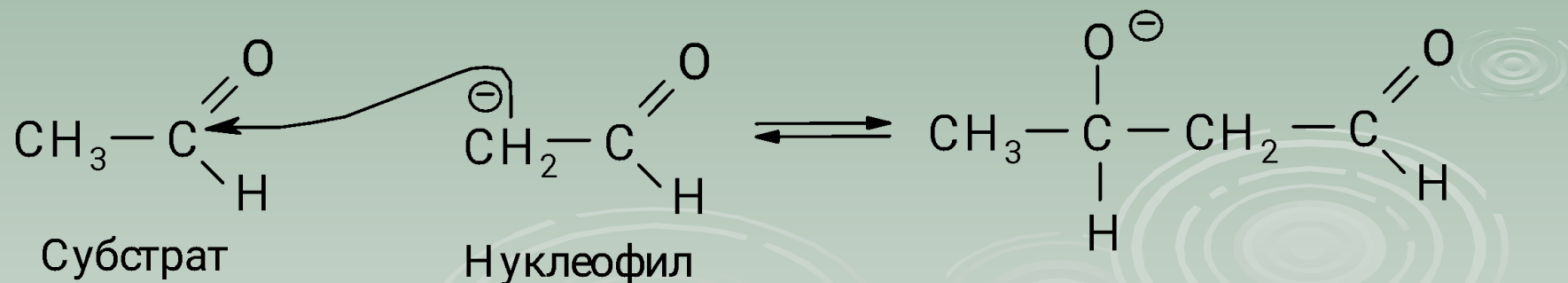
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Альдольная конденсация

1 стадия – образование карбаниона – нуклеофила



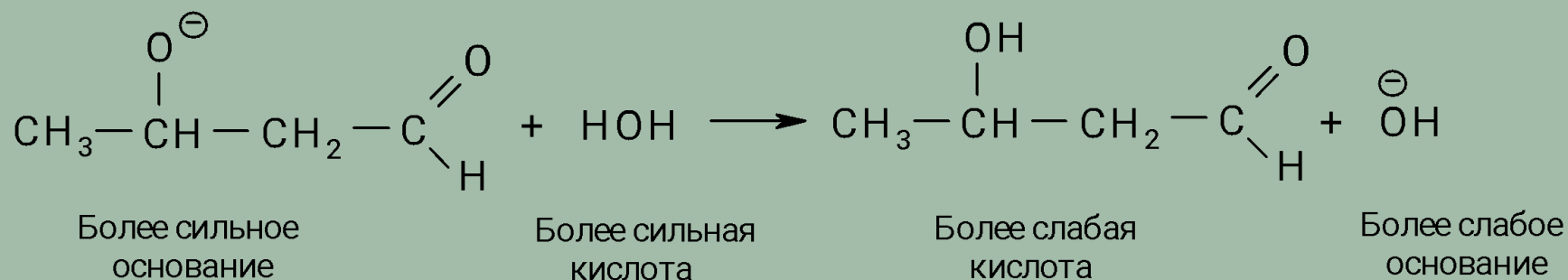
2 стадия – нуклеофильное присоединение



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Альдольная конденсация

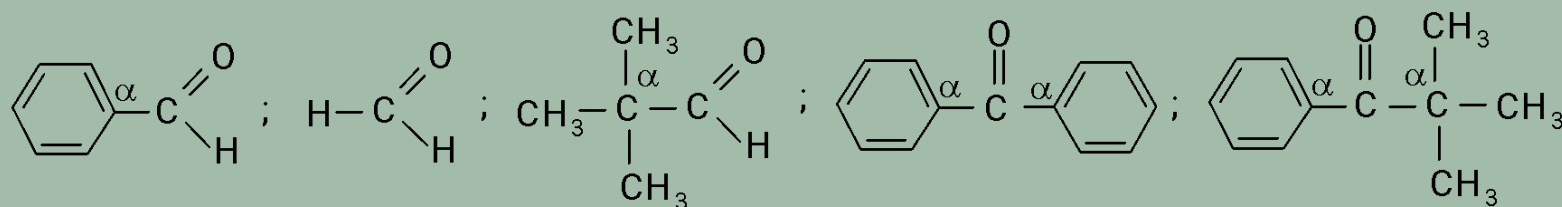
3 стадия – стабилизация алколят-иона за счет отрыва протона от воды



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Альдольная конденсация

Если карбонильное соединение не содержит α -водородного атома, то простой альдольной конденсации не происходит



