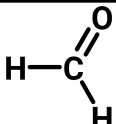
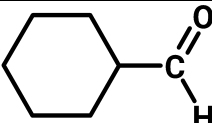
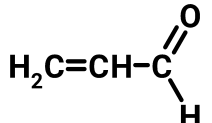
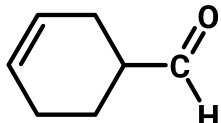
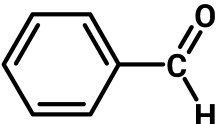
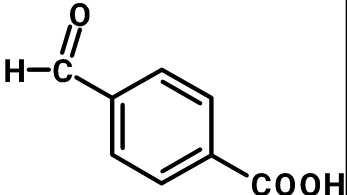
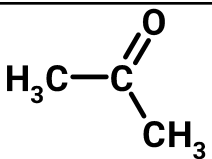
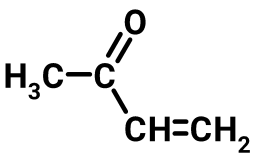
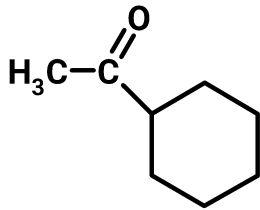
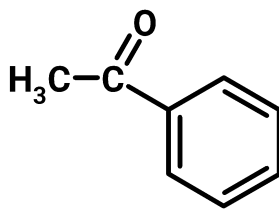
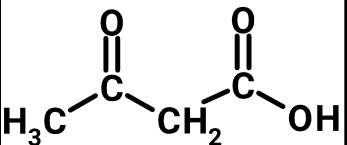


Карбонильные соединения

Альдегиды

		IUPAC	Тривиальные названия
	Алифатический, насыщенный	Метан аль	Формальдегид
	Алициклический, насыщенный	Циклогесан карб-альдегид	
	Алифатический, непредельный	Пропен аль	Акролеин
	Алициклический, непредельный	Циклогекс-3-ен-1- карбальдегид	
	Ароматический	Бензальдегид	
	Старшая группа- карбоксильная	4-Формил бензой-ная кислота	

Кетоны

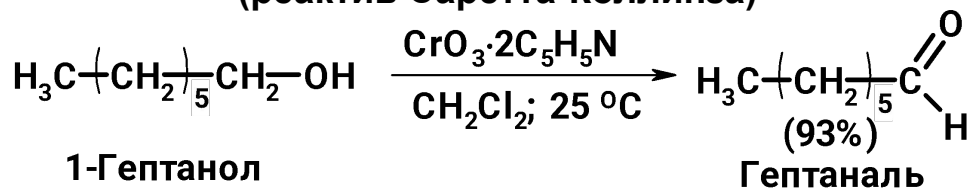
		IUPAC	Тривиальные названия
	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
	Несимметричный, непредельный	3-Бутен-2-он	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексилкетон
	Несимметричный, ароматический	Ацетофенон 1-Фенилэтанон	Метилфенилкетон
	Старшая группа - карбоксильная	3-Оксобутановая кислота	

Способы получения

Окисление спиртов

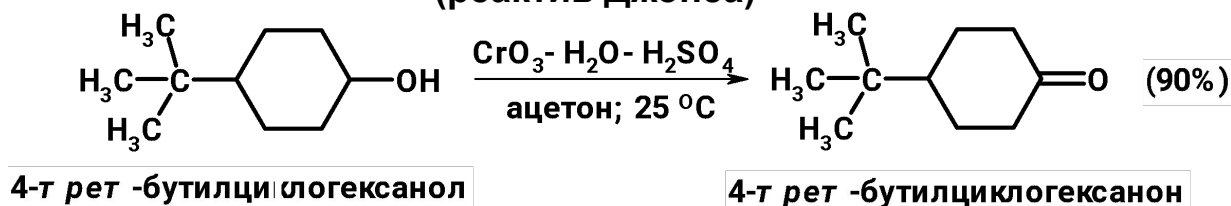
Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



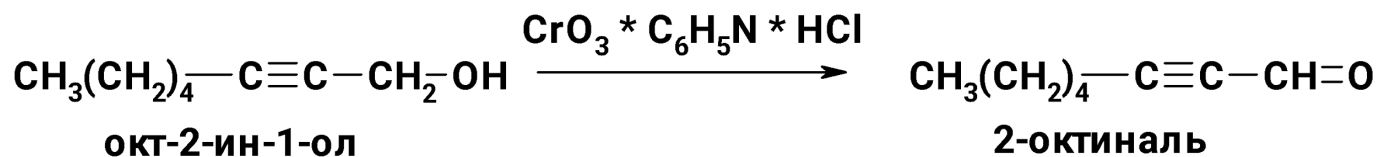
Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)



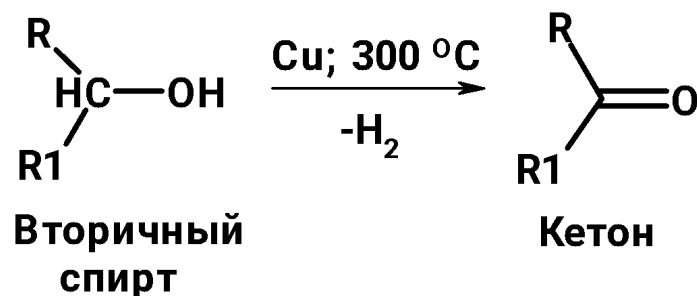
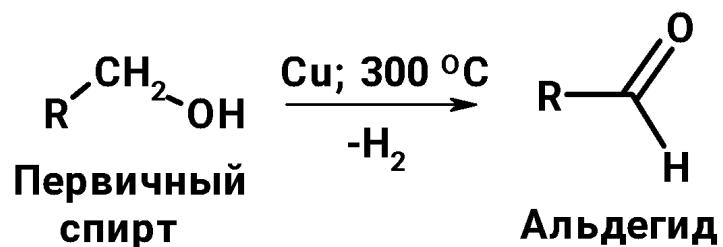
Непредельные первичные спирты – непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

Дегидрирование спиртов.

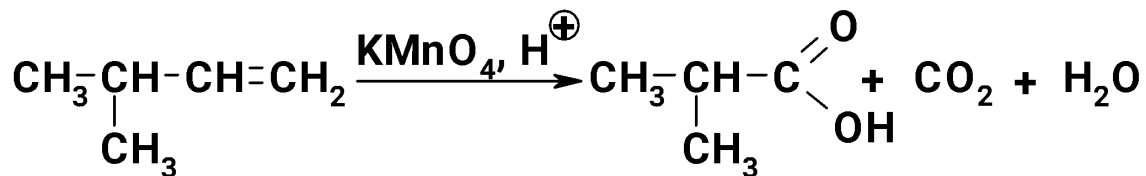
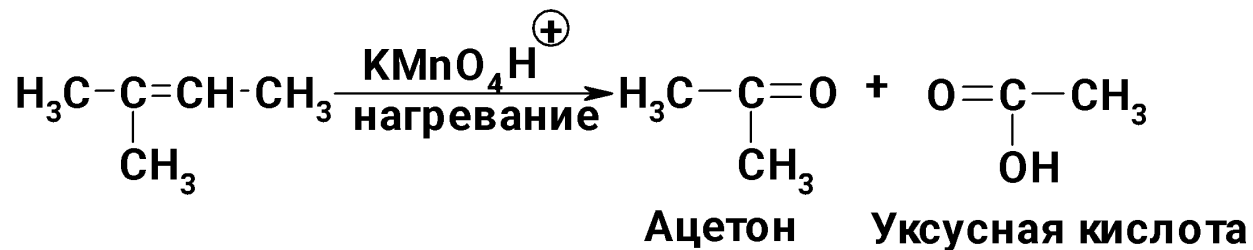


Окисление алкенов

Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

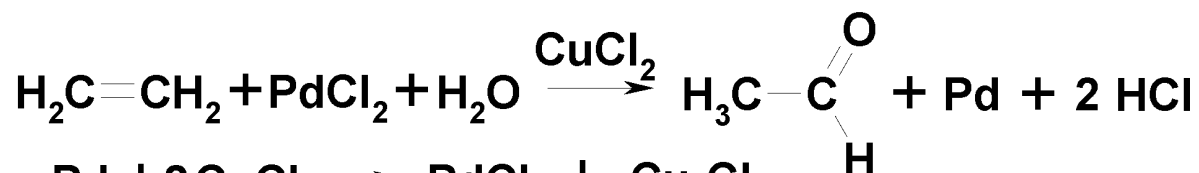
Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



изомасляная кислота

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

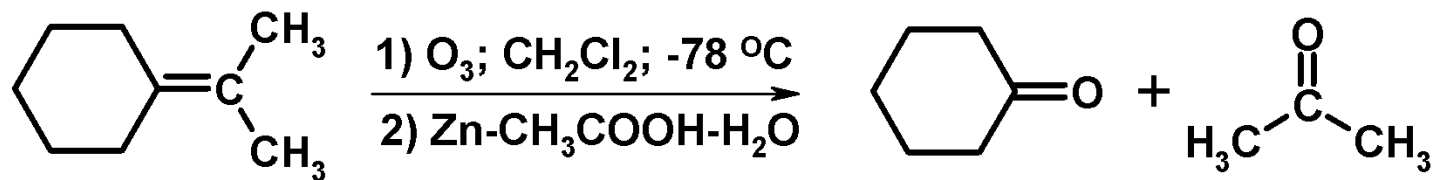
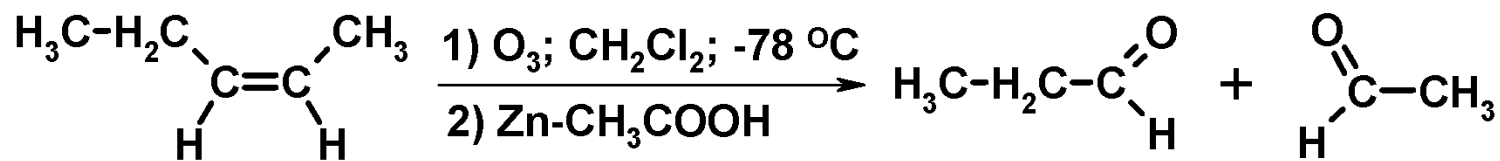


Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

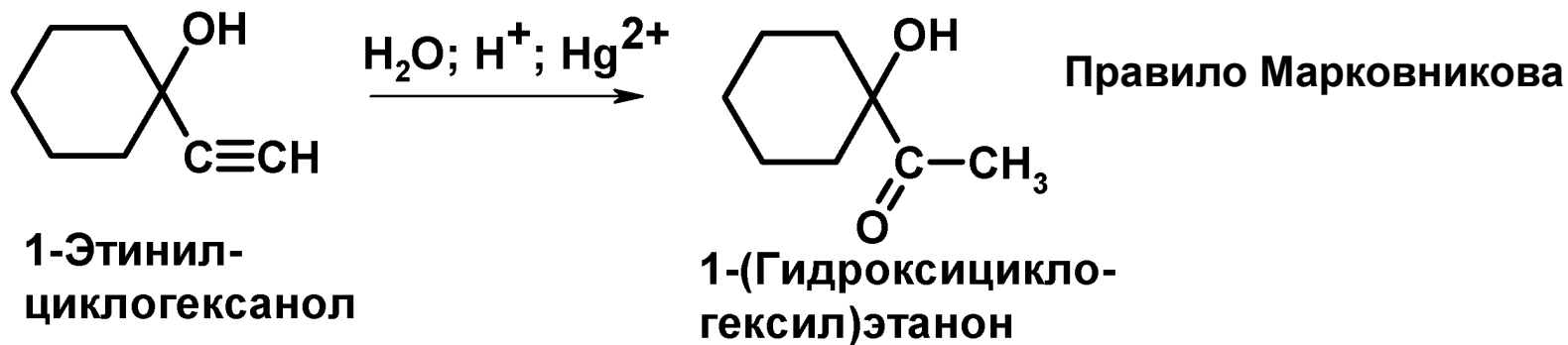
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



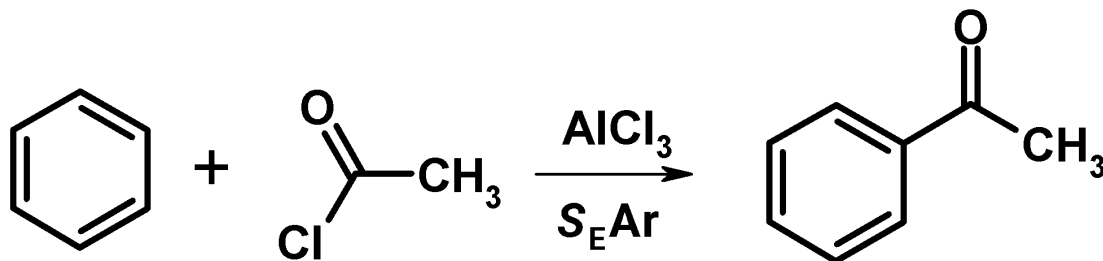
Изопропилиден-
циклогексан

Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



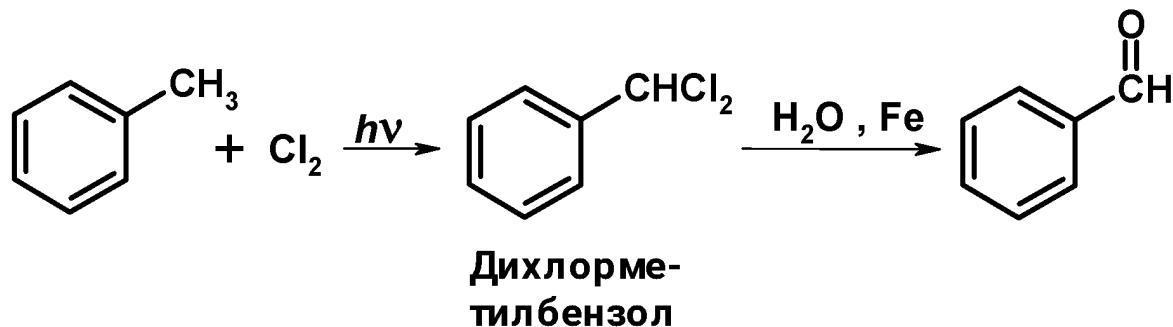
Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

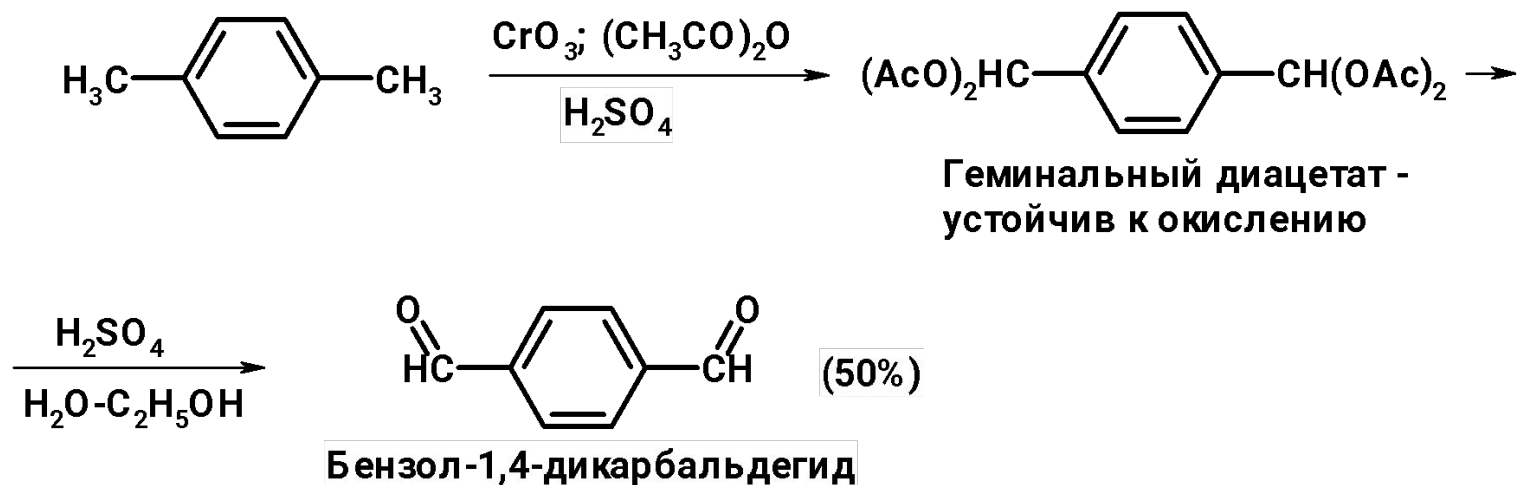


Гидролиз дигалогенпроизводных

Ароматические альдегиды

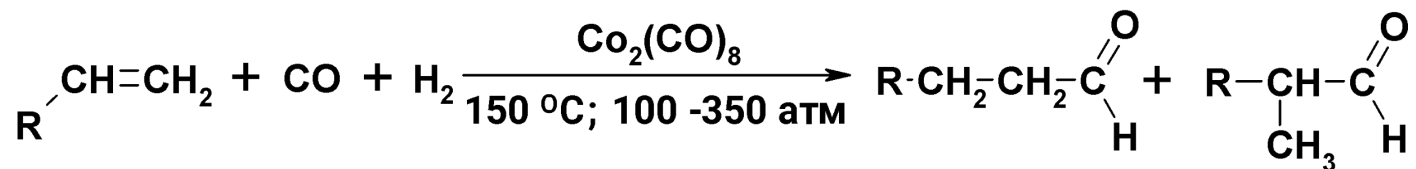


Окисление ароматических метилпроизводных

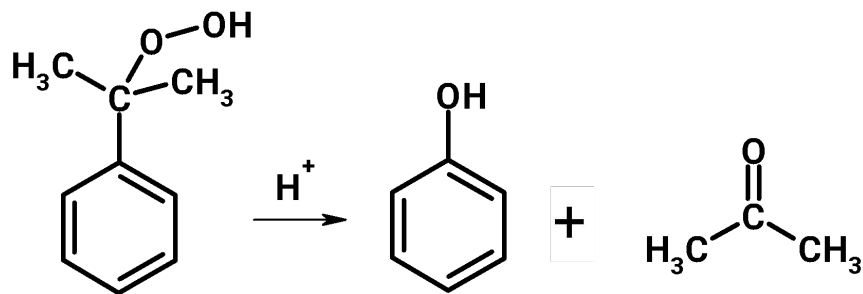


Гидроформилирование алкенов

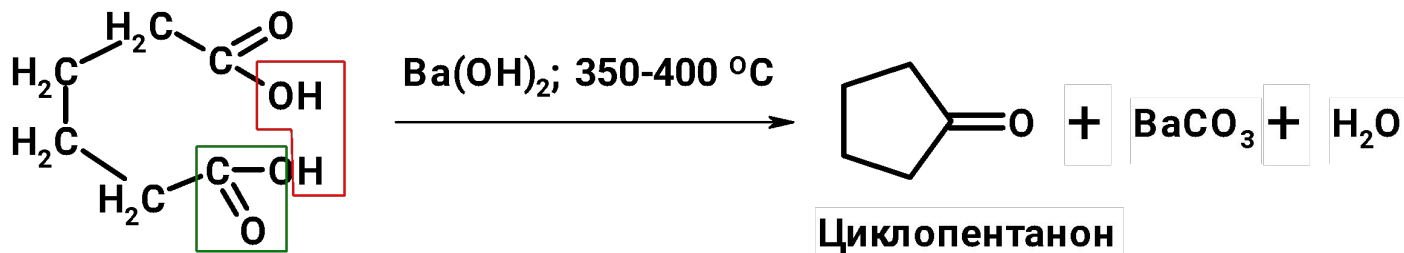
Гомогенный металлокомплексный катализ



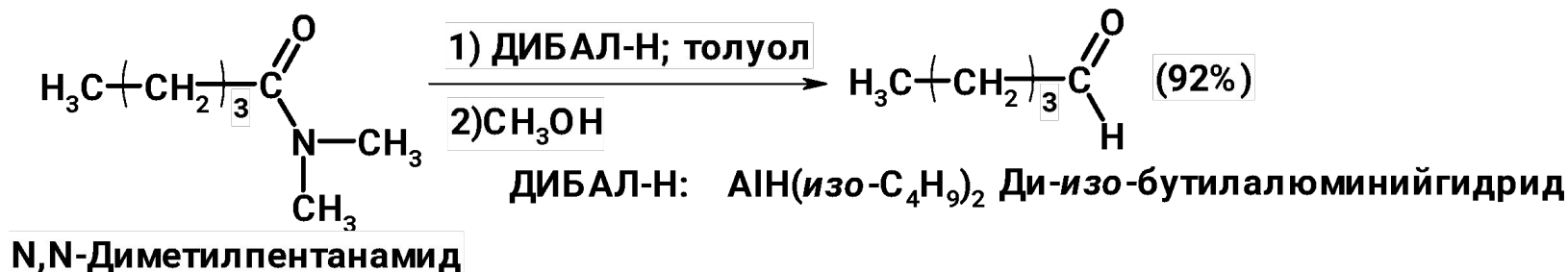
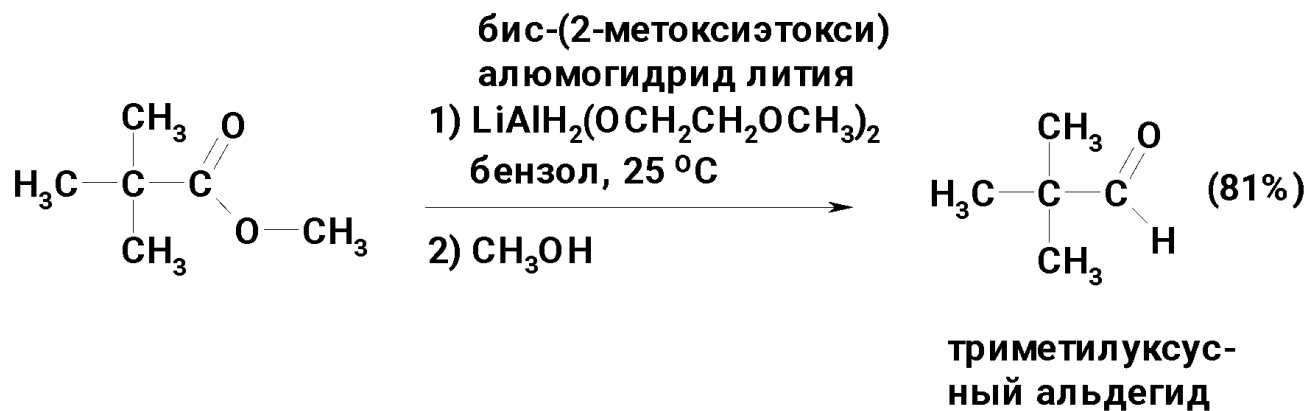
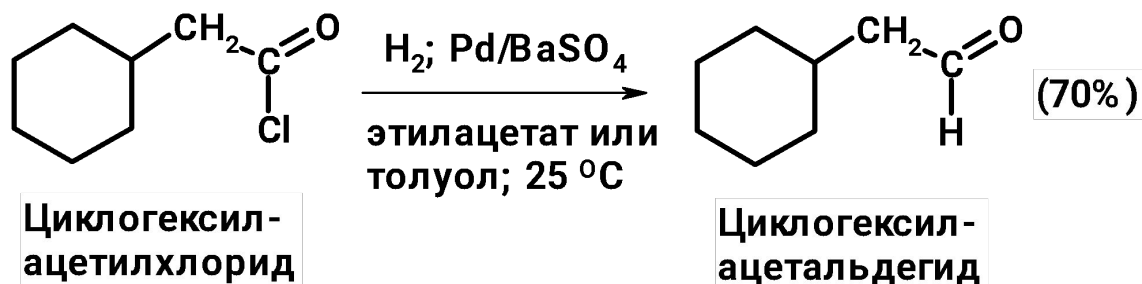
Реакция Удриса-Сергеева



Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

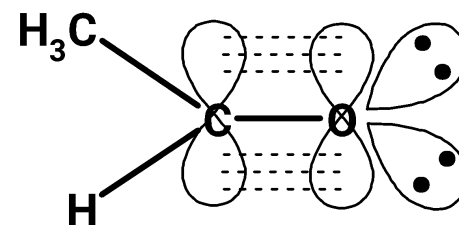
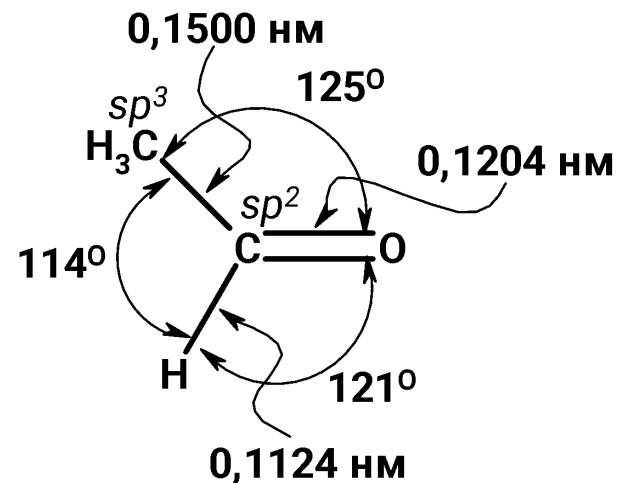


Восстановление производных карбоновых кислот

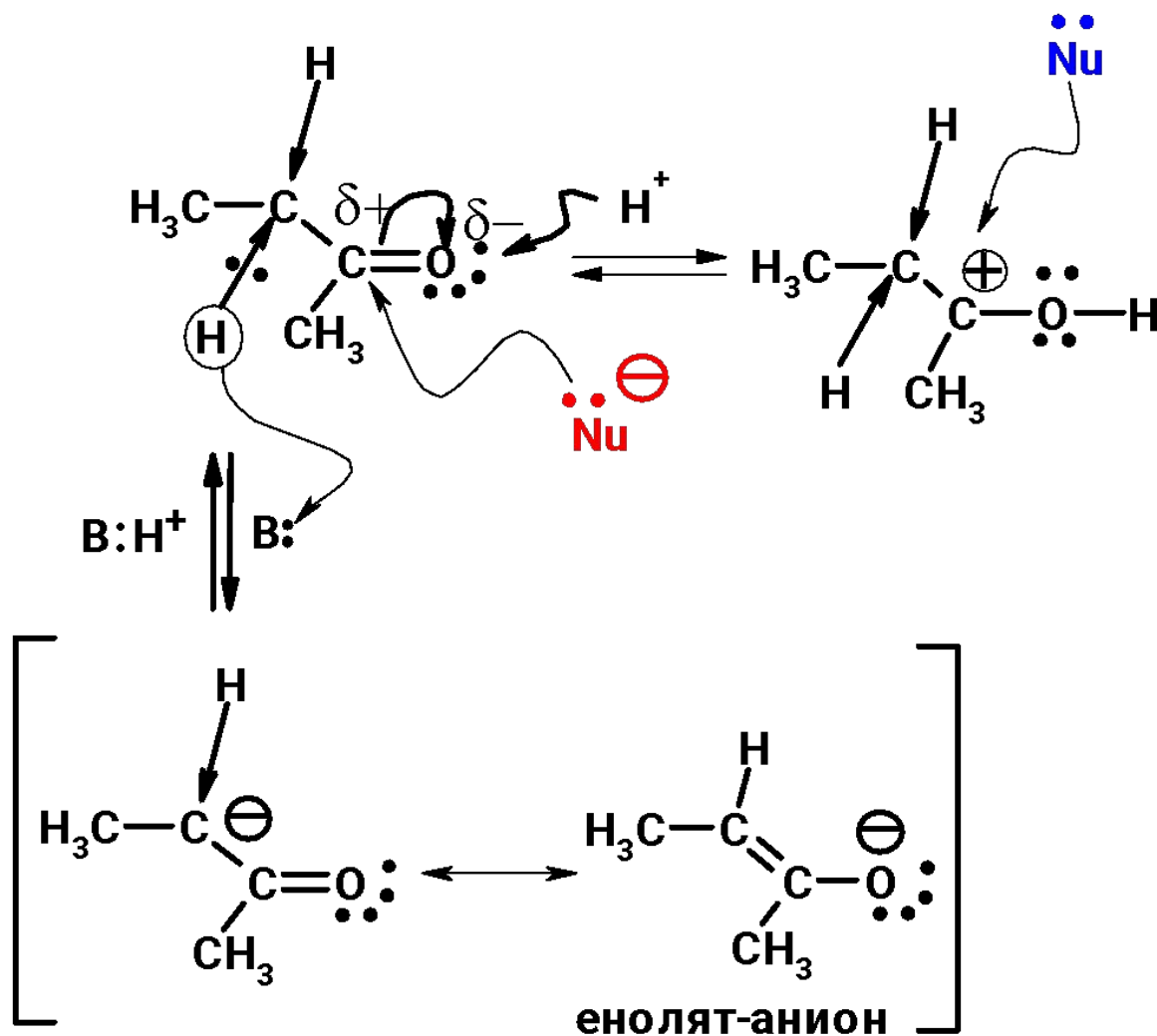


Физические свойства и строение молекулы.

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



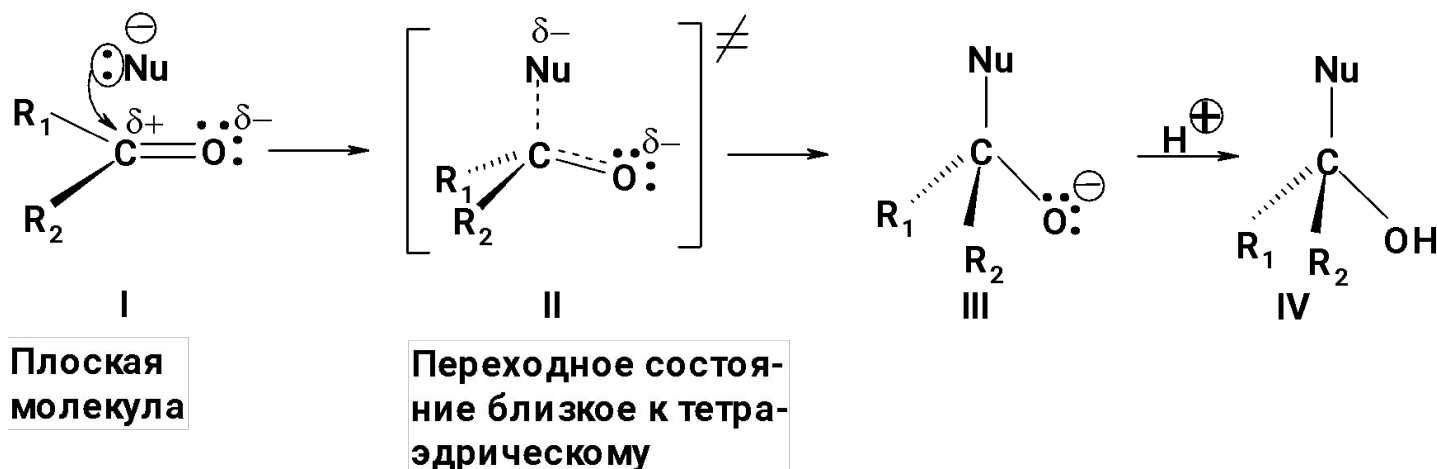
Кислотность, основность, способность к енолизации



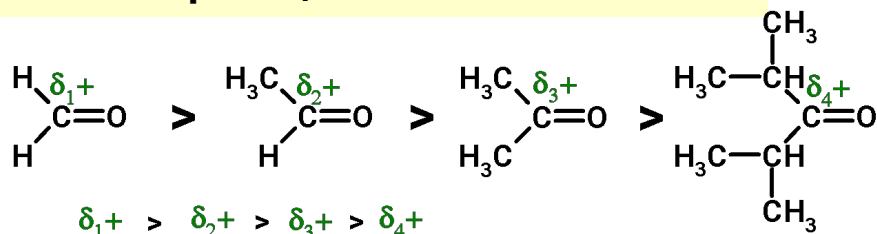
Химические свойства

Нуклеофильное присоединение Ad_N

Механизм реакции



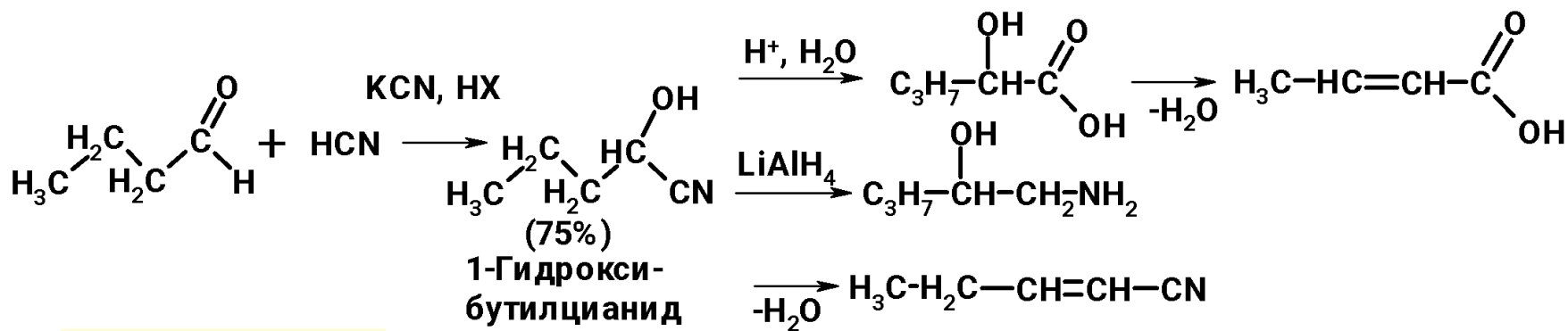
Строение и реакционная способность



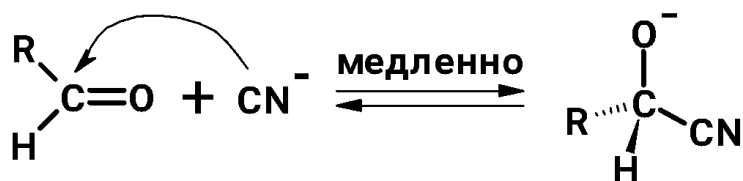
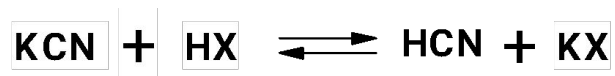
Òì áì ùø áì èà òààèöèì í í í é ñí í ñí áí í ñò è:

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

Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.

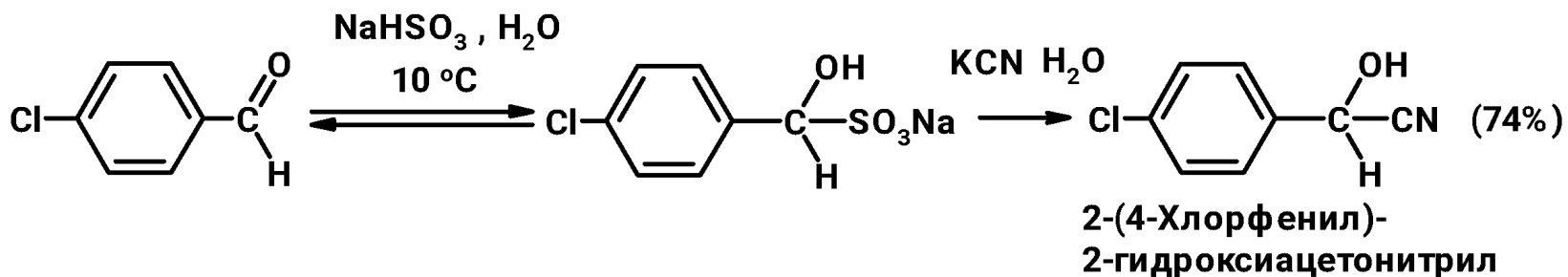
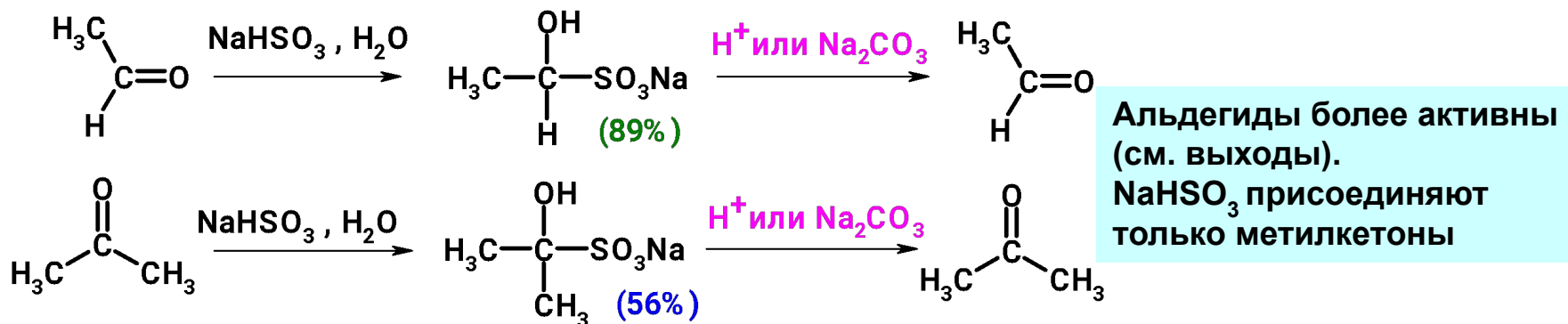


Механизм $\text{Ad}_\text{N}2$

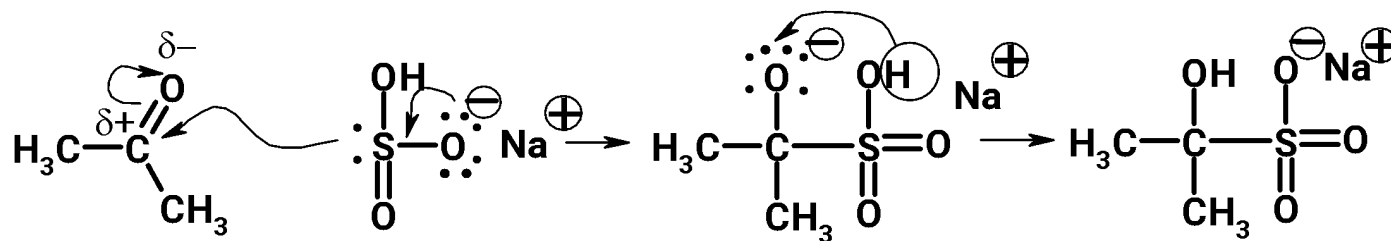


$$v = k[\text{C}_{\text{C}=\text{O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$

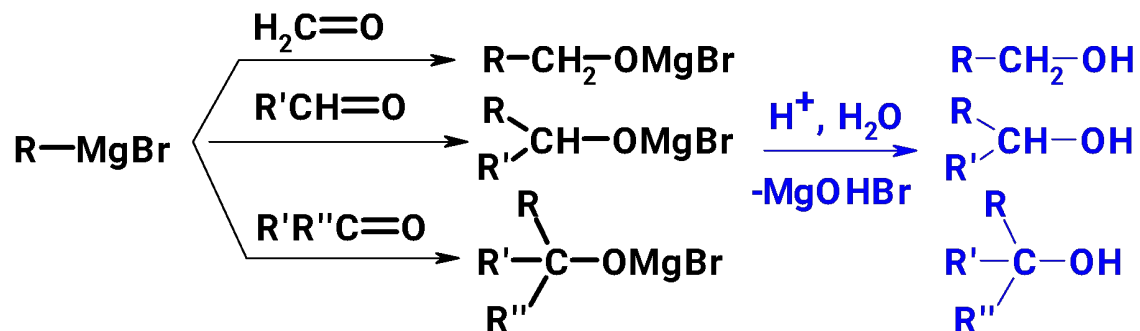
Присоединение гидросульфит-иона



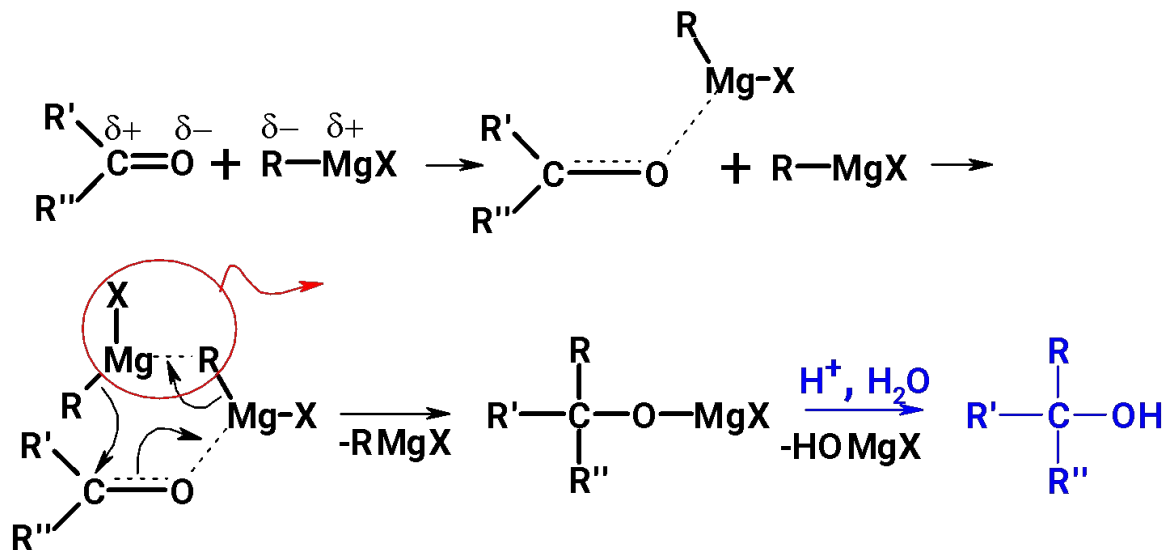
Механизм Ad_N



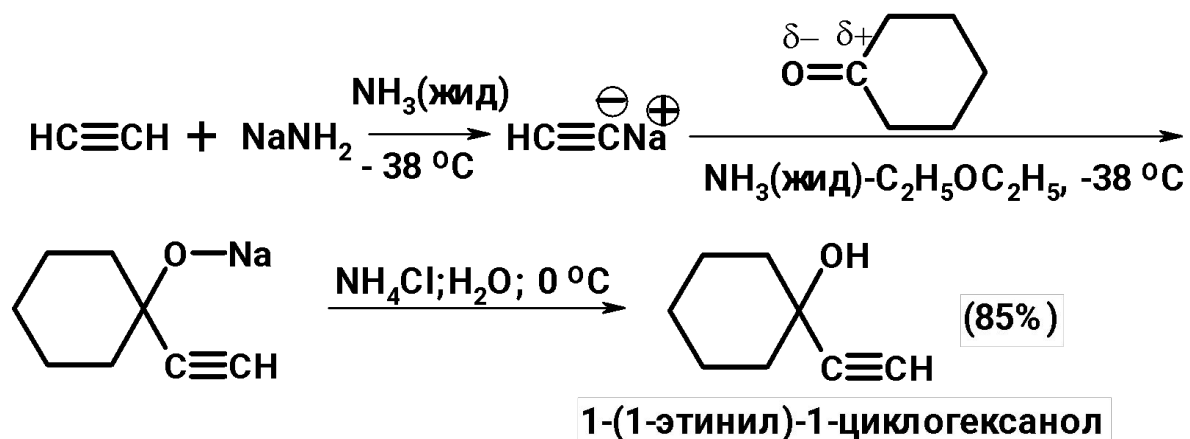
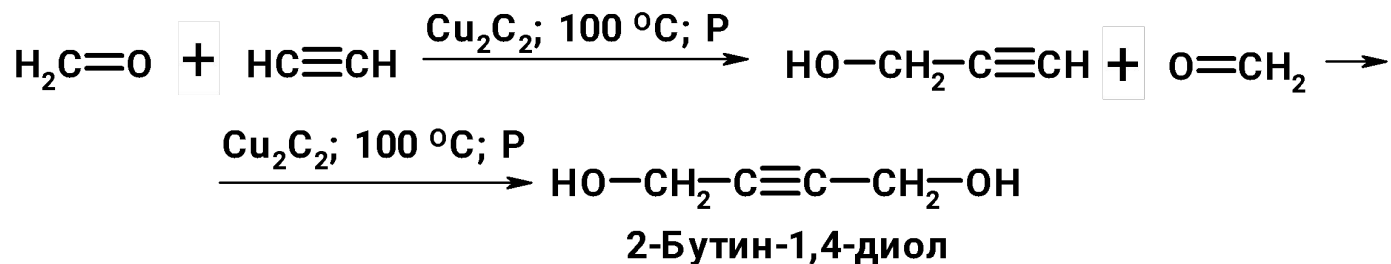
Реакции с *Mg*-органическими соединениями



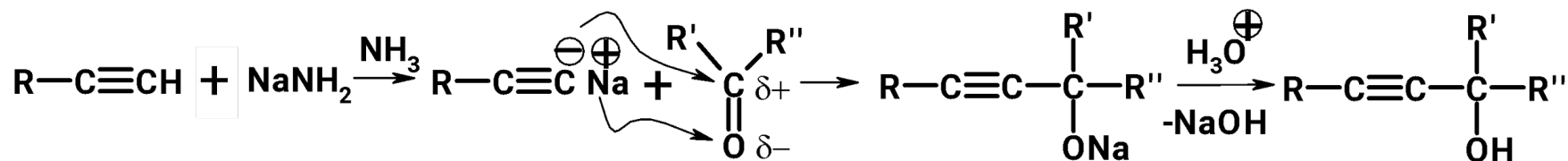
Механизм



Реакция с солями алкинов

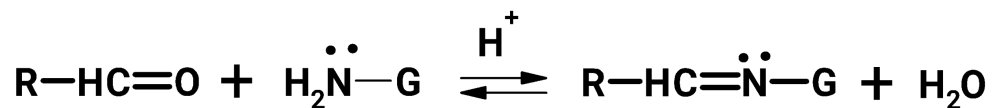


Механизм Ad_N

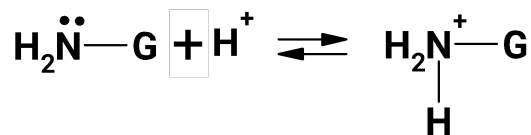
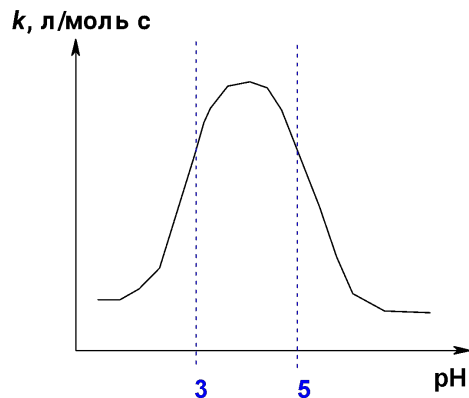
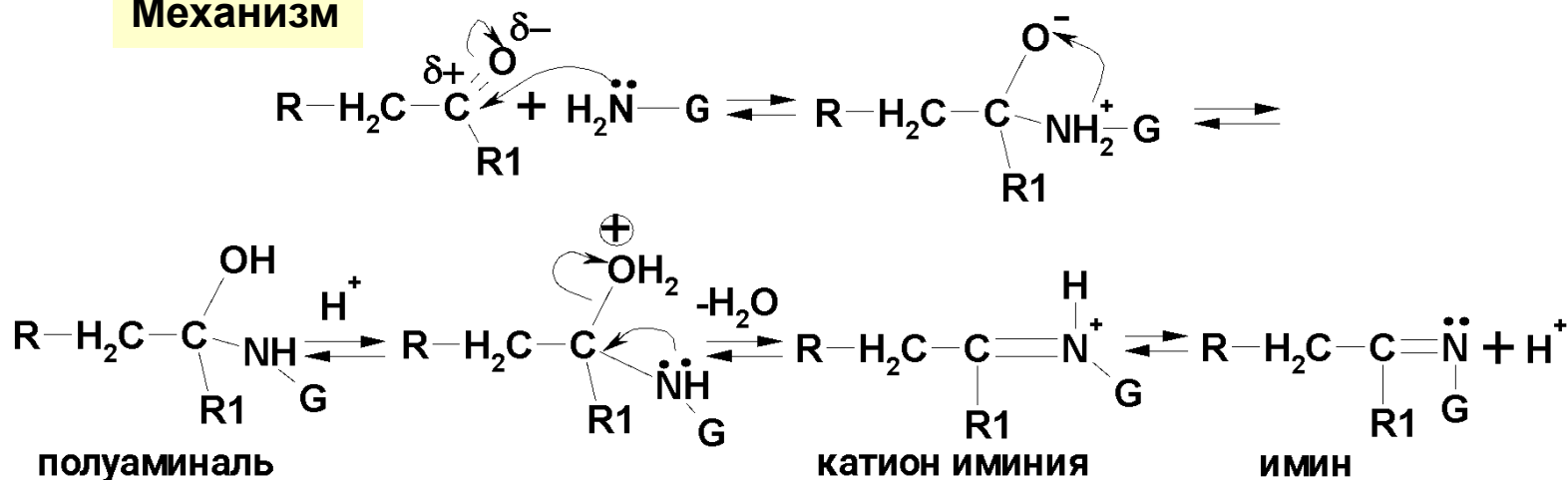


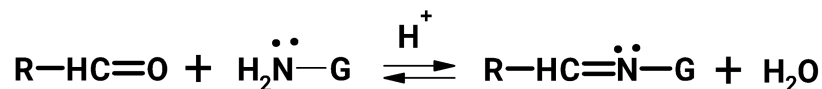
Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

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

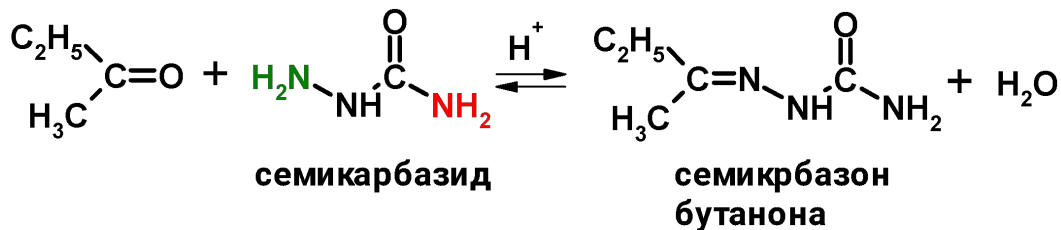
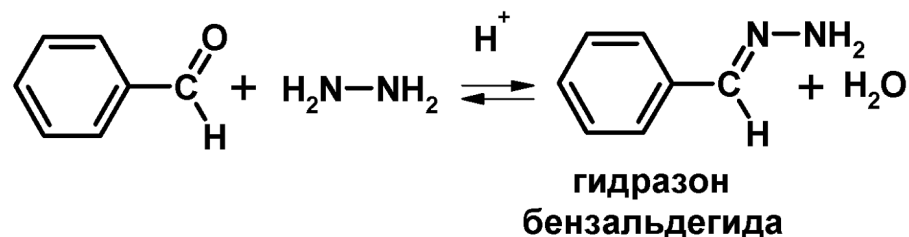
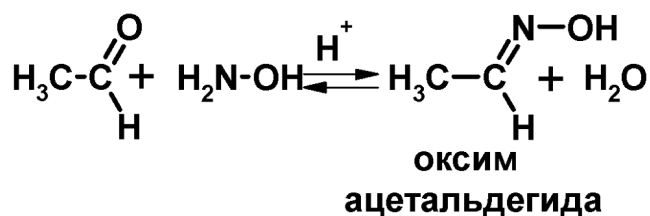
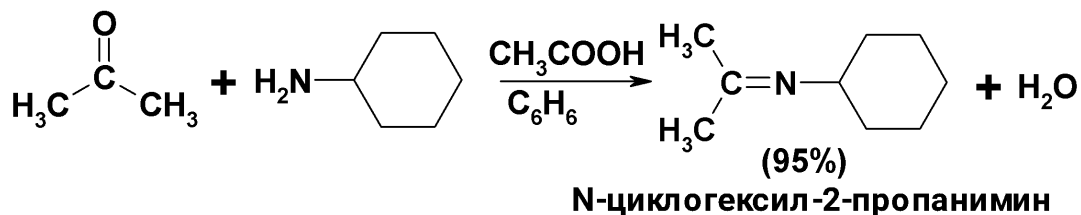


Механизм

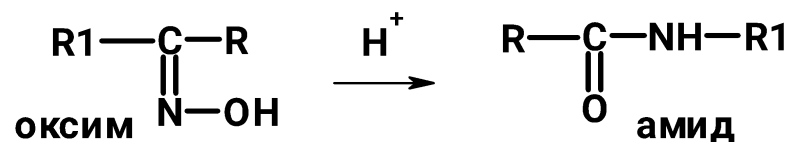




Нуклеофил	$H_2\ddot{N}-G$	Продукт взаимодействия	$R-CH=N-G$
Гидразин	$H_2\ddot{N}-NH_2$	Гидразон	$R-CH=N-NH_2$
Фенилгидразин	$H_2\ddot{N}-HNC_6H_5$	Фенилгидразон	$R-CH=N-NH-C_6H_5$
Семикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(O)-NH_2$	Семикарбозон	$R-CH=N-NH-C(O)-NH_2$
Тиосемикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(S)-NH_2$	Тиосемикарбозон	$R-CH=N-NH-C(S)-NH_2$
Гидроксиламин	$H_2\ddot{N}-OH$	Оксим	$R-CH=N-OH$



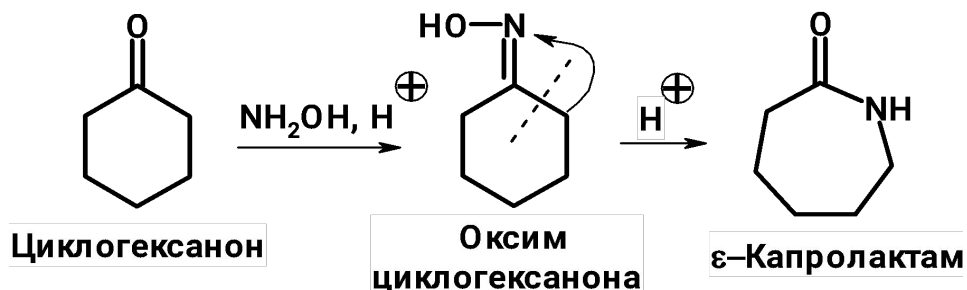
Перегруппировка Бекмана



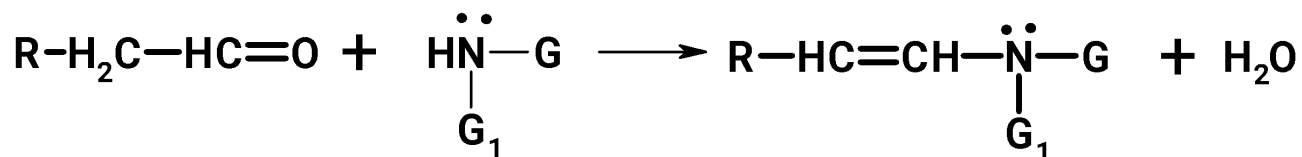
Механизм реакции



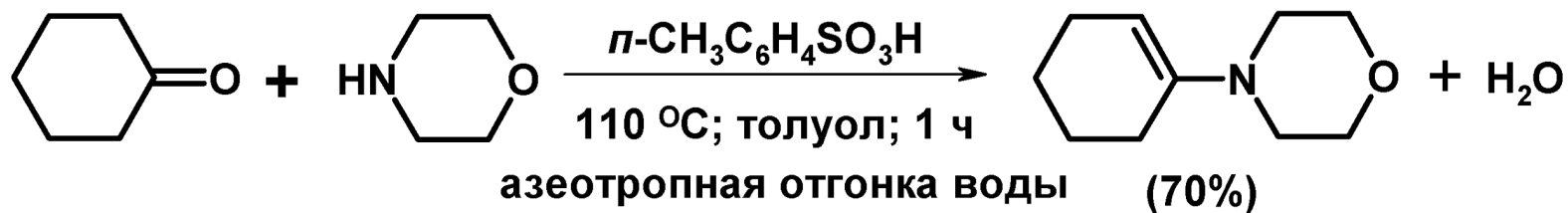
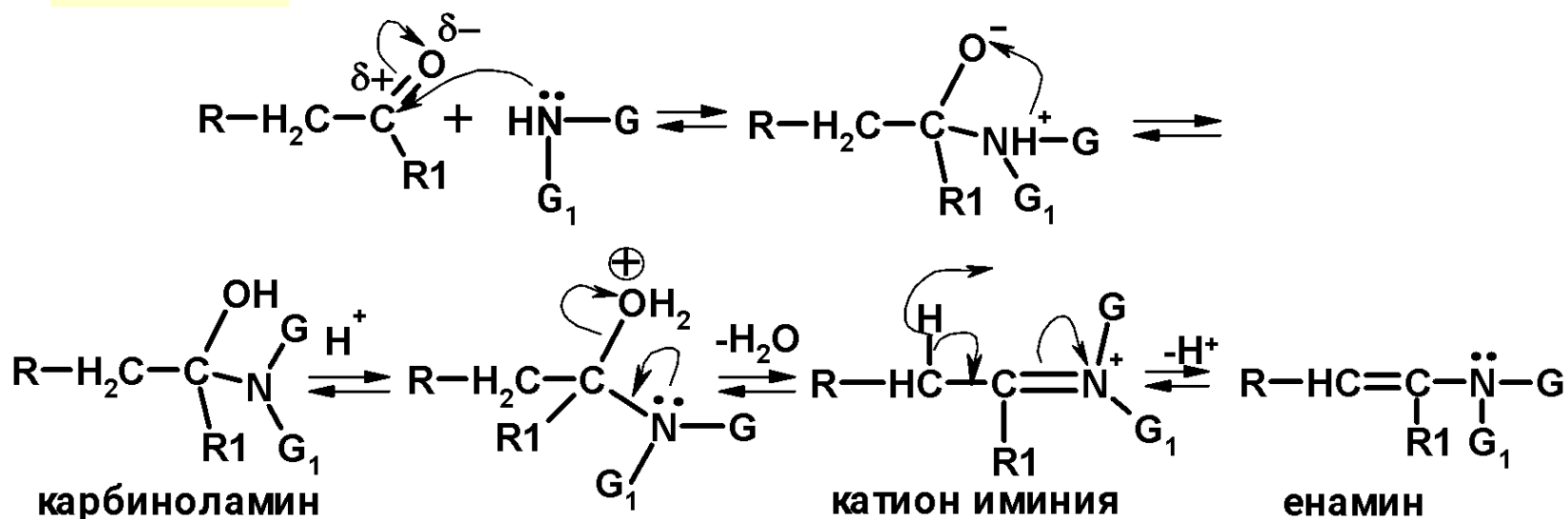
Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



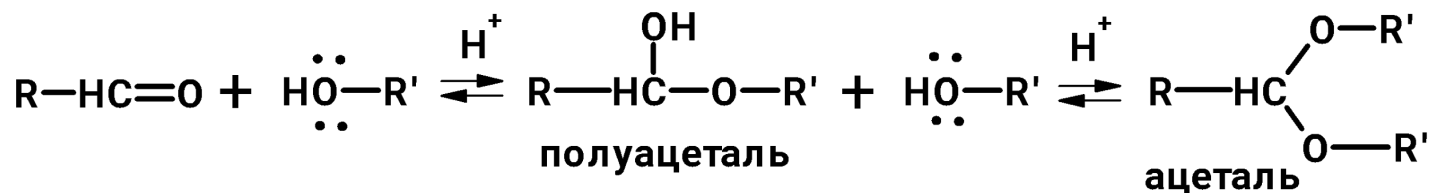
Вторичные амины превращаются в енамины



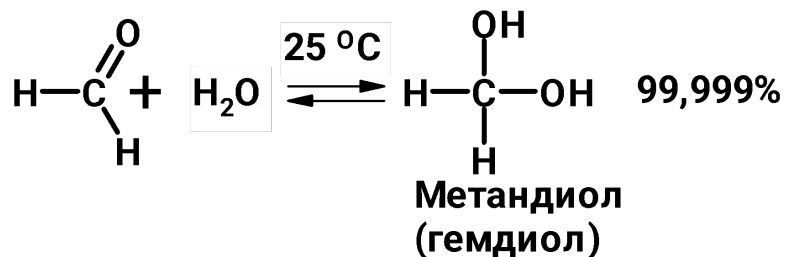
Механизм



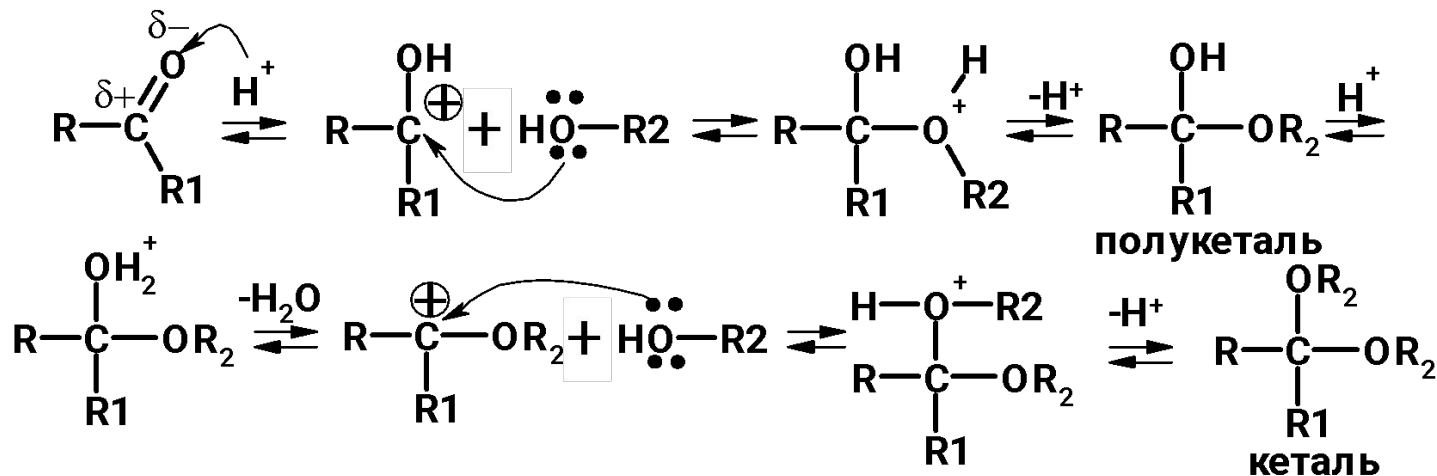
Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

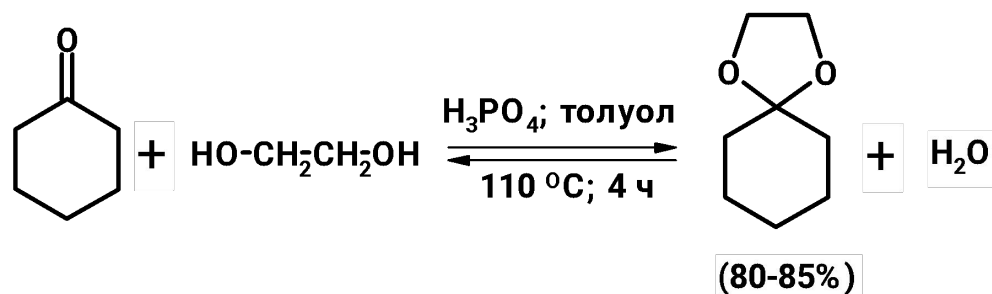
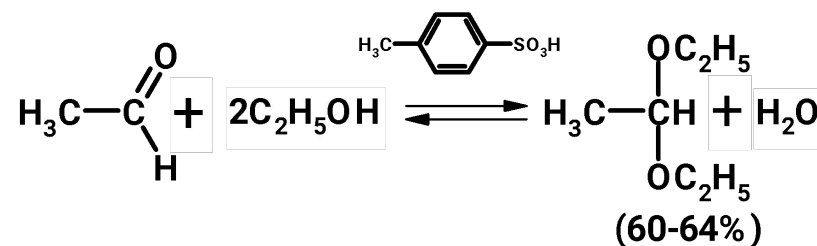
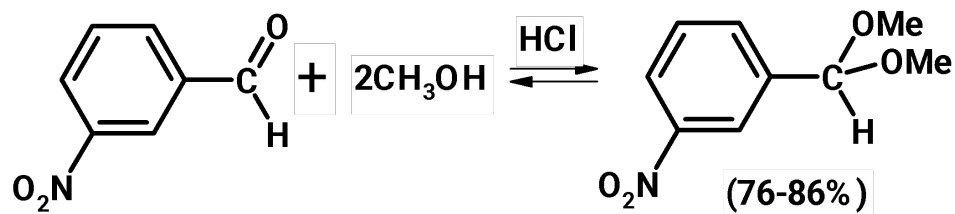


Взаимодействие с водой

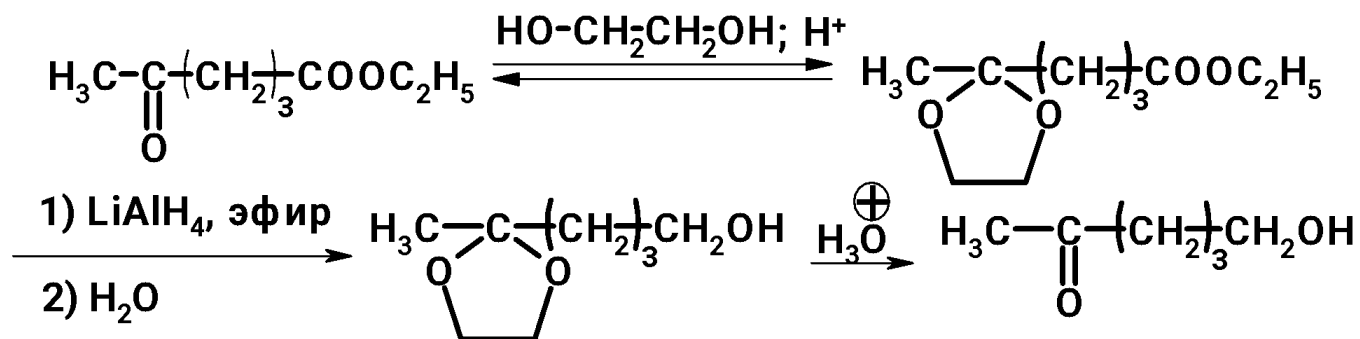


Механизм

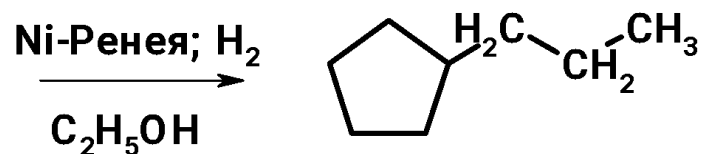
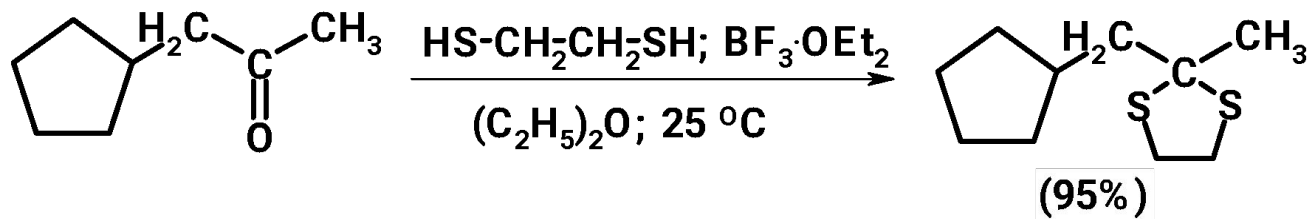