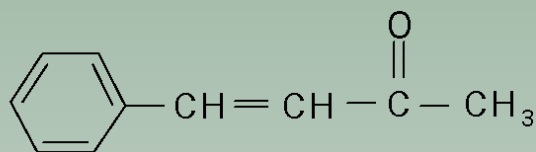
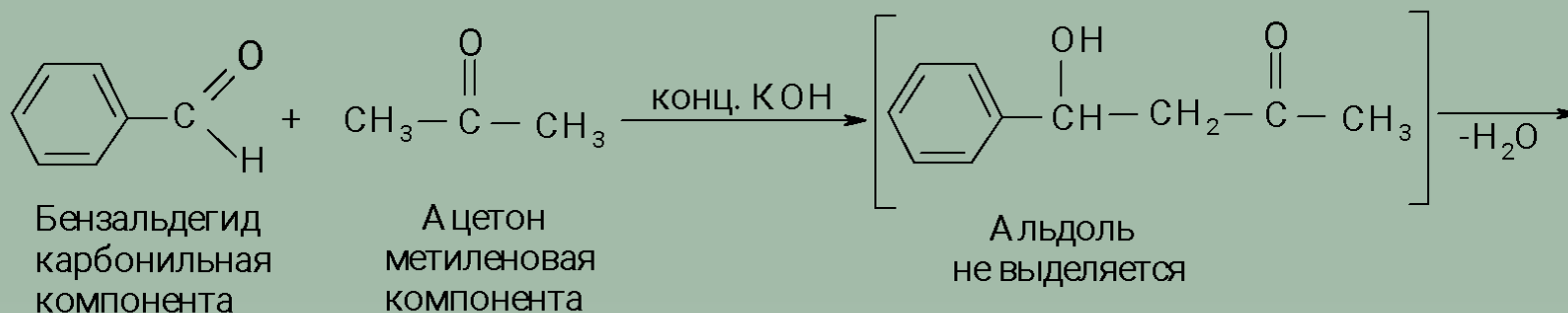
↓ NaOH (разб.)

Альдольной конденсации не происходит,
отсутствуют водородные атомы у α -углерода

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перекрестная альдольная конденсация

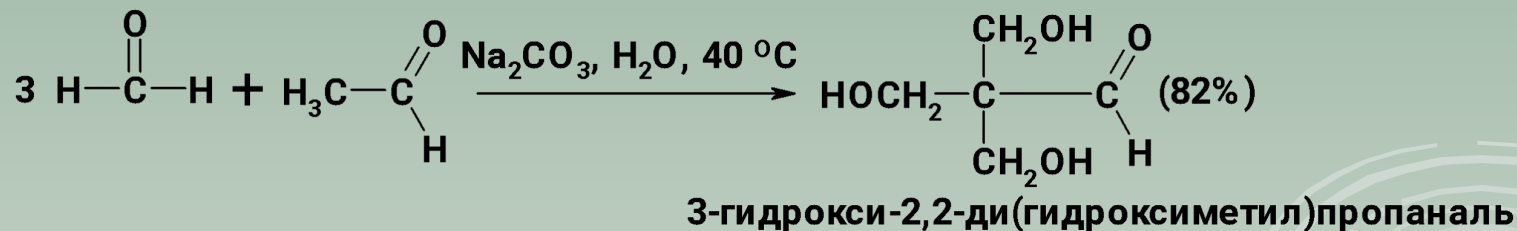
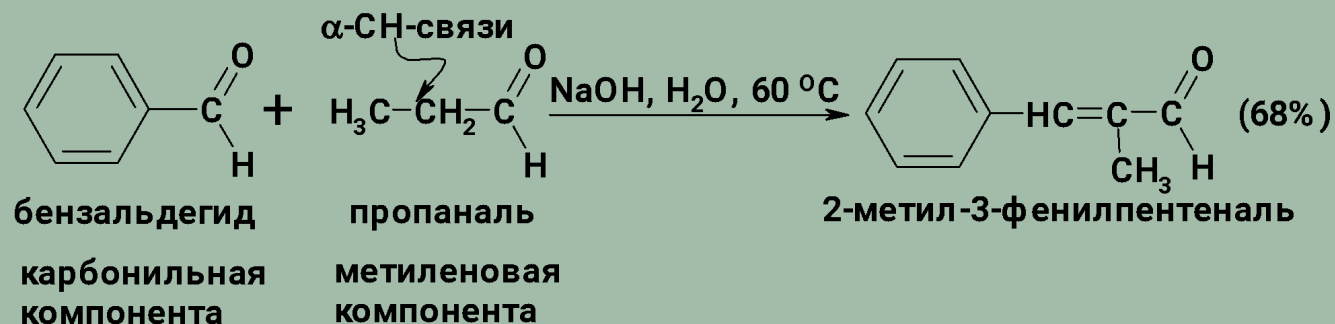
Это альдольная конденсация двух различных карбонильных соединений, одно из которых не содержит α -водородного атома



4-Фенил-3-бутен-2-он

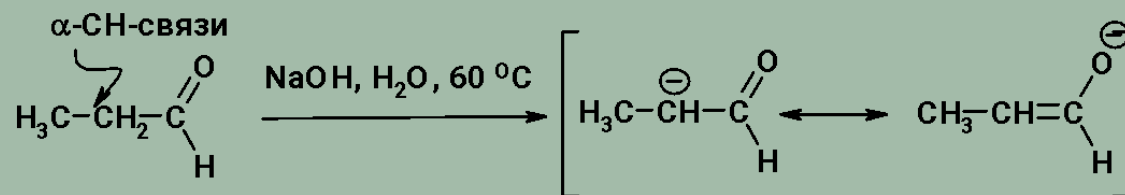
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перекрестная альдольная конденсация