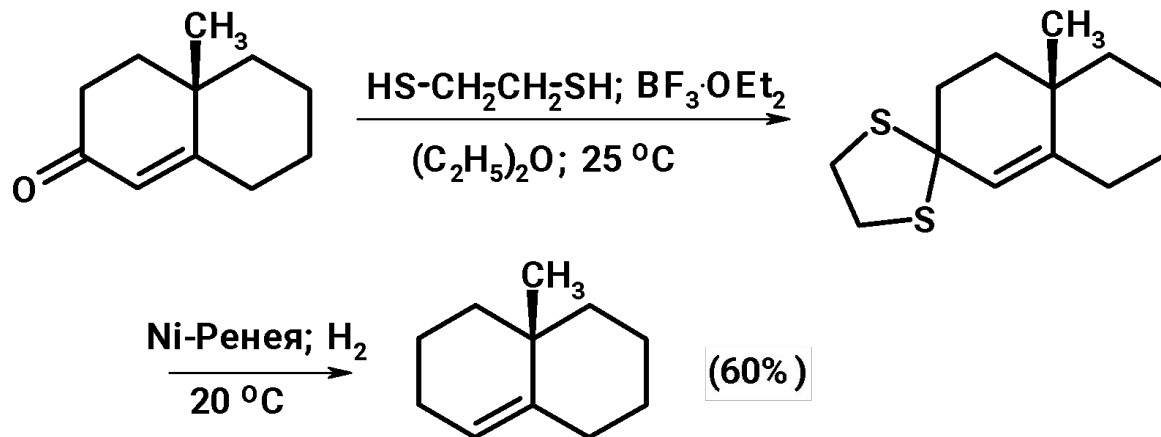
Защита карбонильной группы



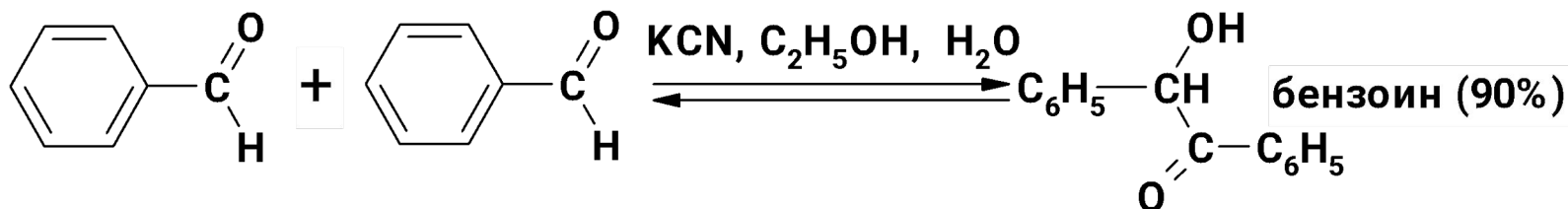
Тиацетали и тиокетали



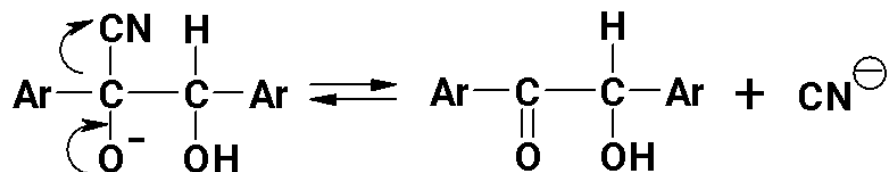
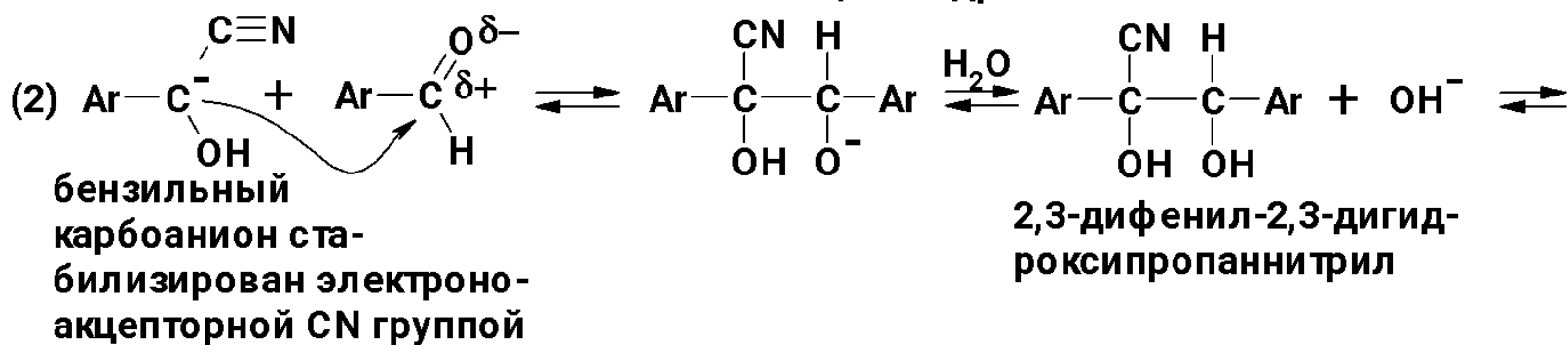
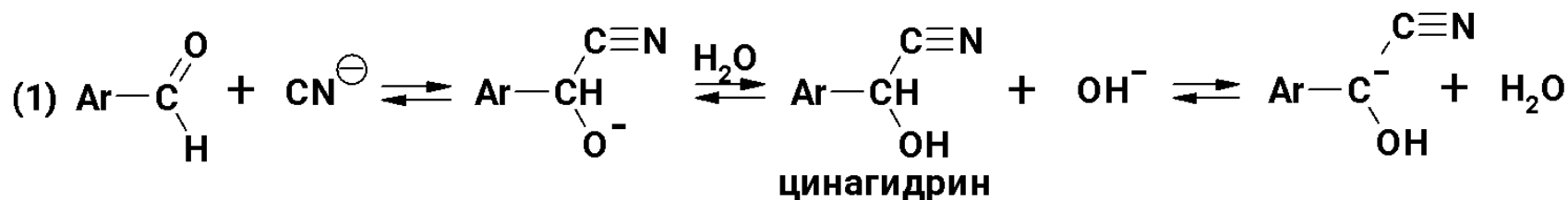
Превращение карбонильной группы в метиленовую



Бензоиновая конденсация. Образование α -гидроксикетонов

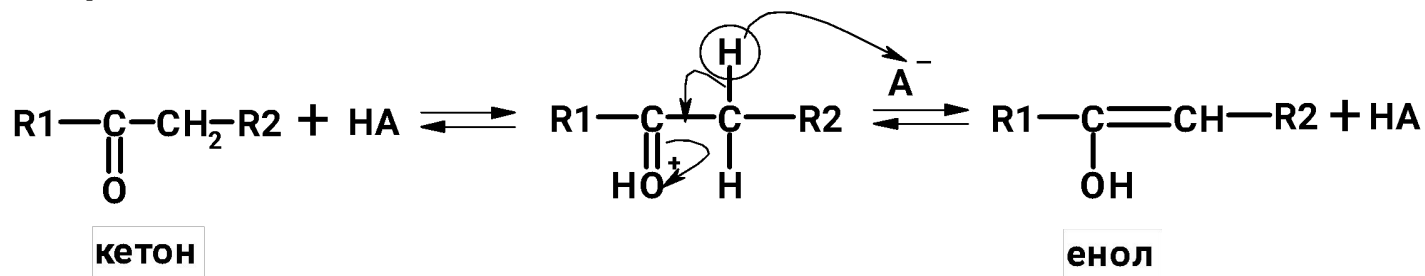


Механизм.

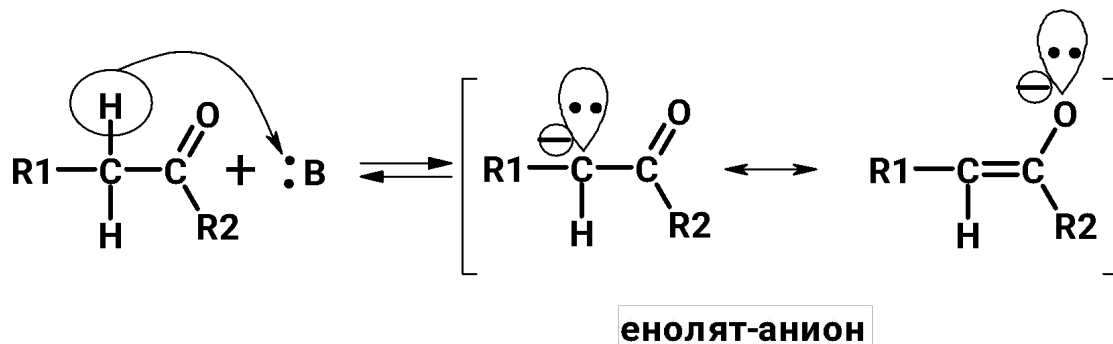


Кето-енольная таутомерия

Образование енола под действием кислоты



Образование енолят-аниона под действием основания



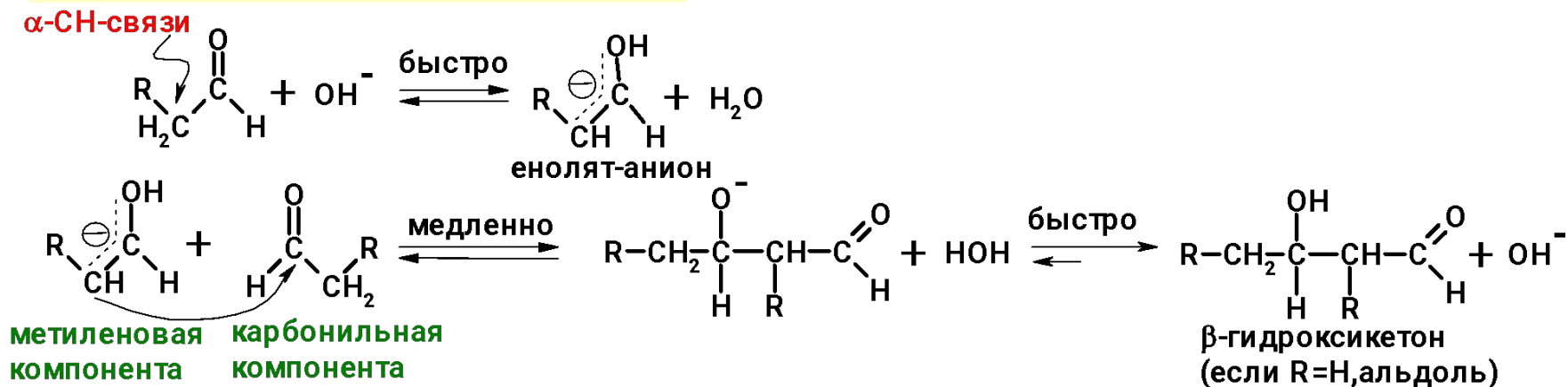
Енолят-анион намного более активен, чем енол

Реакции с участием енолов и енолят-анионов

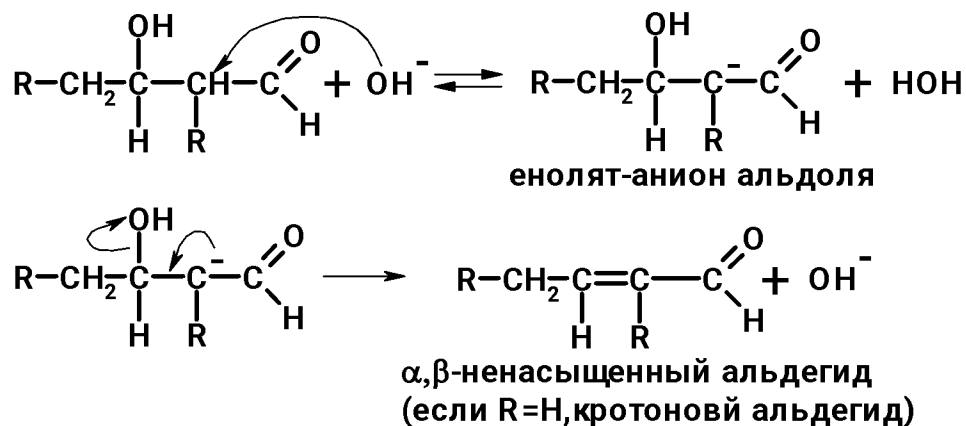
Альдольная и кротоновая конденсация

Альдольная конденсация.

Механизм. Катализ основанием.

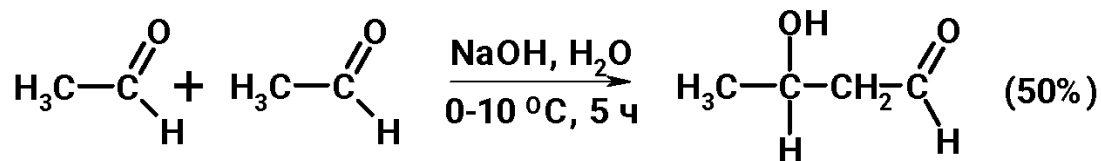


Кротоновая конденсация

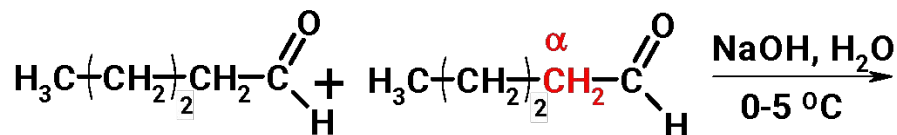


Альдольная и кротоновая конденсации.

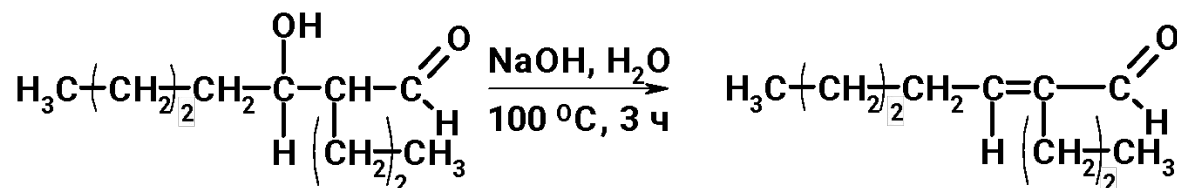
Примеры реакций.



3-гидоксибутаналь



пентаналь

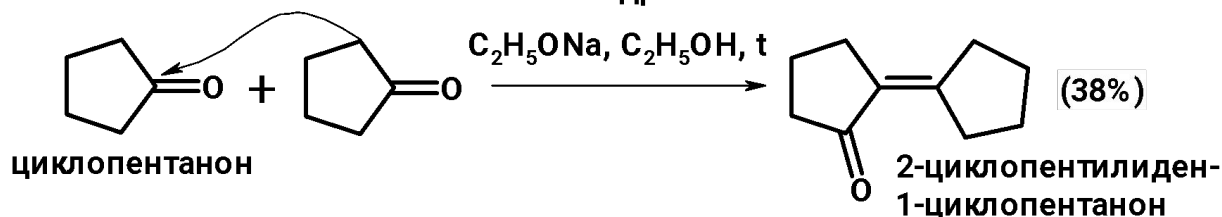
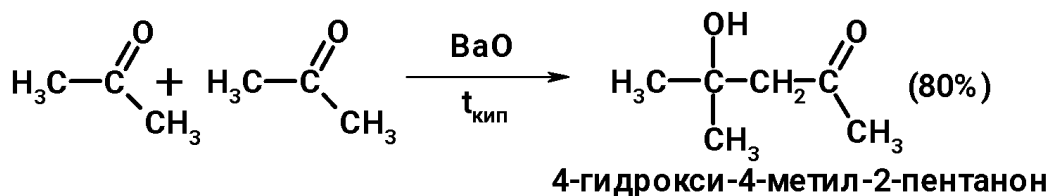


2-пропил-3-гидроксигептаналь

2-пропил-2-гептеналь

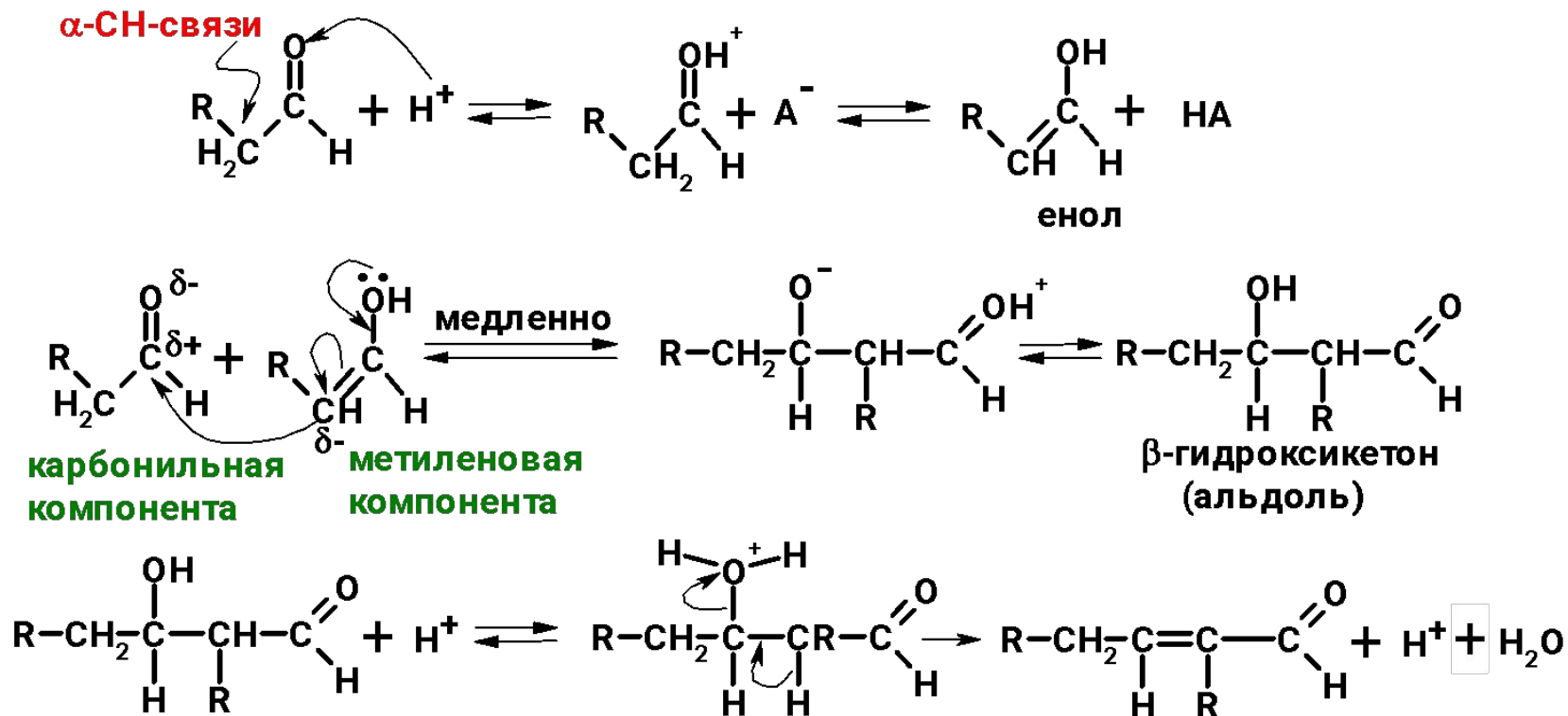
Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.

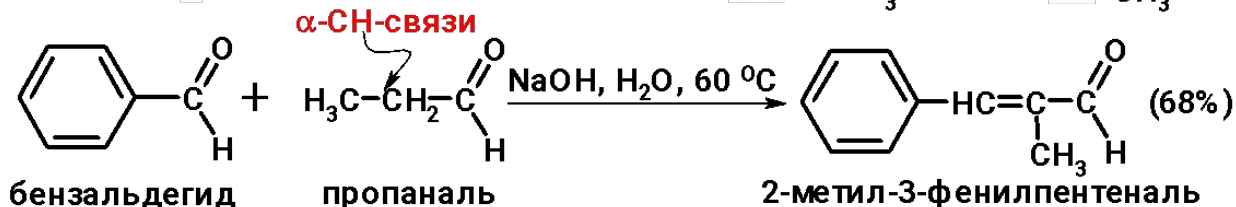
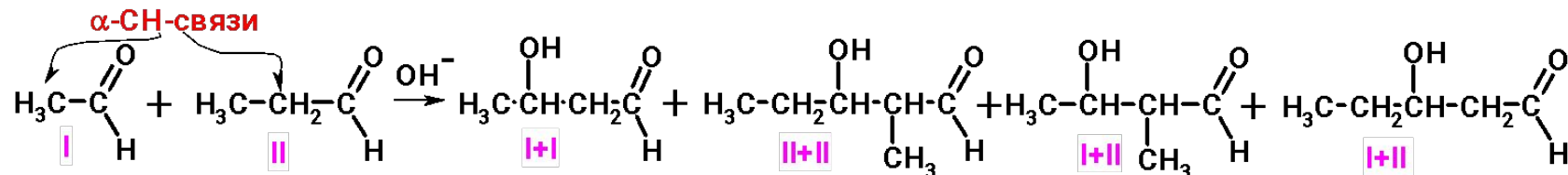


**Катализ кислотой.
Альдольная конденсация.
Механизм.**

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

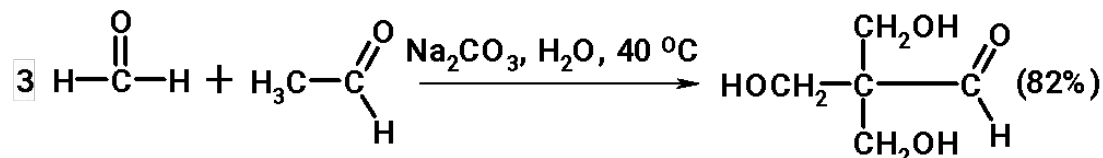


Перекрестная альдольная конденсация



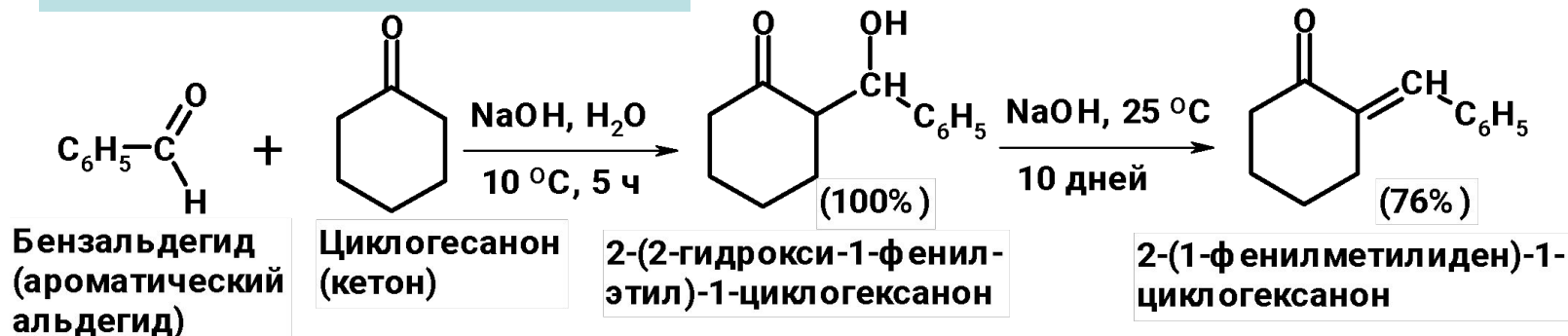
карбонильная
компонента

метиленовая
компонента



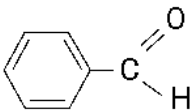
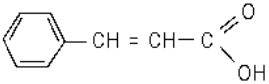
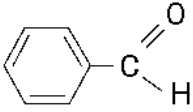
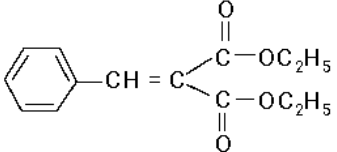
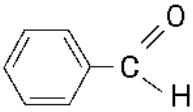
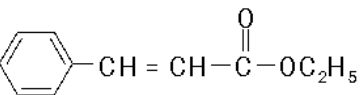
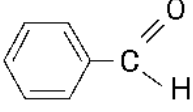
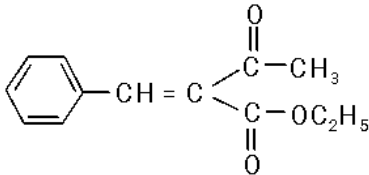
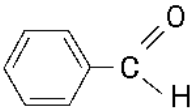
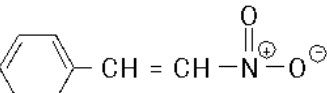
3-гидрокси-2,2-ди(гидроксиметил)пропаналь

Реакция Кляйзена – Шмидта.

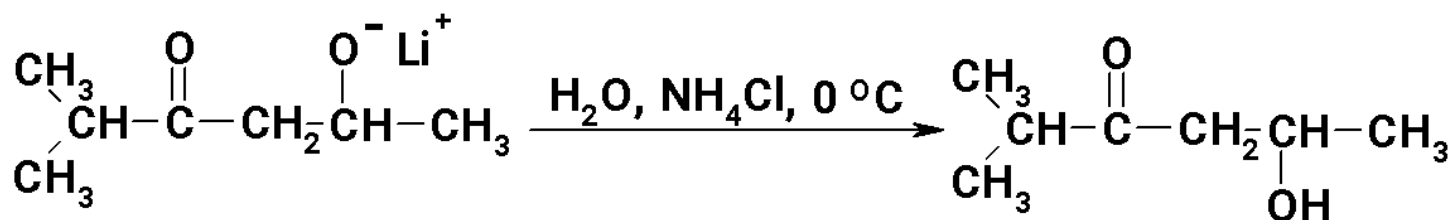
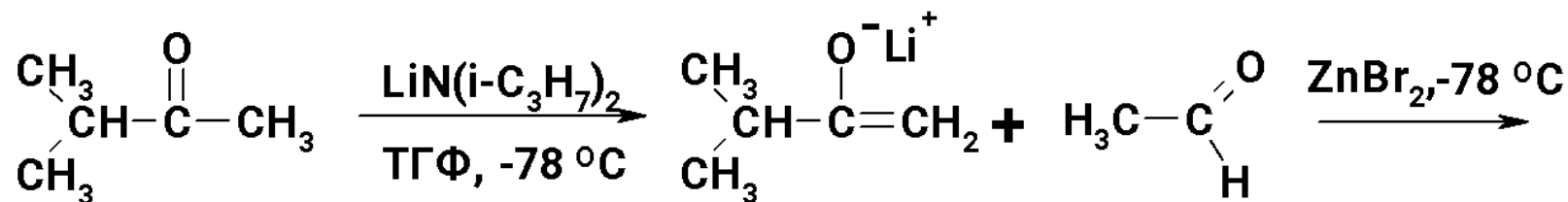


Синтез – ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром.

Реакции, родственные альдольной конденсации

Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ Уксусный ангидрид	 Коричная кислота реакция Перкина
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Диэтилмалоновый эфир	 Диэтилбензилиденмалонат реакция Кневенгеля
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Уксусноэтиловый эфир	 Этилбензилиденацетат
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \searrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты	 Этилбензилиденацетоацетат
	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array}$ Нитрометан	 1-Нитро-2-фенилэтен

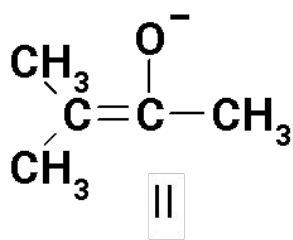
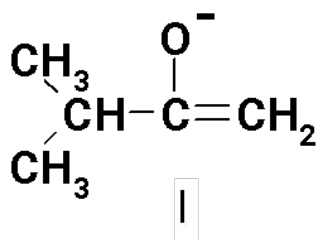
Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



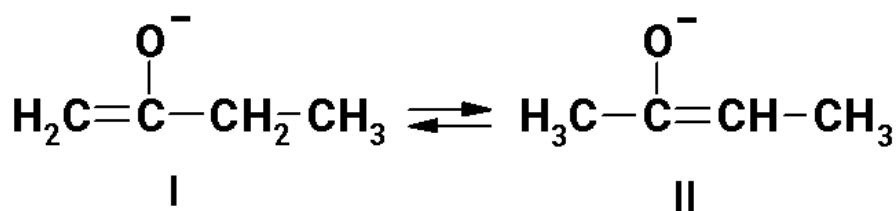
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

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

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



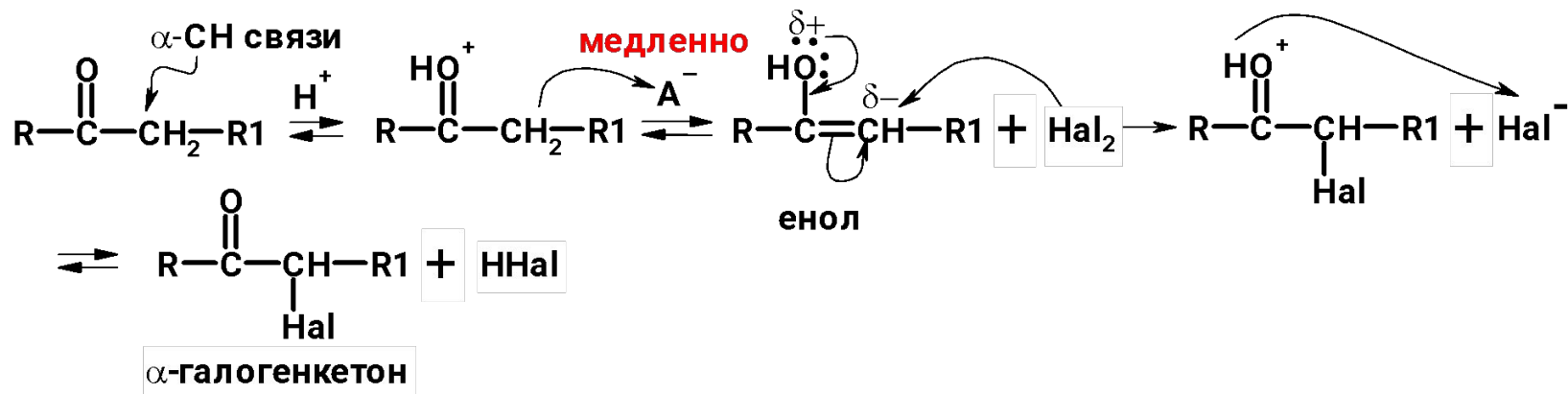
В условиях кинетического контроля (низкая температура), применения апротонного растворителя и стерически затрудненного основания (ЛДА) преимущественно образуется енолят I.



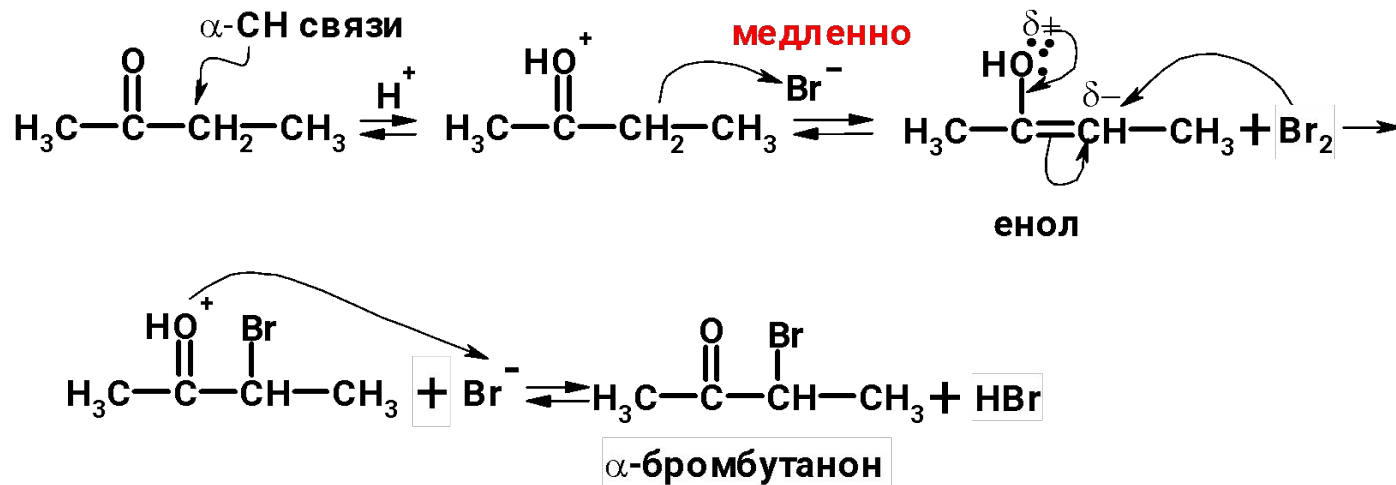
В условиях термодического контроля два изомерных енолята находятся в равновесии, положение которого определяется устойчивостью. В продуктах реакции будет преобладать более стабильная молекула, образующаяся из енолята II.

Галогенирование

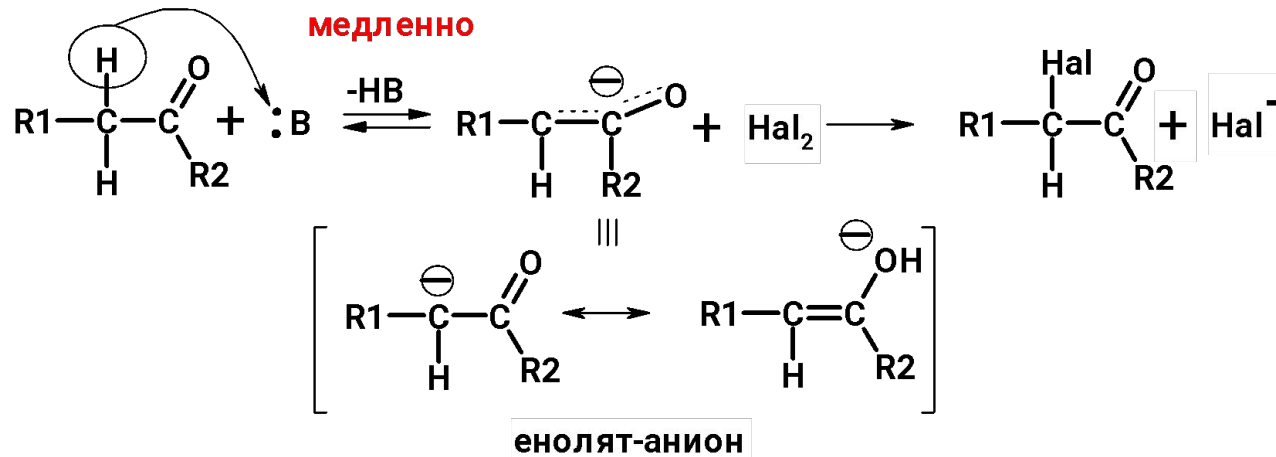
Катализ кислотой



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

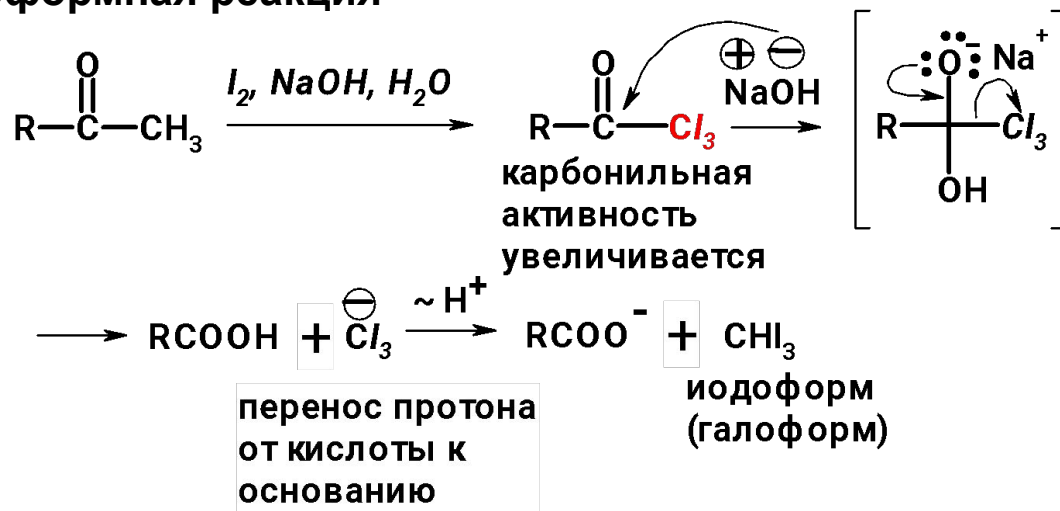


Катализ основанием

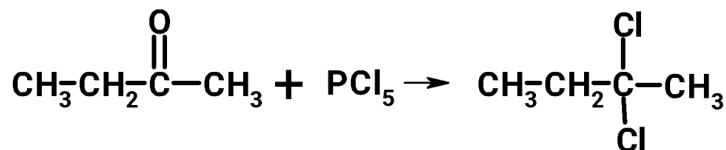
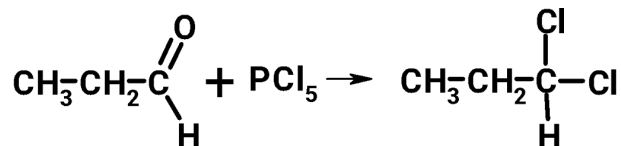


В щелочной среде возможно введение в α -положение трех атомов галогена

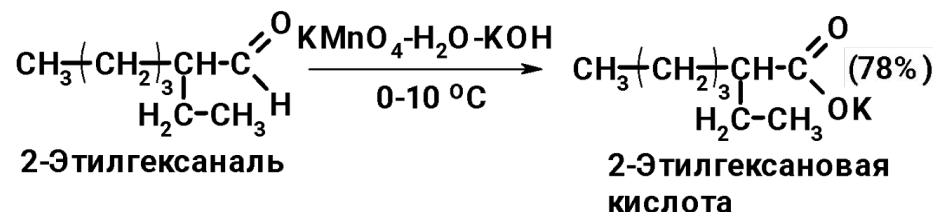
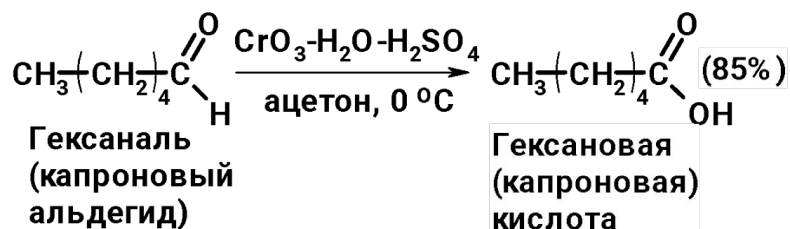
Галоформная реакция



Реакция с PCl_5 – получение геминальных дихлорпроизводных углеводородов.

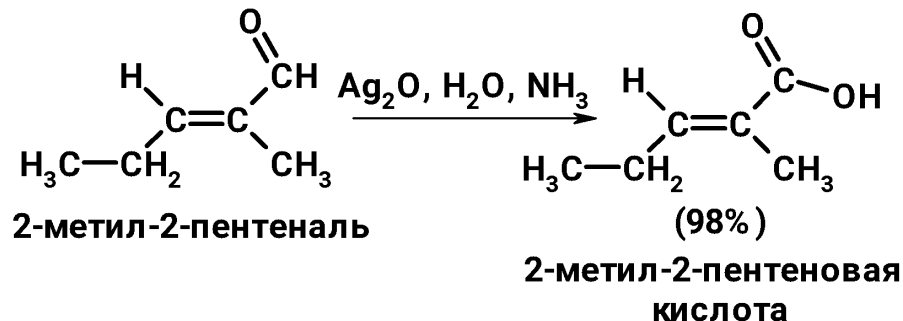
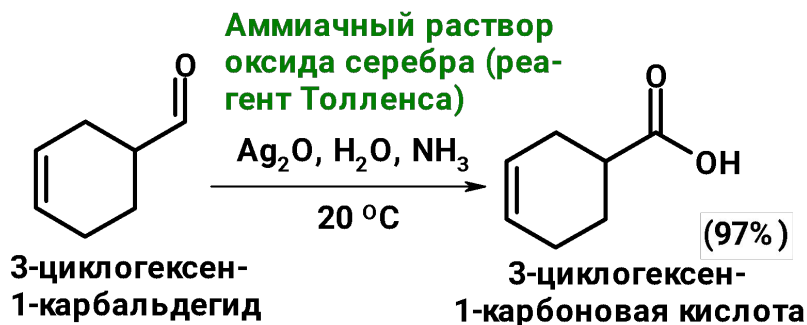


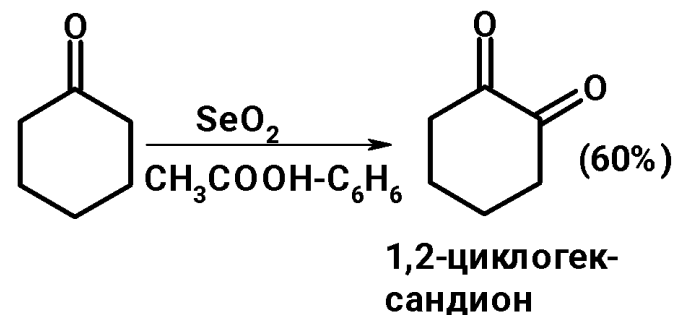
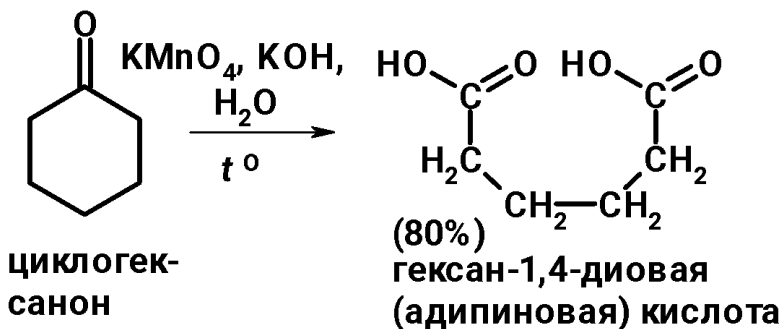
Окисление альдегидов и кетонов



Реакция «серебряного зеркала».

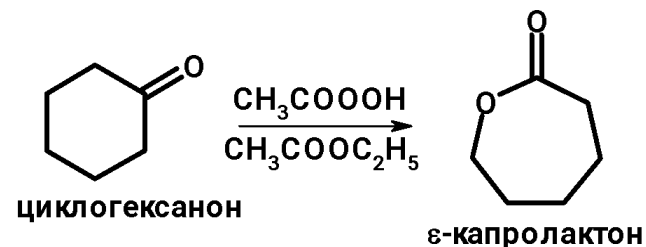
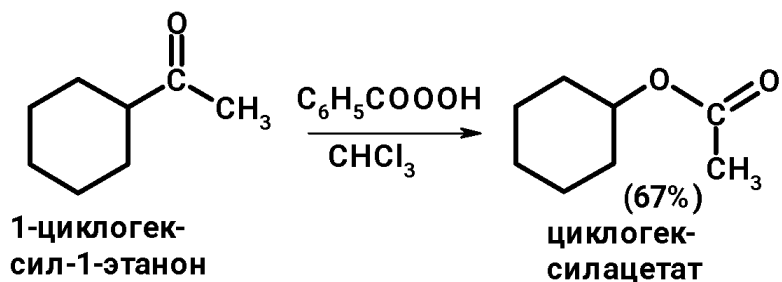
Окисление в присутствии других функциональных групп: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2OH и др.