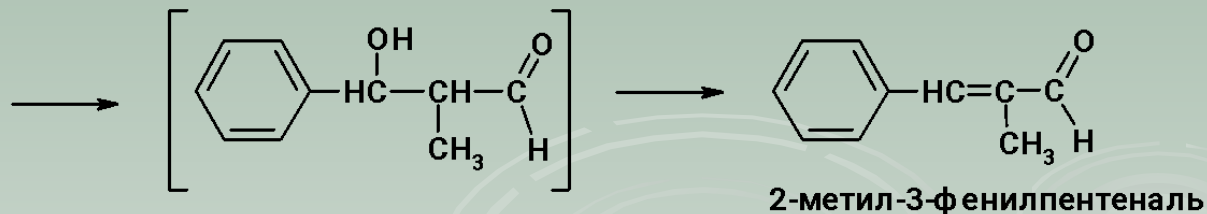
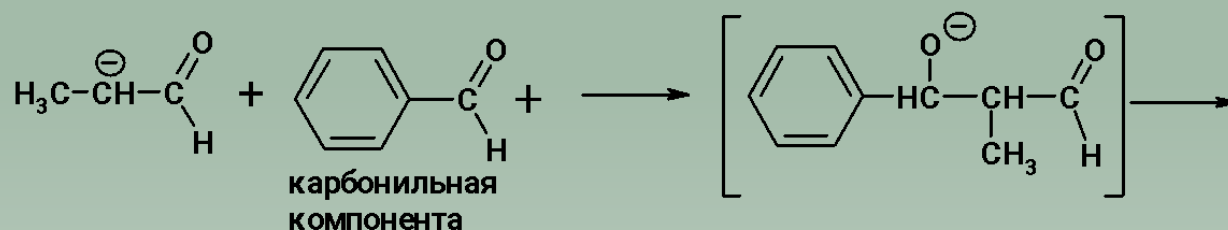
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Перекрестная альдольная конденсация



пропаналь

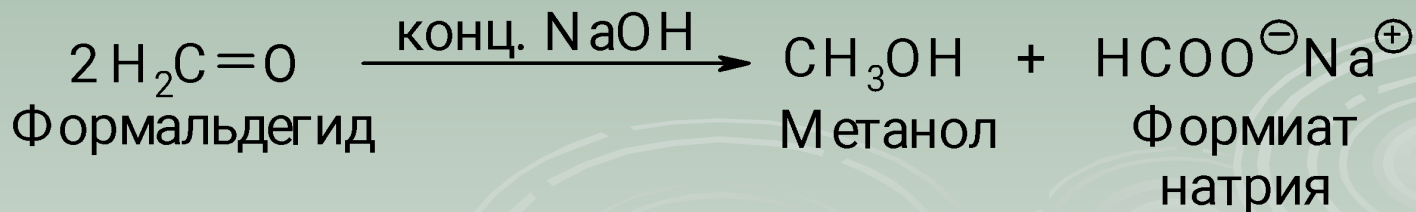
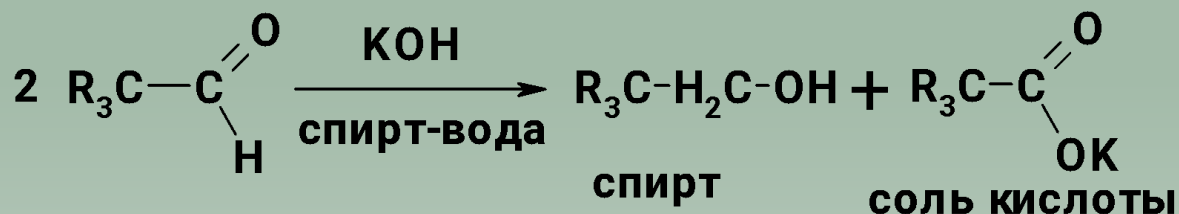
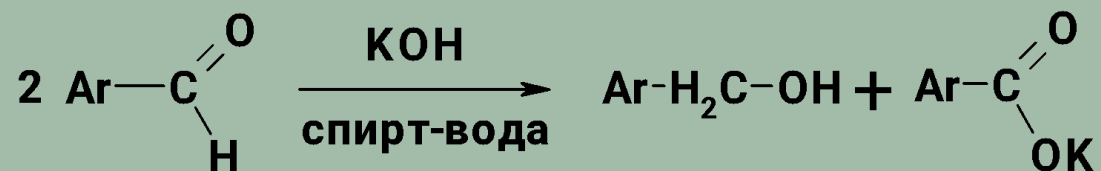
метиленовая
компонента



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Реакция Канниццаро

Альдегиды, в которых отсутствуют α -водородные атомы, вступают в реакцию окисления-восстановления в присутствии сильного основания