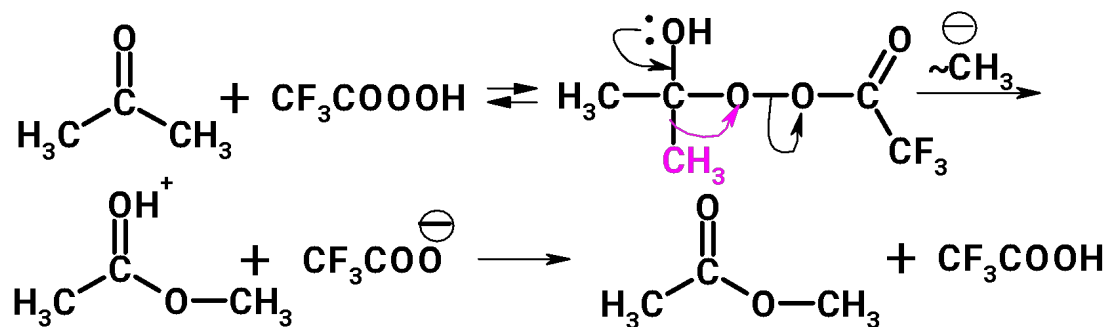


Реакция Байера-Виллигера

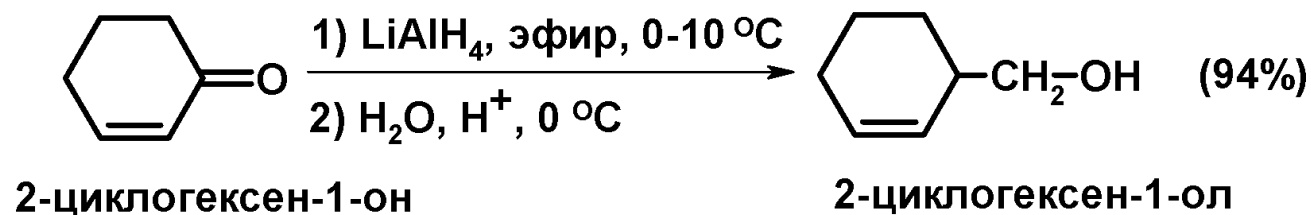
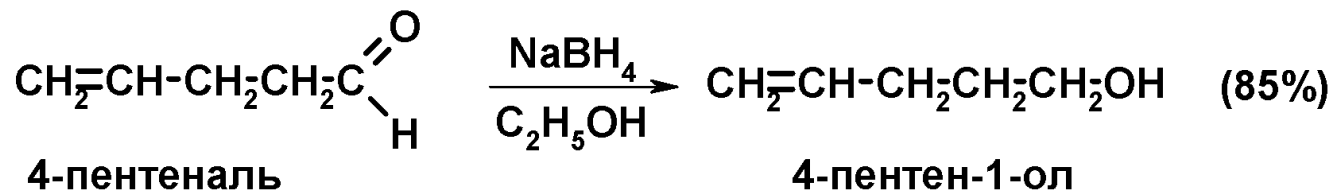
Взаимодействие кетонов с перкислотами



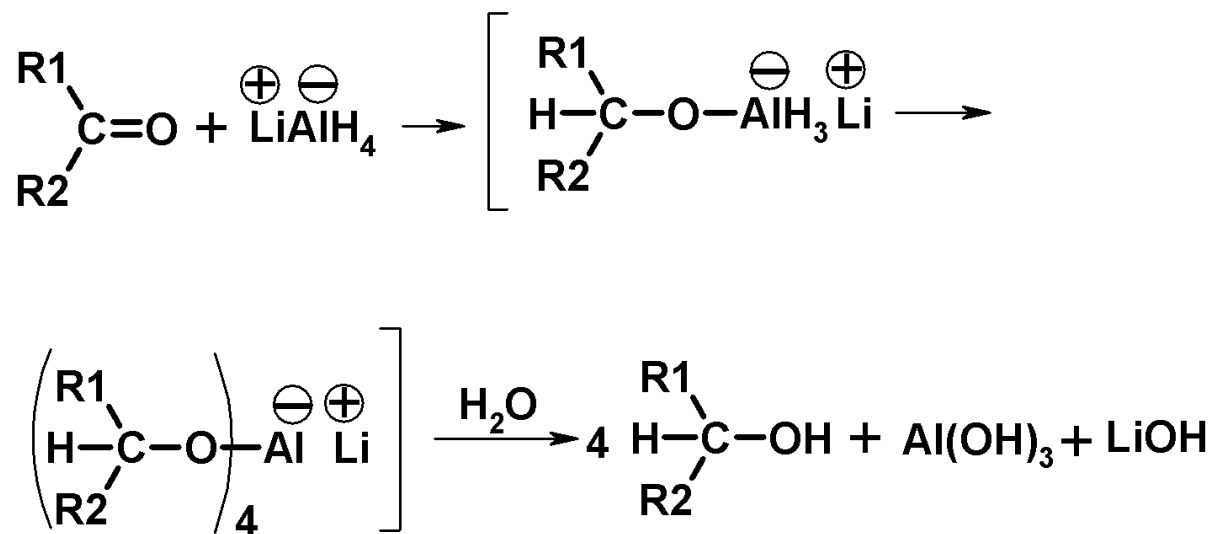
Механизм: анионотропная миграция алкильной группы



Восстановление альдегидов и кетонов

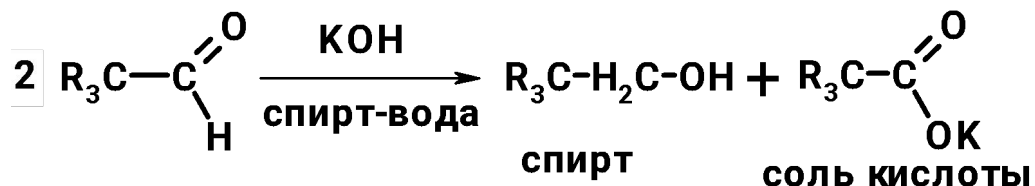
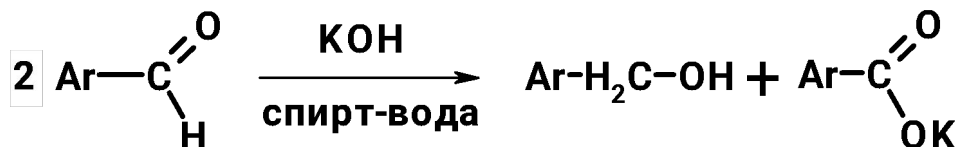


Механизм восстановления LiAlH_4

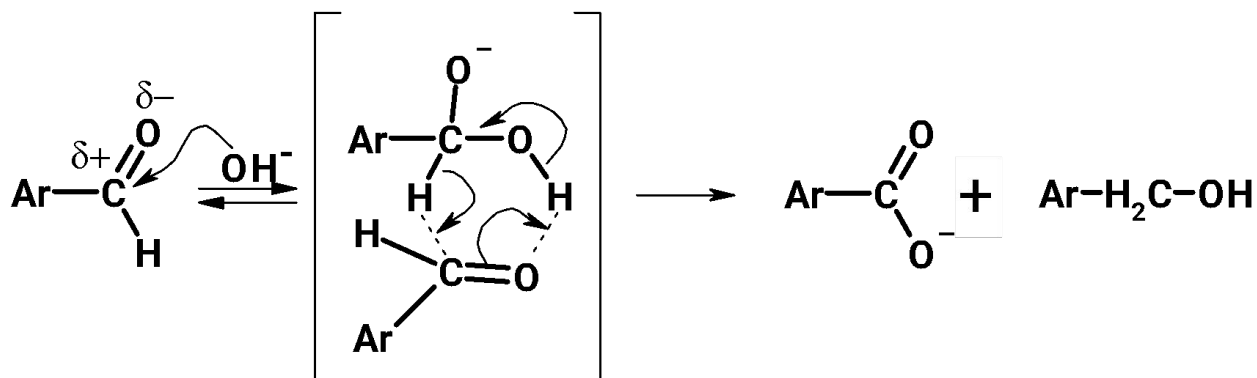


Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

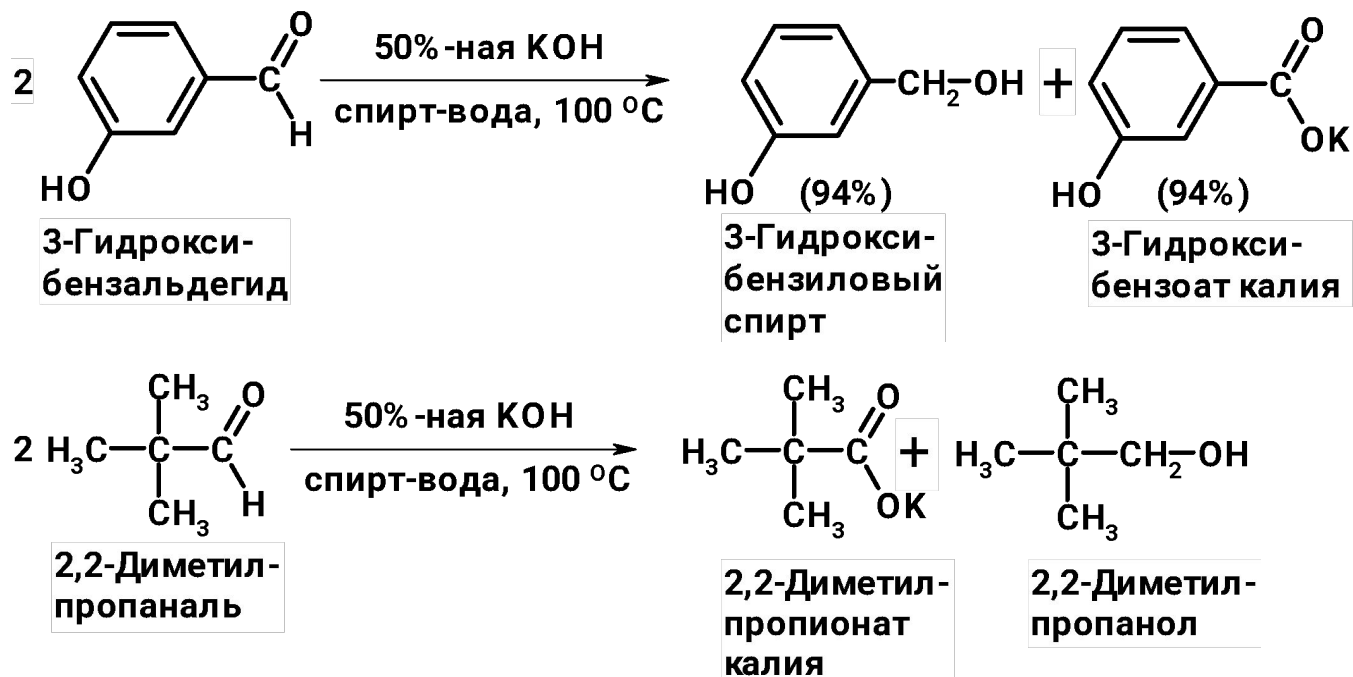
Альдегиды, не имеющие α -С-Н-связей, в присутствии щелочи подвергаются реакции диспропорционирования:



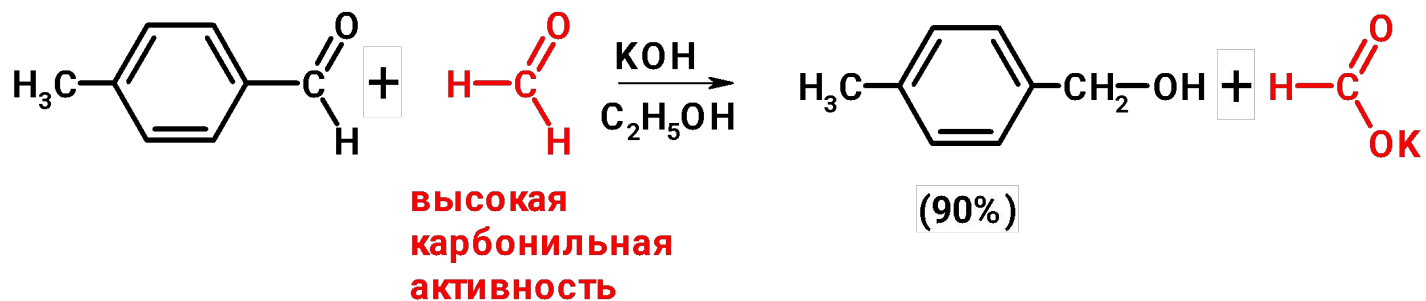
Механизм



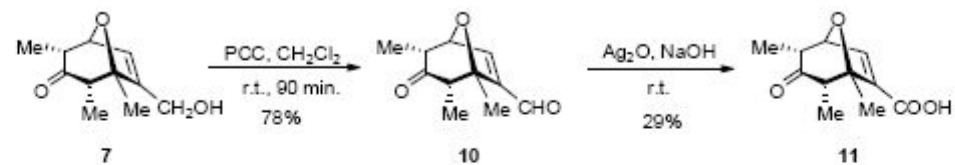
$$v = k[\text{ArCHO}]^2[\text{OH}^-]$$



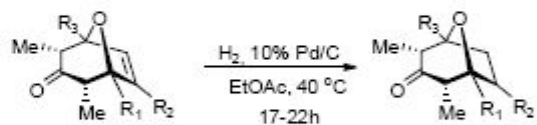
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



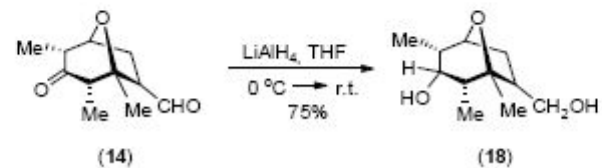
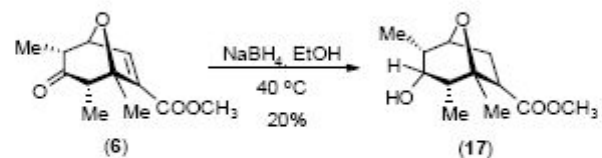
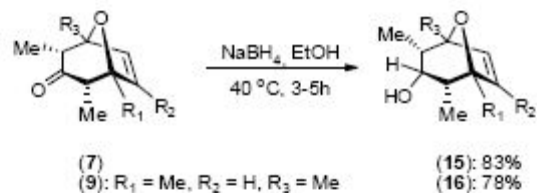
Scheme 2. Synthetic functional group interconversions of oxabicycles **6**, **7** and **9**.



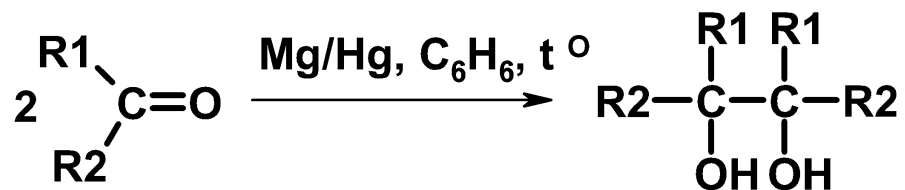
РСС-пиридиний хлорхромат



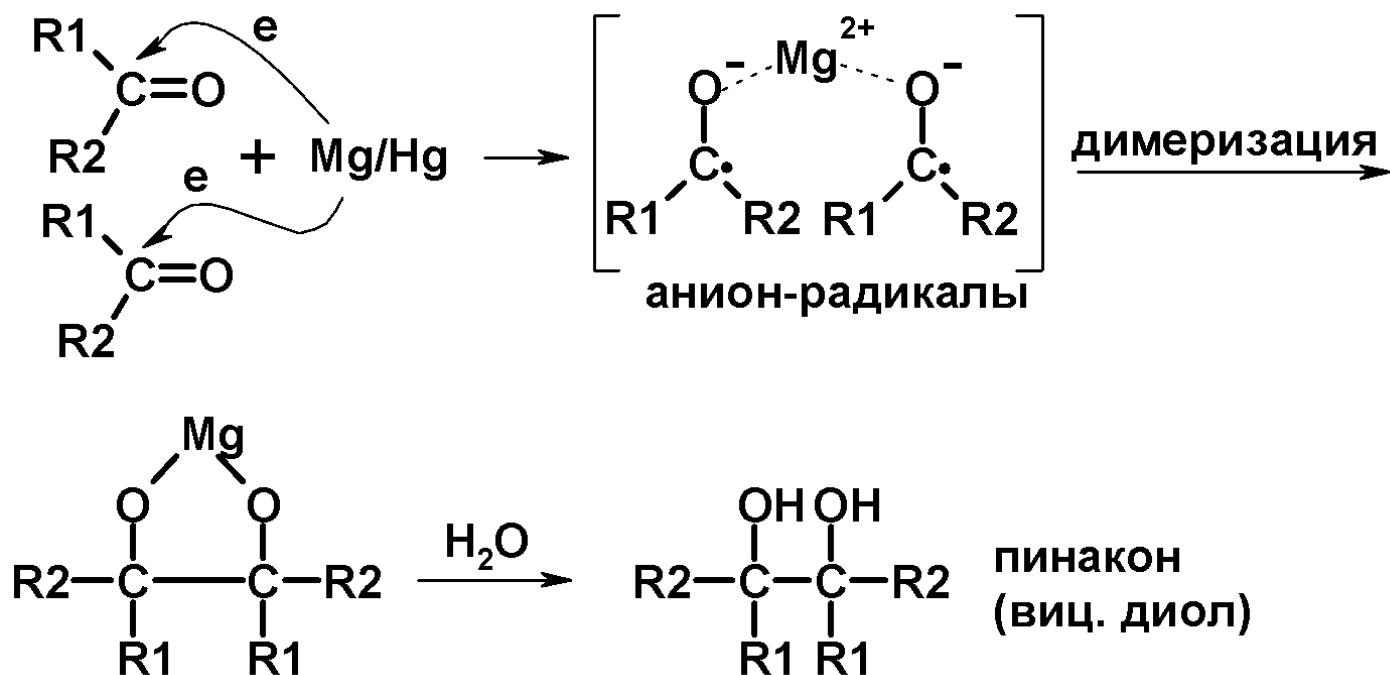
(6): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{COOCH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$ (12): 92%
 (7): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{R}_3 = \text{H}$ (13): 88%
 (10): $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{CHO}, \text{R}_3 = \text{H}$ (14): 82%



Восстановление до пинаконов

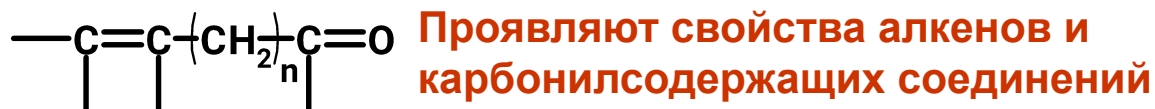


Механизм

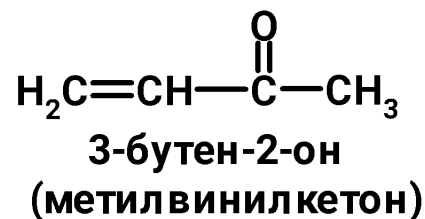
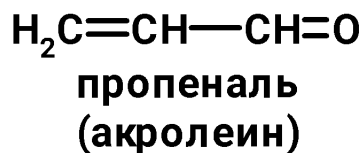
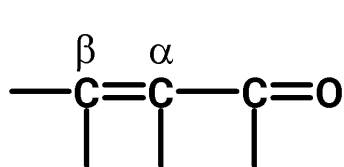


Непредельные альдегиды и кетоны

Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны

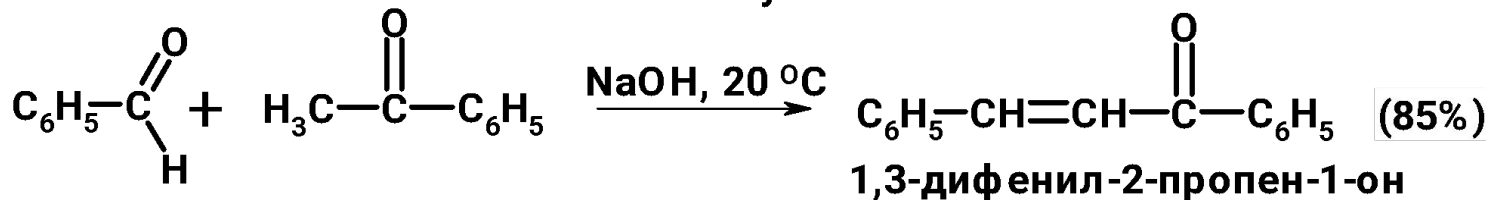
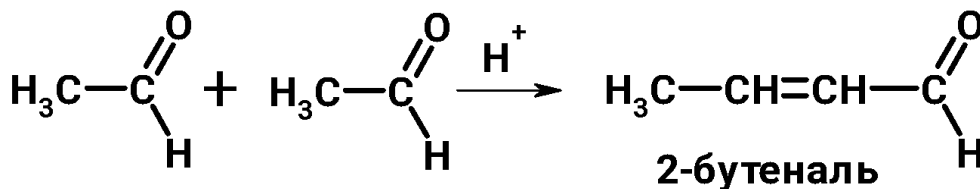


Непредельные сопряженные (α,β -ненасыщенные) альдегиды и кетоны

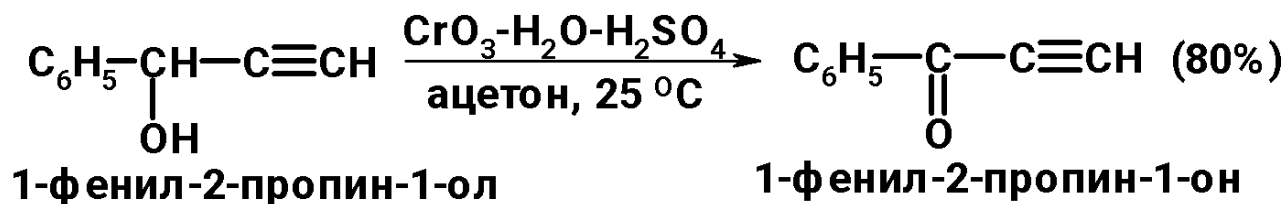
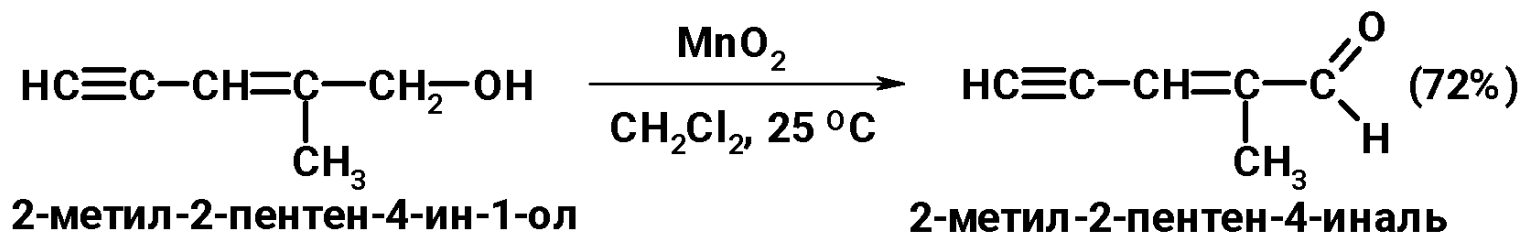


Способы получения

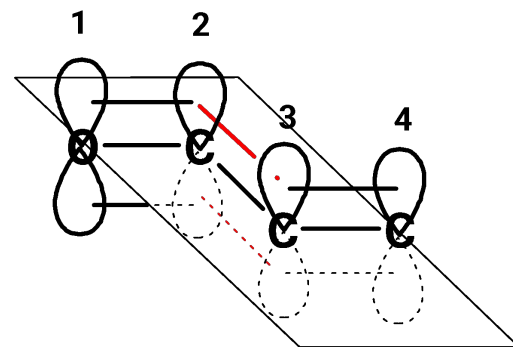
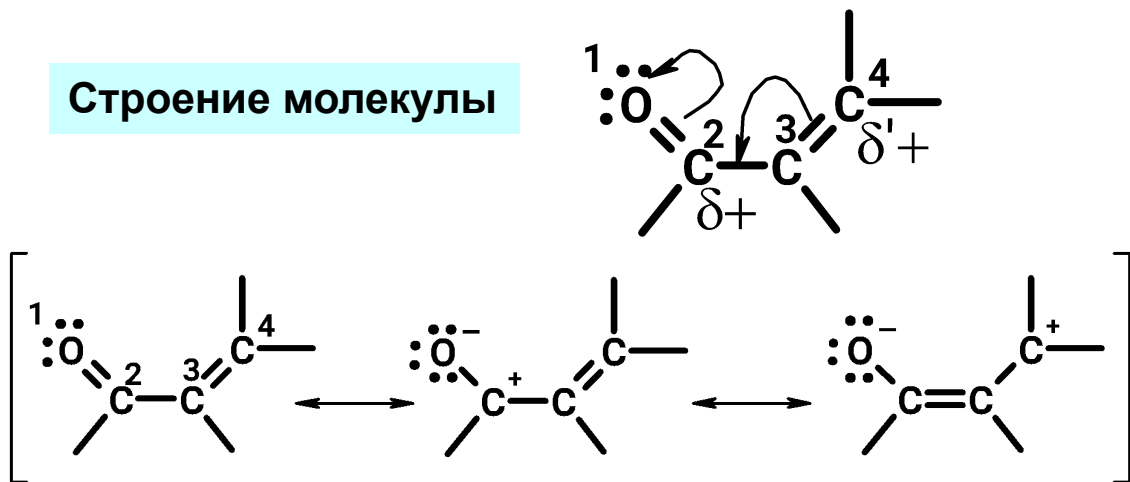
Кротоновая конденсация

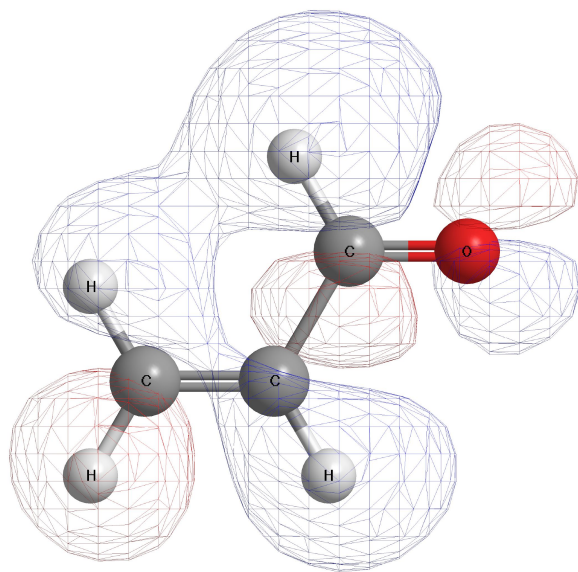


Окисление ненасыщенных спиртов



Строение молекулы

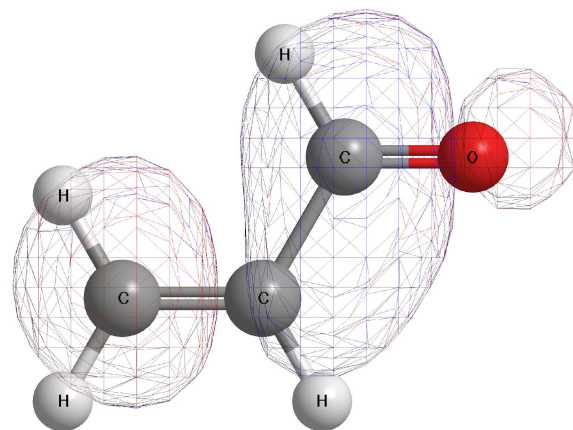




B3MO

Следствие сопряжения:

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



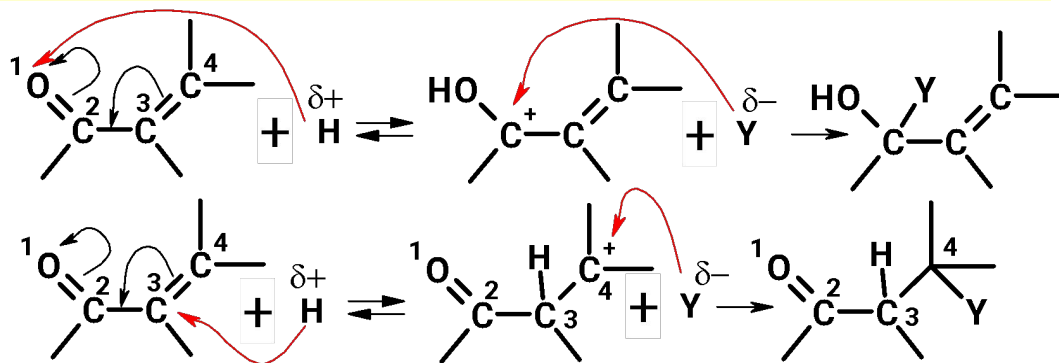
H3MO

Химические свойства

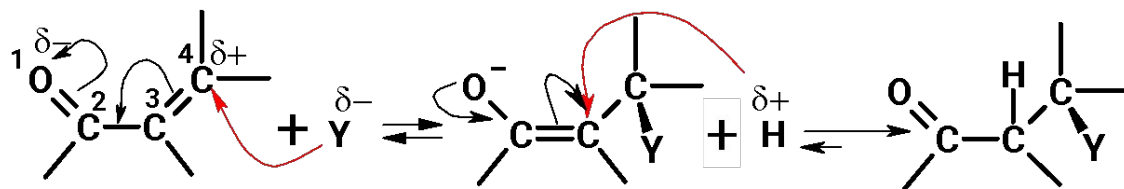
Сопряженное присоединение

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

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



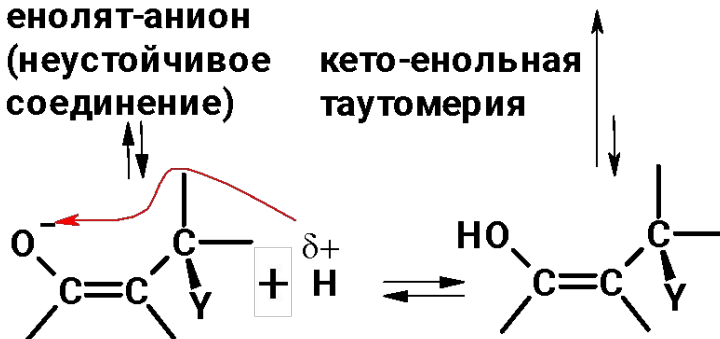
1,4-Присоединение к α,β -ненасыщенным енонам



нуклеофильная атака на активированную двойную связь

енолят-анион (неустойчивое соединение)

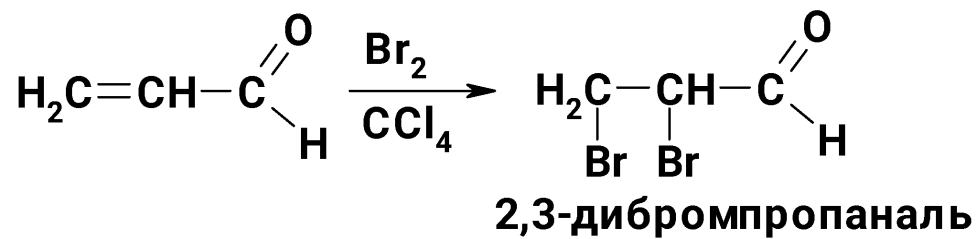
кето-енольная таутомерия



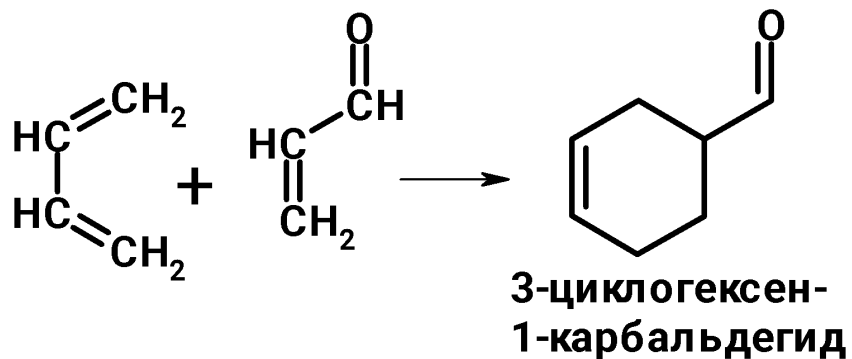
продукт 1,4-присоединения - енол (неустойчивое соединение)

1,2-Присоединение по C=C связи

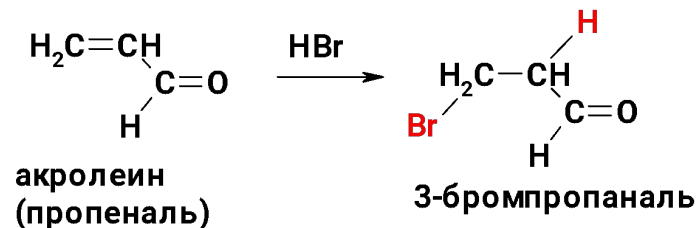
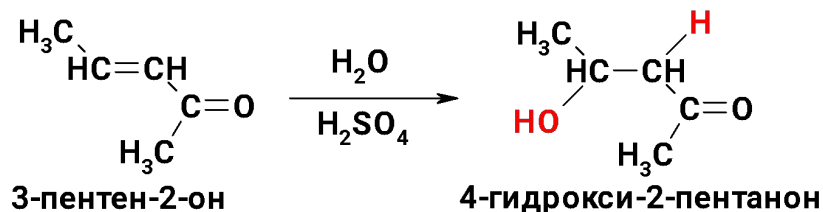
Галогенирование



Реакция Дильса-Альдера

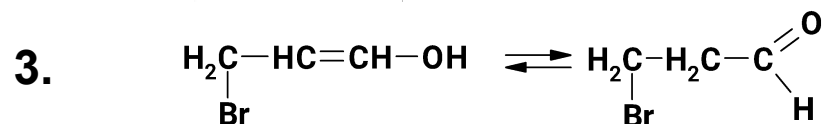
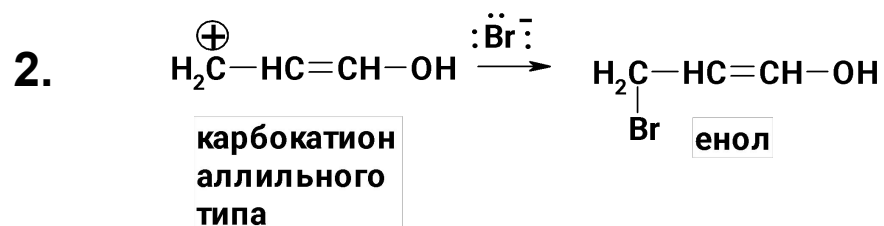
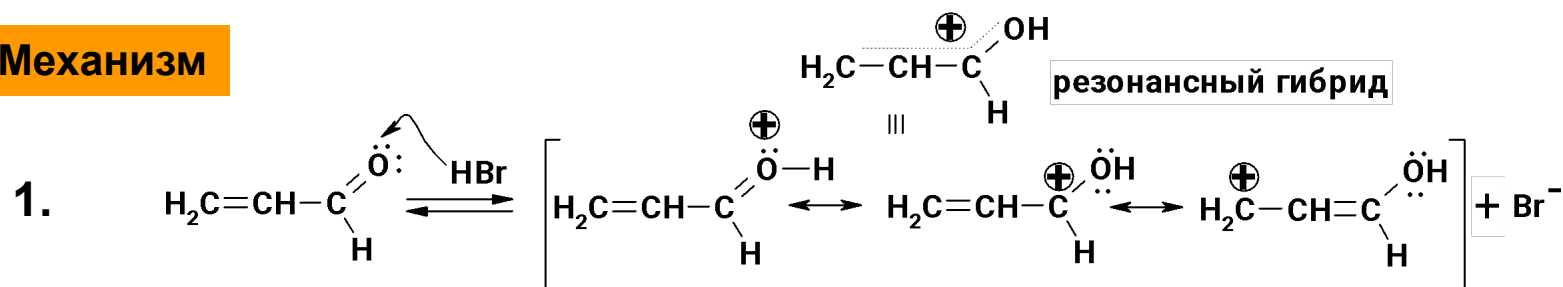


1,4-Присоединение электрофильных реагентов



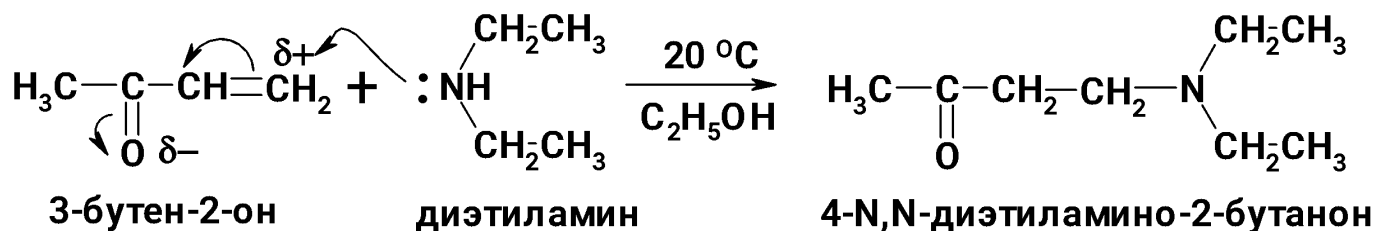
НCl, HBr, H₂O/H⁺, CH₃OH/H⁺ присоединяются «**против**» правила Марковникова

Механизм



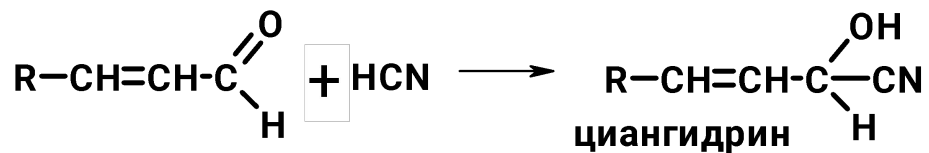
1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

Присоединение аминов

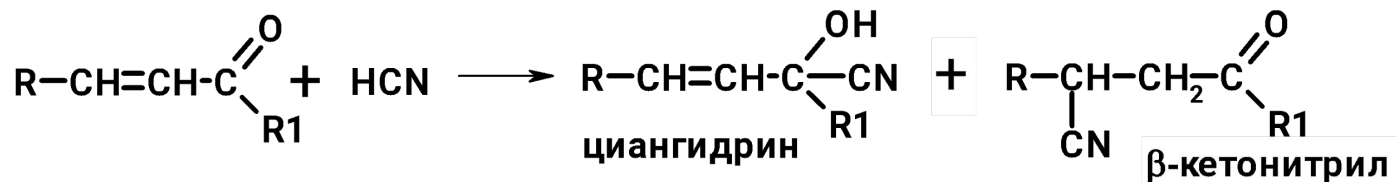


Присоединение HCN

Для α,β -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по $\text{C}=\text{O}$ связи.

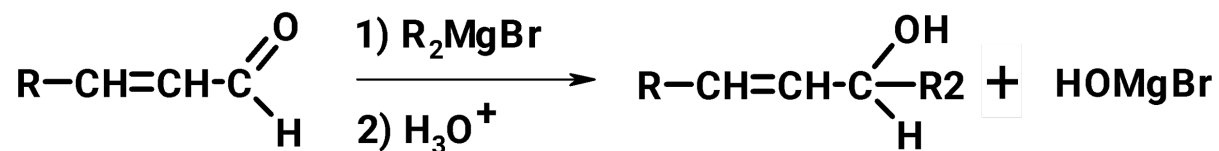


Для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)

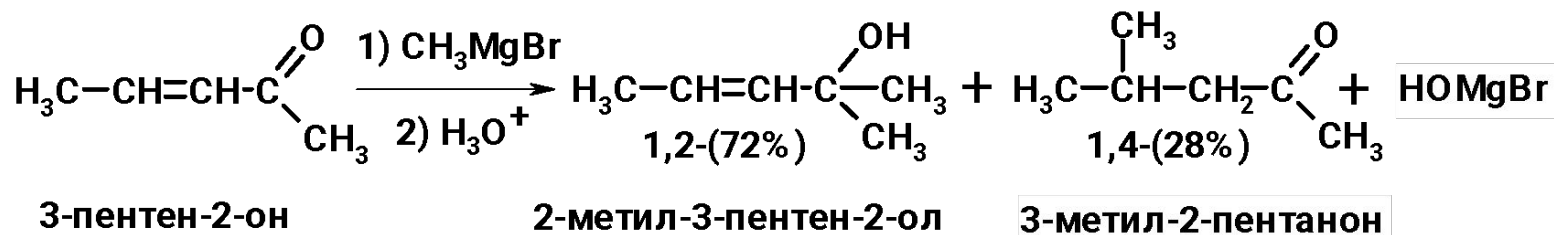
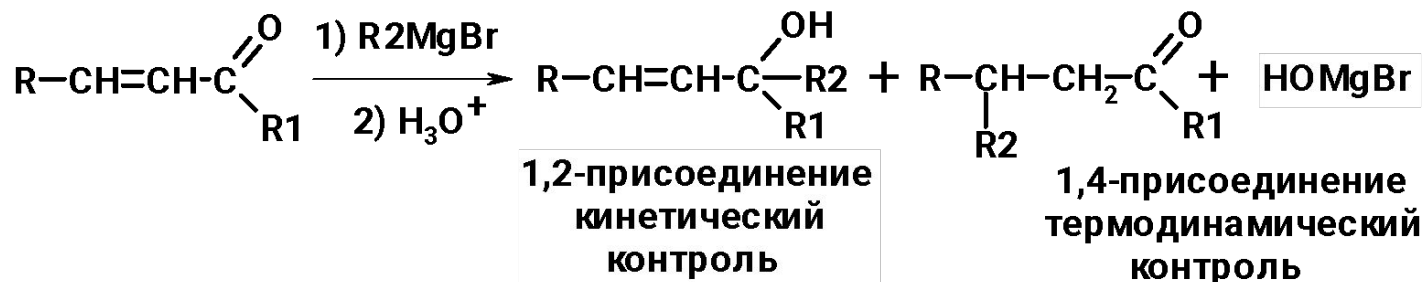


Присоединение реактивов Гриньяра

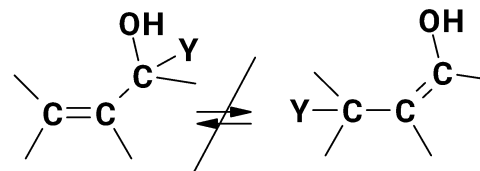
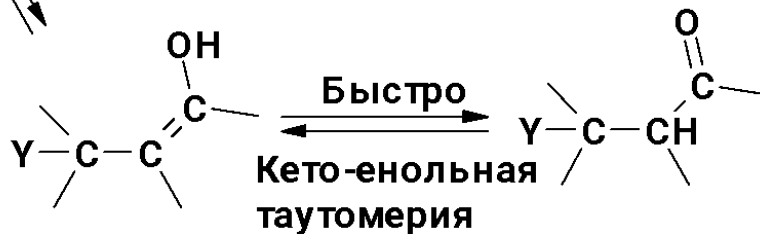
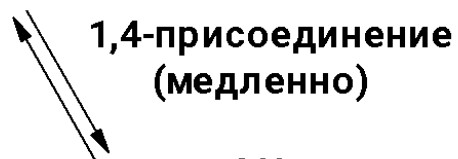
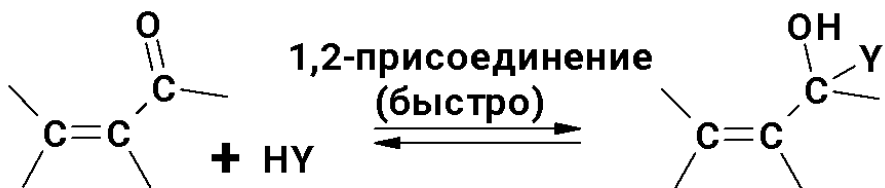
Для α,β -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



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

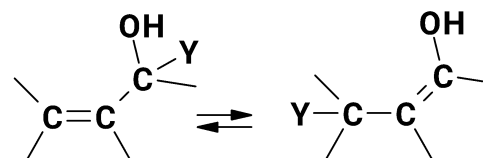


Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



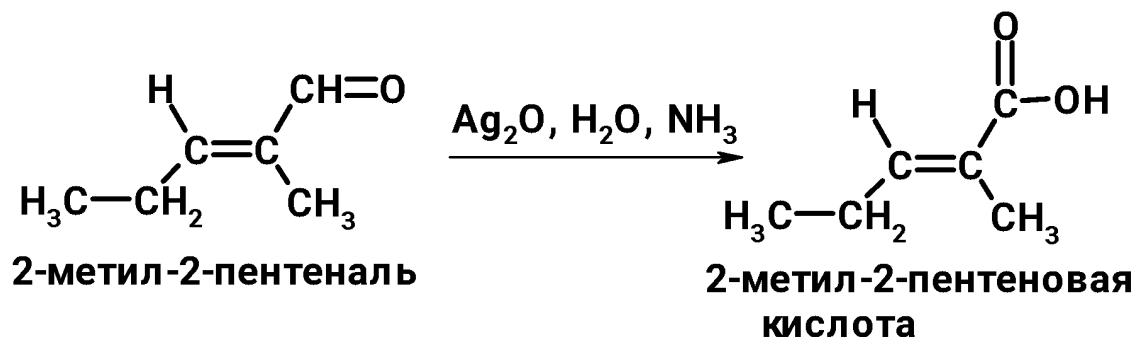
Менее стабильный продукт, быстрее образуется. Продукты 1,2-и 1,4-присоединения не находятся в равновесии. Кинетический контроль.