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение

Несмотря на кажущееся отличие этого превращения от рассмотренных ранее, реакция Канницзаро представляет собой ряд последовательных стадий нуклеофильного присоединения



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нуклеофильное присоединение

1 стадия – нуклеофильное присоединение иона OH^- с образованием промежуточного соединения (I);

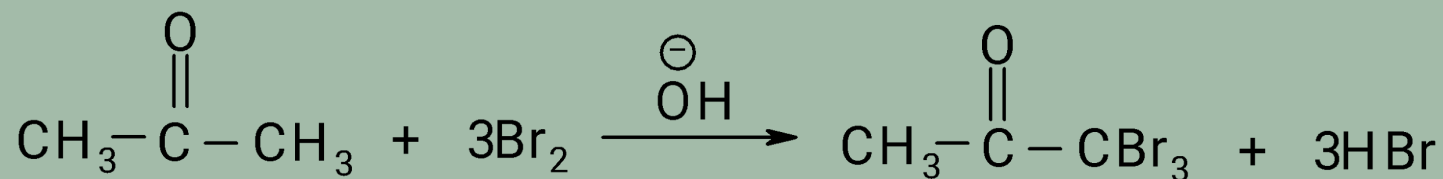
2 стадия – превращение иона (I) в молекулу кислоты путем отщепления от него гидрид-иона H^- , который является нуклеофилом в реакции присоединения ко второй молекуле альдегида (II), анион (I) превращается в муравьиную кислоту (III);

3 стадия – перенос протона от более слабого основания формиат-иона к более сильному метилат-иону (IV)

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Галогенирование кетонов

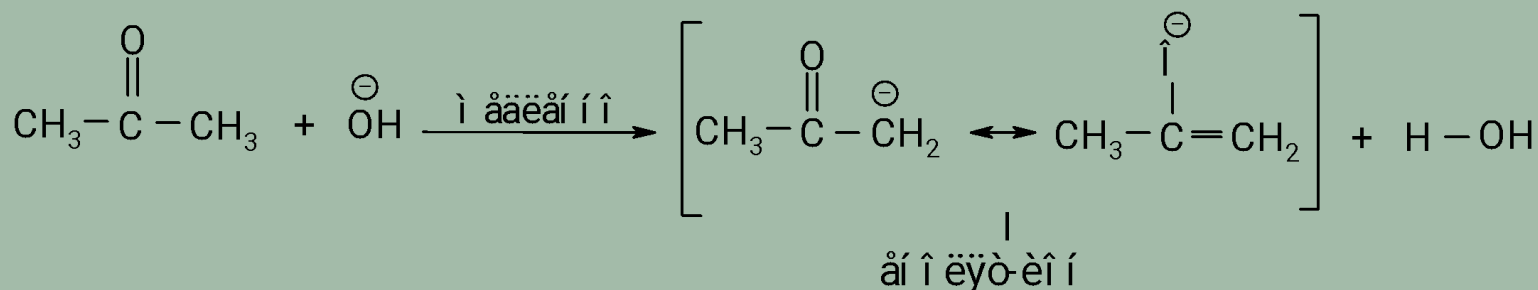
Галогенирование кетонов происходит путем замещения исключительно α -водородного атома



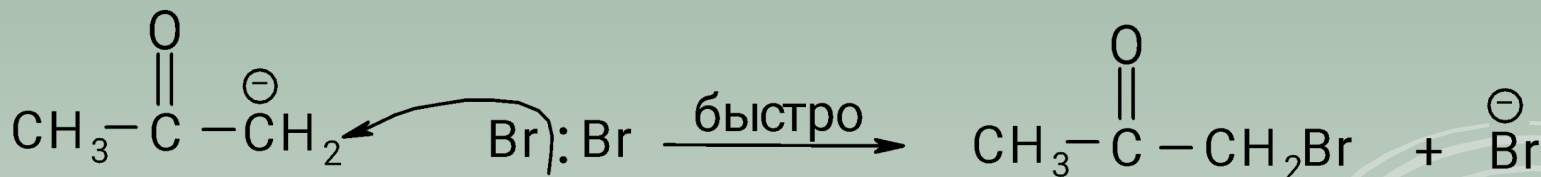
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Галогенирование кетонов

1 стадия – медленная: основание отрывает протон от ацетона, образуя карбанион (I)

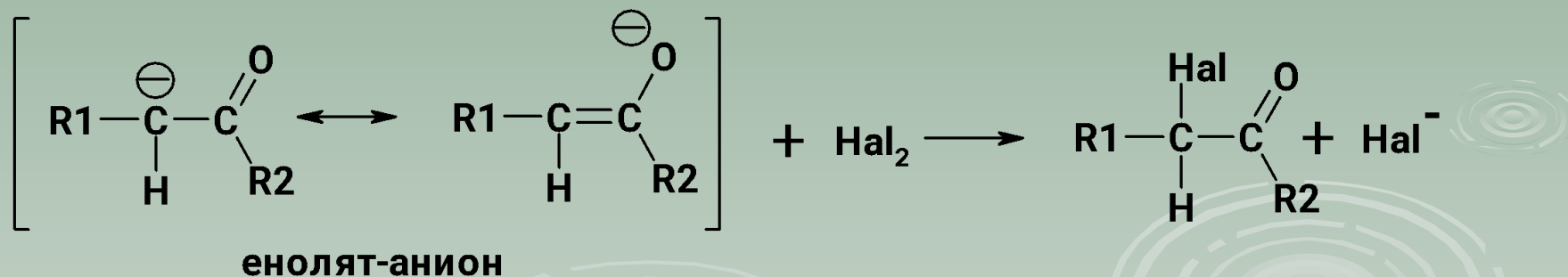
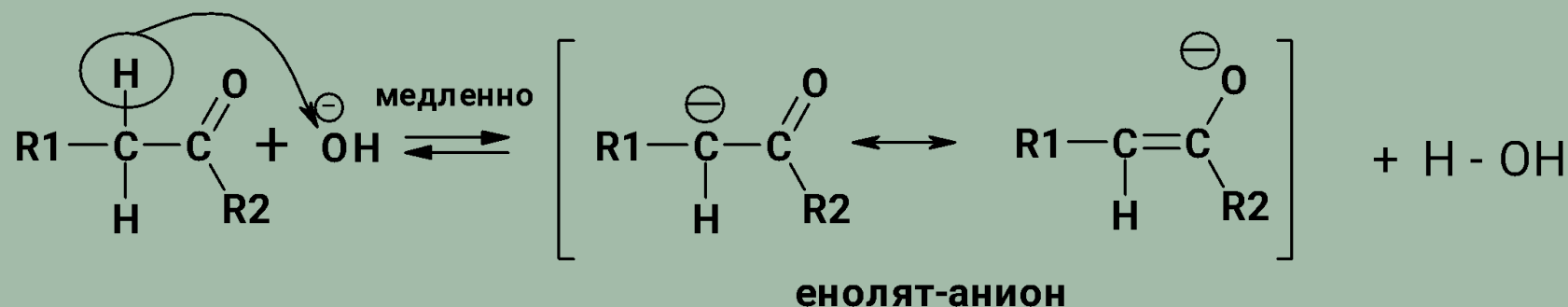


2 стадия – быстрая: анион (I) взаимодействует с молекулой брома, поляризованной под влиянием отрицательного заряда карбаниона



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Галогенирование кетонов

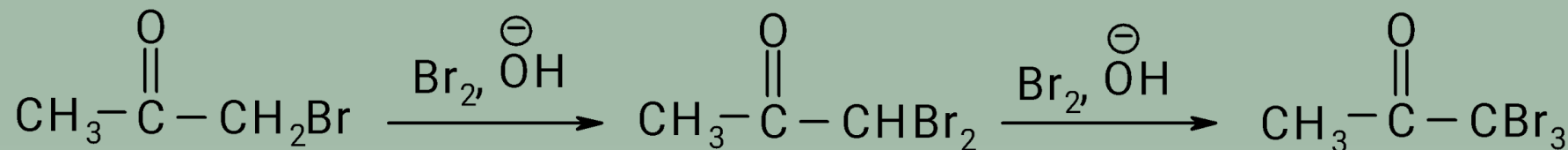


КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Галогенирование кетонов

Скорость реакции зависит от концентрации ацетона и основания, но не зависит от концентрации брома; скорость галогенирования не зависит также от природы галогена, будь то хлор, бром или иод.

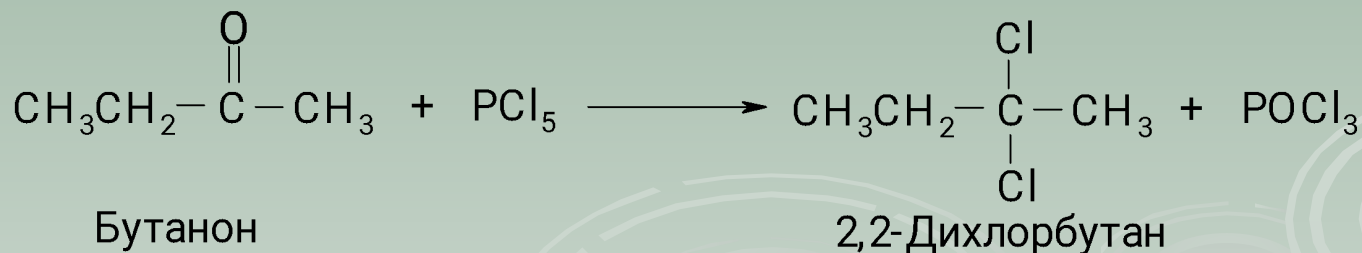
Последующее замещение атомов водорода протекает быстрее



Взаимодействие альдегидов и кетонов с пентахлоридом фосфора

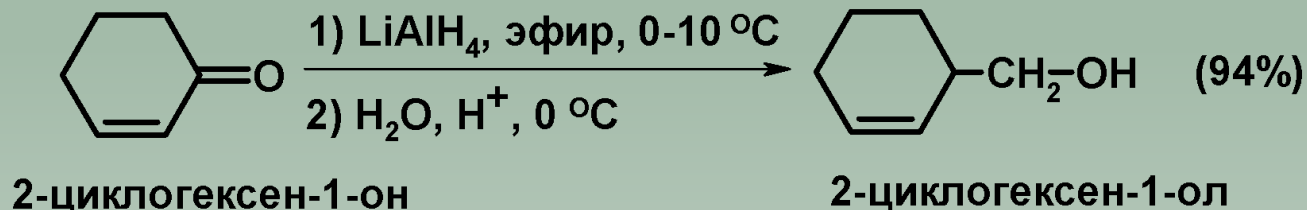
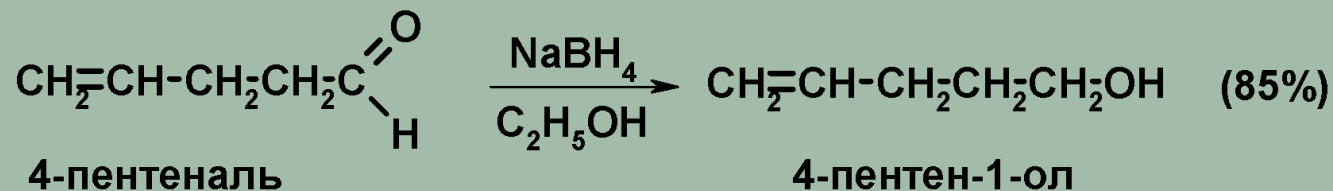
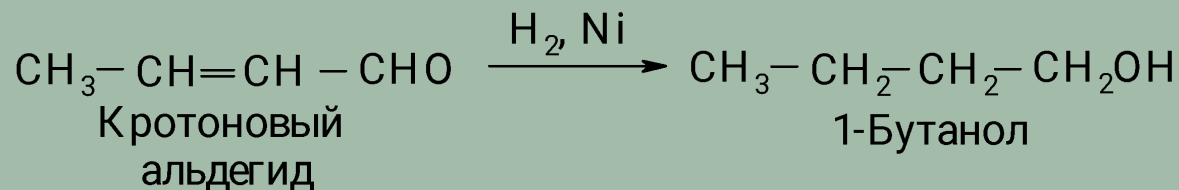
$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}} + \text{PCl}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{Cl}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\text{Cl} + \text{POCl}_3$$

Пропионовый альдегид1,1-Дихлорпропан



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

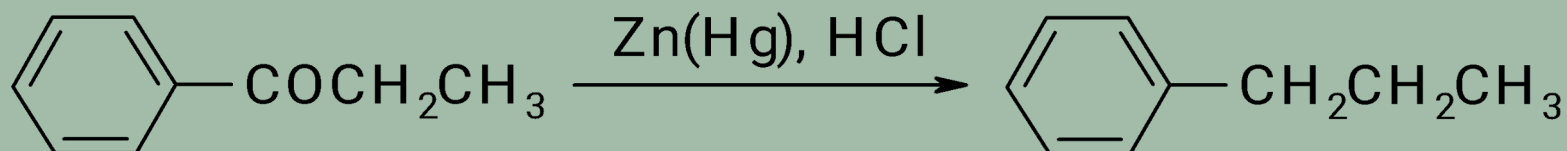
Восстановление



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Восстановление

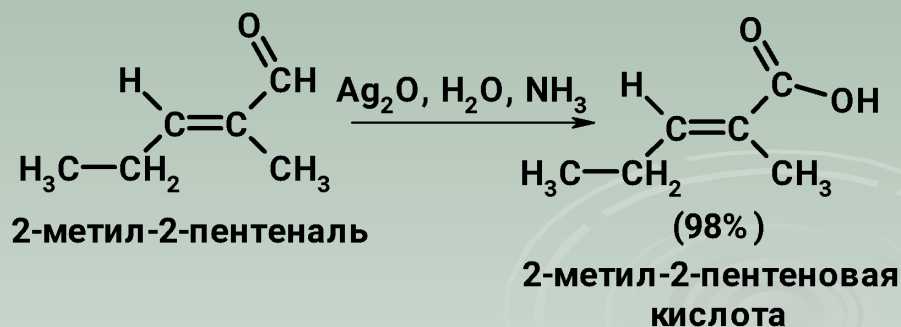
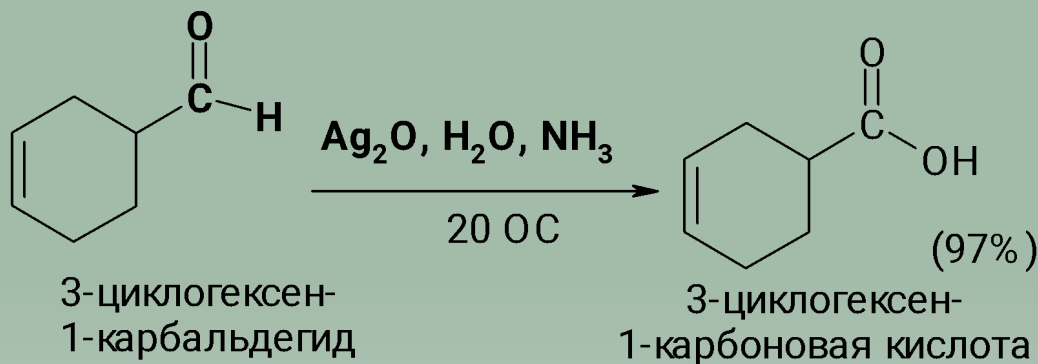
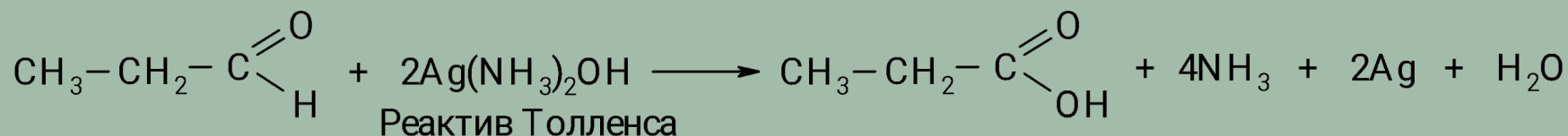
Восстановление по Клеменсону



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Окисление

Альдегиды легко окисляются даже при действии таких слабых окислителей, как ион серебра

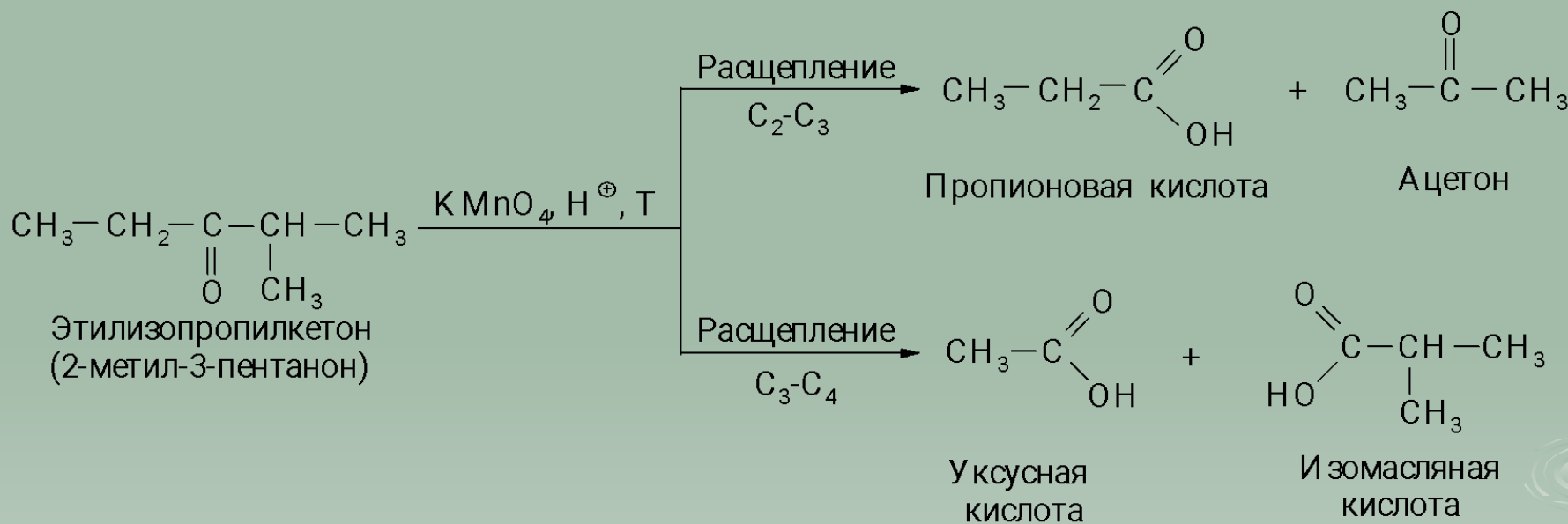


Реакция «серебряного зеркала».

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Окисление

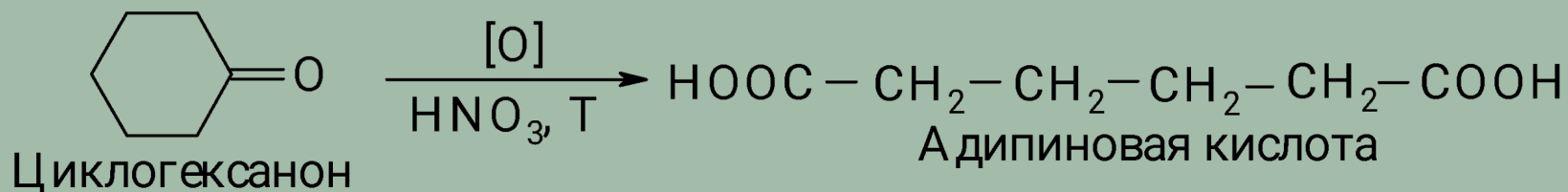
Окисление кетонов требует разрыва углерод-углеродной связи и поэтому происходит лишь в довольно жестких условиях (исключение составляет галоформная реакция)



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Окисление

Важное значение имеет окисление циклических кетонов, которое приводит к дикарбоновым кислотам



КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

3. Полимеризация альдегидов

При пропускании формальдегида над карбонилем железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) образуется полимер:



Параформ (полиоксиметилен) $n=6-100$

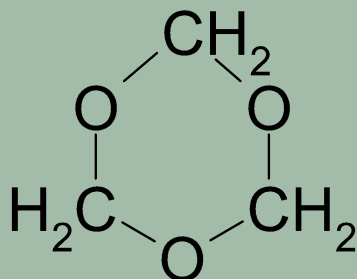
Это вещество при нагревании регенерирует формальдегид, поэтому служит удобным источником газообразного формальдегида

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

3. Полимеризация альдегидов

При нагревании с разбавленной кислотой пароформ образует твердый тример – триоксиметилен (т.пл 61 °С)



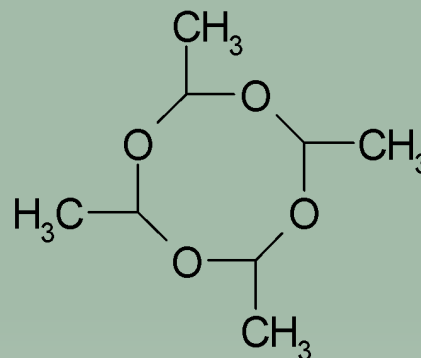
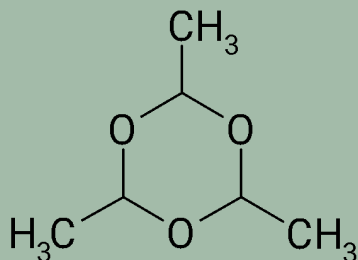
Полимеры формальдегида нашли в последнее время большое значение в качестве пластических масс. Для получения более стабильных полимеров защищают концевые гидроксильные группы путем алкилирования или ацилирования. Фирма Дюпон выпускает полимер «Делрин», обладающий исключительной прочностью и легко формующийся

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Присоединение О-нуклеофилов

3. Полимеризация альдегидов

Ацетальдегид полимеризуется под действием кислот в циклический тример (паральдегид) и тетрамер (метальдегид)



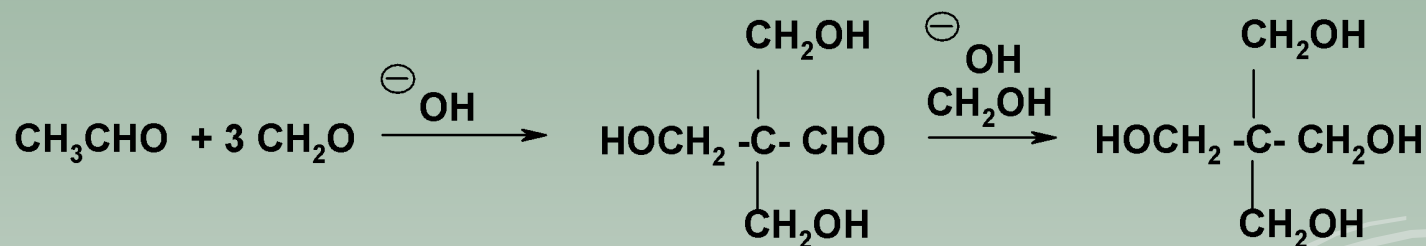
Паральдегид используется в качестве малотоксичного снотворного, метальдегид (Снарол) используется для борьбы с улитками и слизнями

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Отдельные представители

Муравьиный альдегид

Муравьиный альдегид (формальдегид) – бесцветный газ с резким запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в воде (40 % р-ор формалин). Получают в промышленности неполным окислением метана и каталитическим окислением метанола при 650-700 °С на серебряном катализаторе. Используется для получения фенолформальдегидных смол, уротропина, пентаэритрита



При нитровании получают пентаэритриттетранитрат – ВВ

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Отдельные представители

Уксусный альдегид

Уксусный альдегид получают гидратацией ацетилена, дегидрированием этилового спирта, изомеризацией окиси этилена. Используется для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, альдоля, этилового спирта, этилацетата и других эфиров

Ацетон

Ацетон получаю кислотным разложением гипериза, окислением или дегидрированием изопропилбензола, ацетон-бутанольным брожением углеводов, из надсмольной воды при сухой перегонке древесины. Ацетон широко используется в качестве растворителя, для получения метилметакрилата