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



Окисление

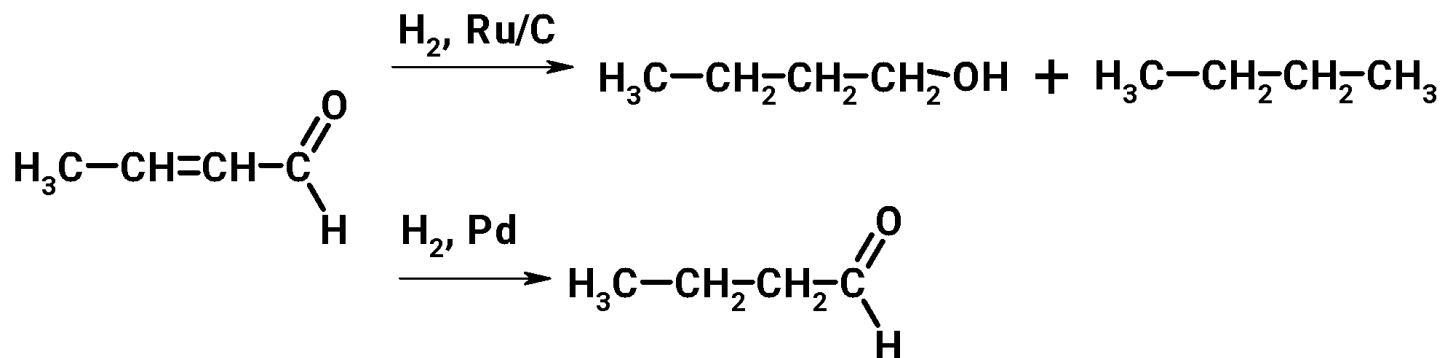
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.

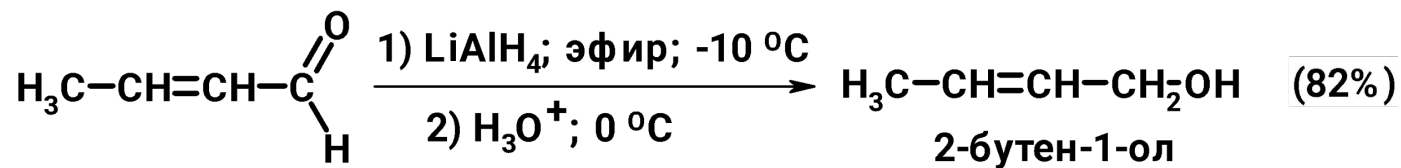
Восстановление

Каталитическое восстановление



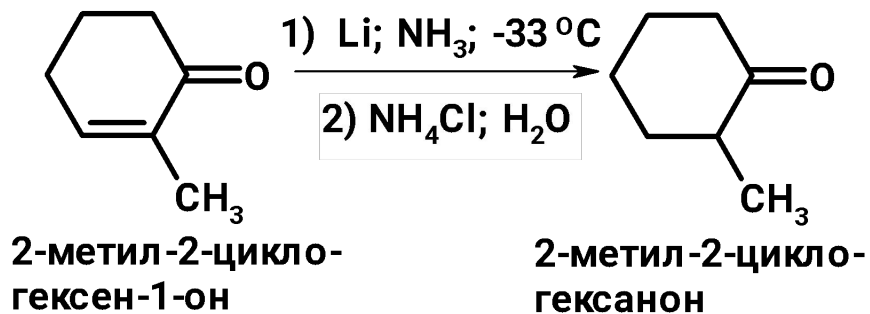
Селективное восстановление C=O группы.

Восстановители LiAlH_4 , NaBH_4

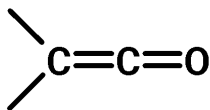


Селективное восстановление C=C группы.

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



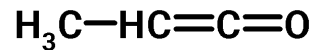
Кетены



кумулятивные
двойные связи



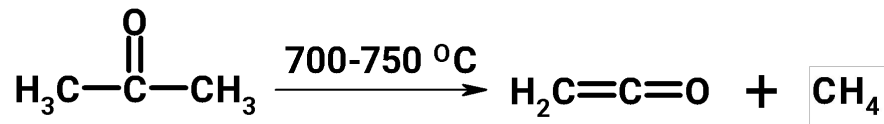
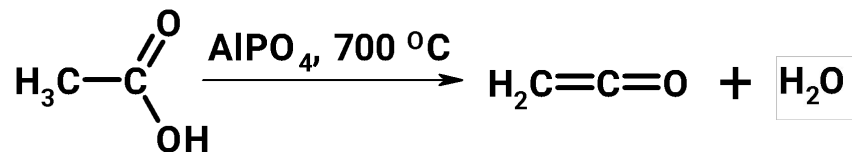
кетен



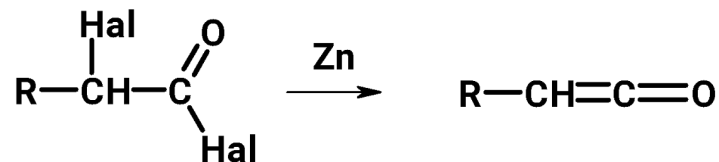
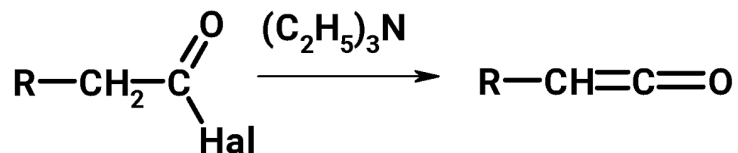
метилкетен

Способы получения

Пиролиз

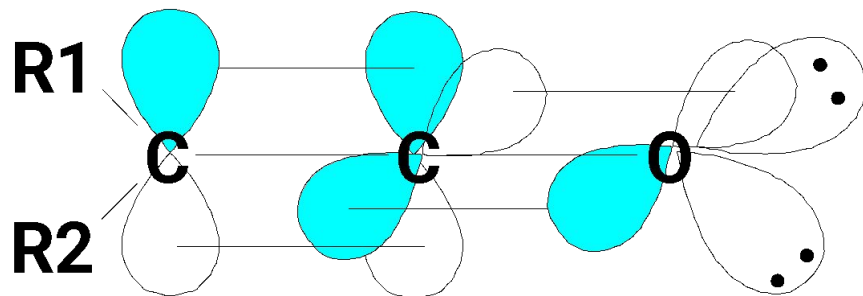
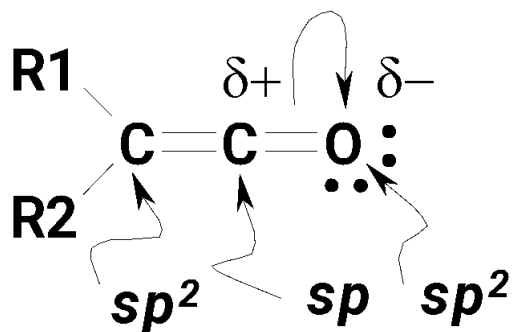


Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



Физические свойства и строение молекулы

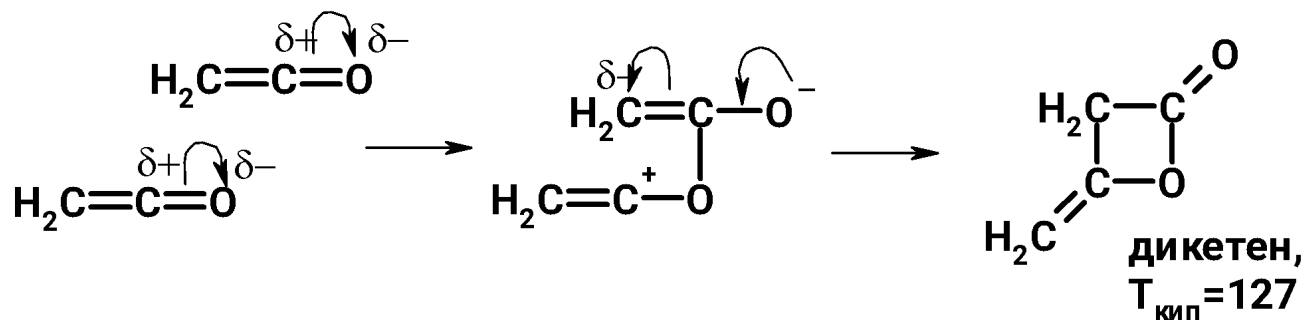
Кетен – газ, $T_{\text{кип}} = -41\text{ }^{\circ}\text{C}$



Химические свойства

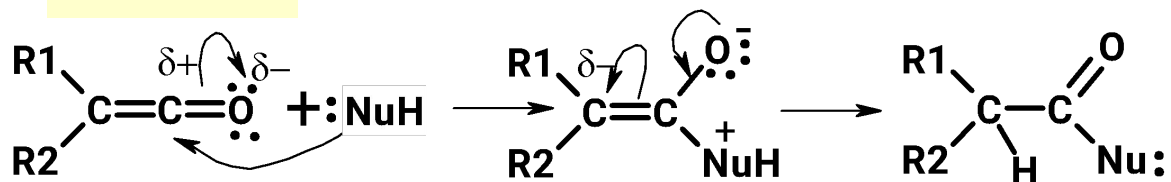
Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

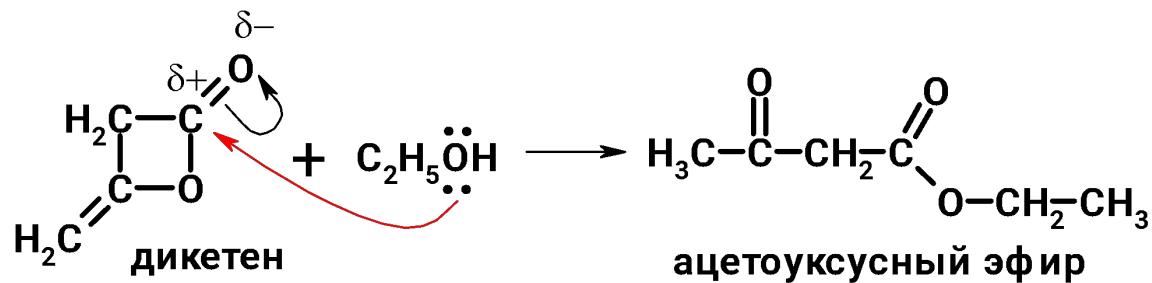
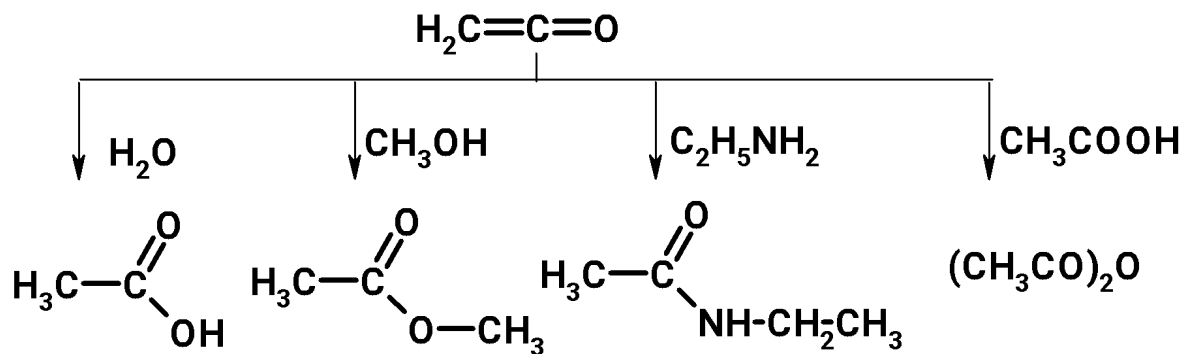


Реакции с нуклеофилами

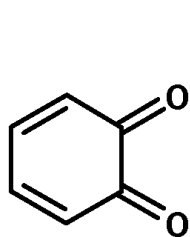
Механизм



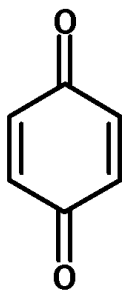
Примеры реакций



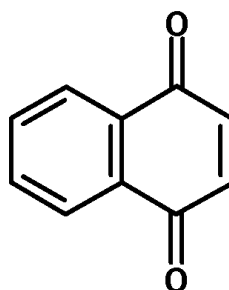
Хиноны



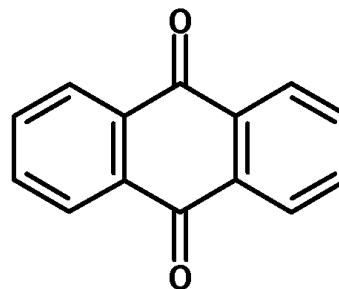
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



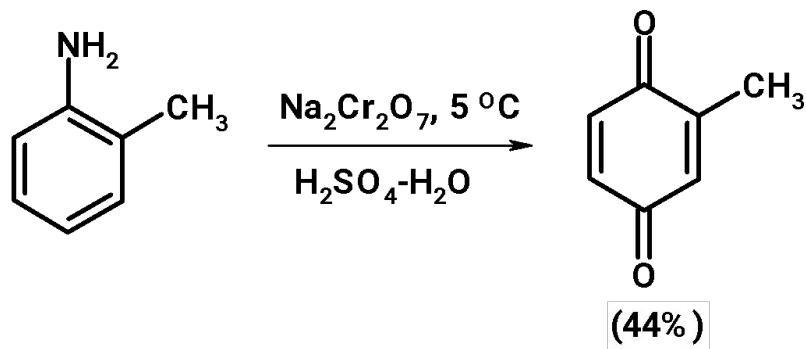
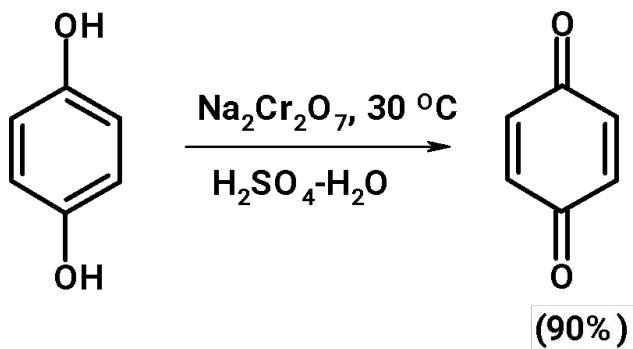
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

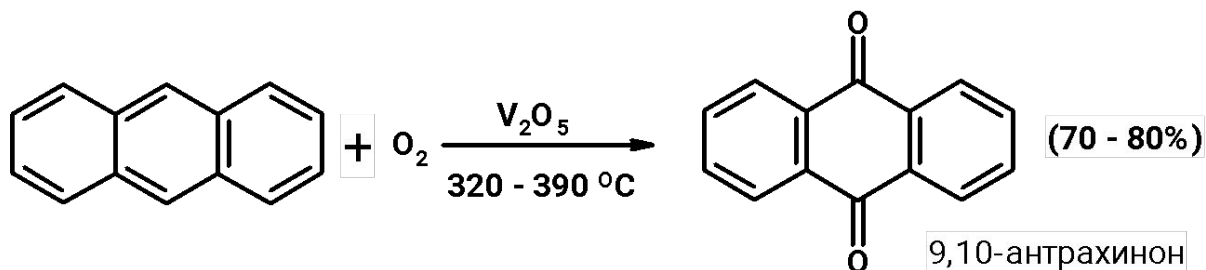
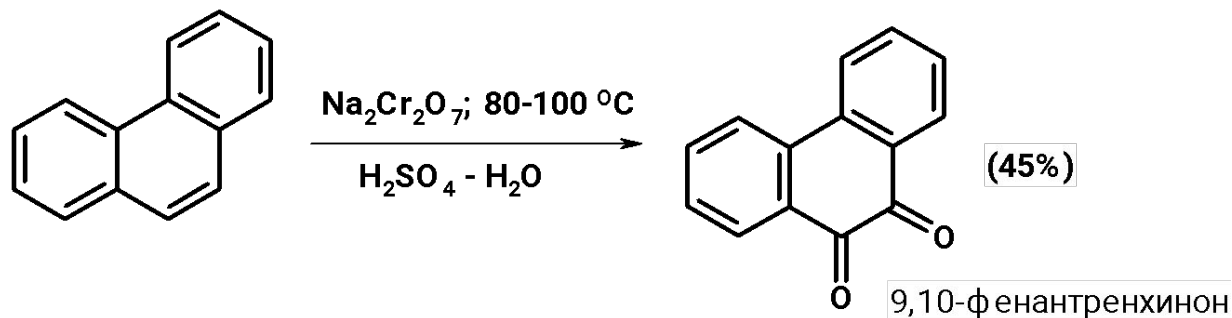
Способы получения

Реакция окисления фенолов и аминов

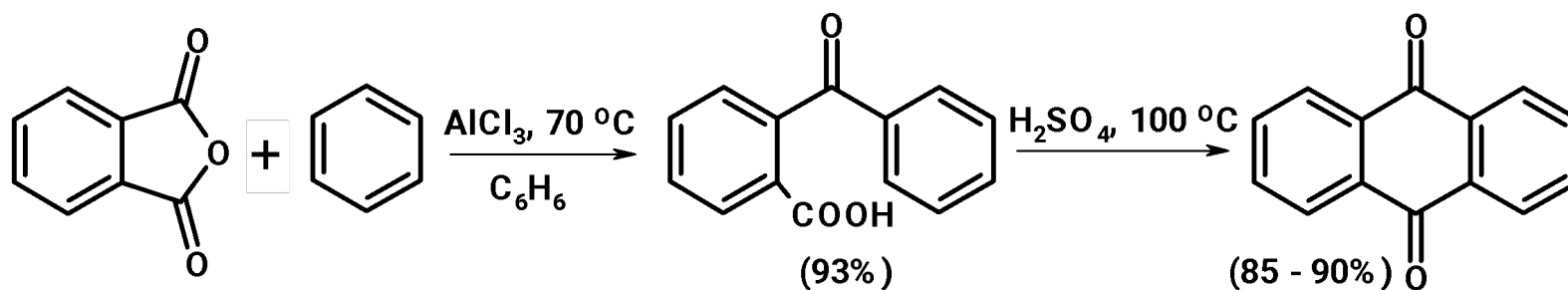


Окисление полициклических ароматических углеводородов

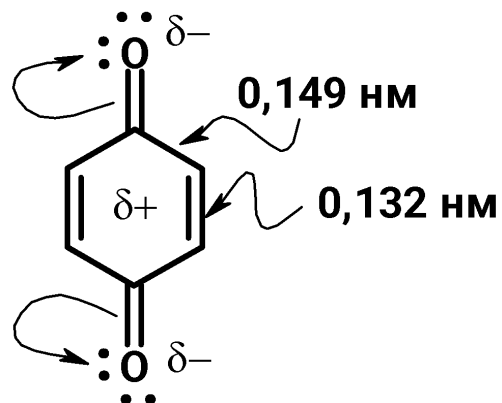
Промышленный метод получения антрахинона и фенантрехинона



Ацилирование бензола



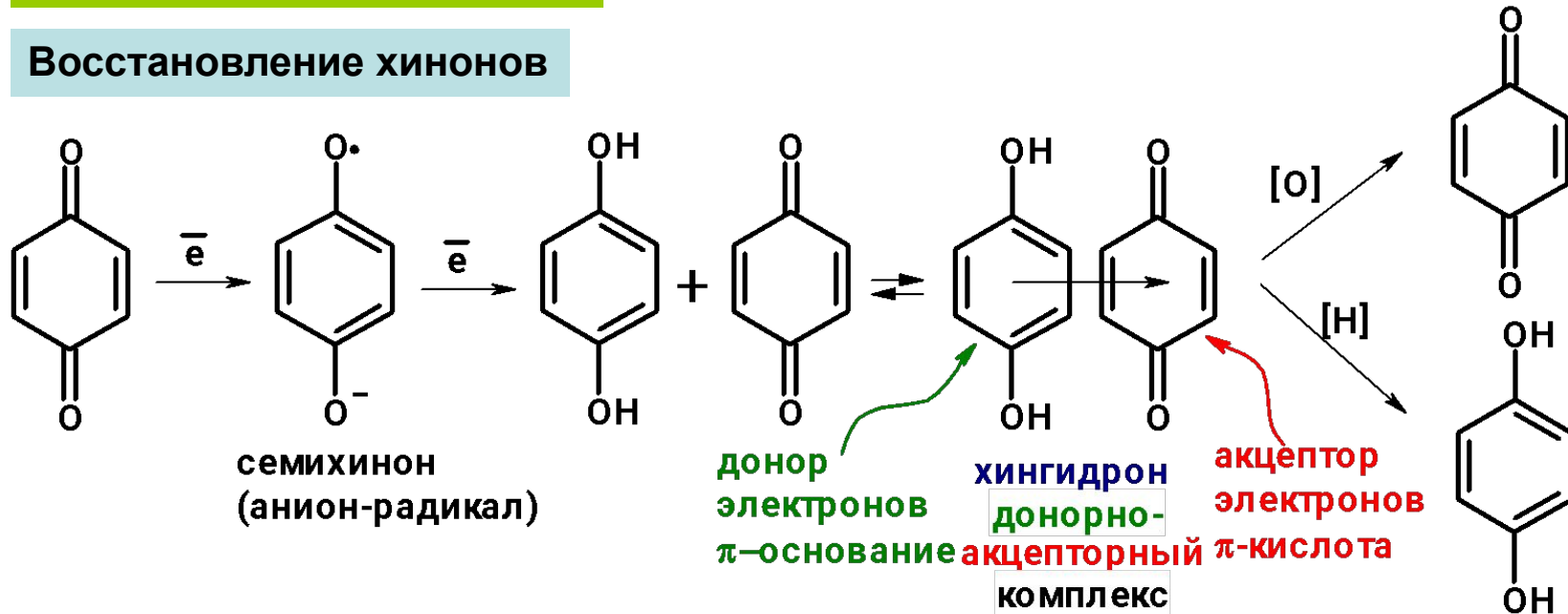
Строение молекулы



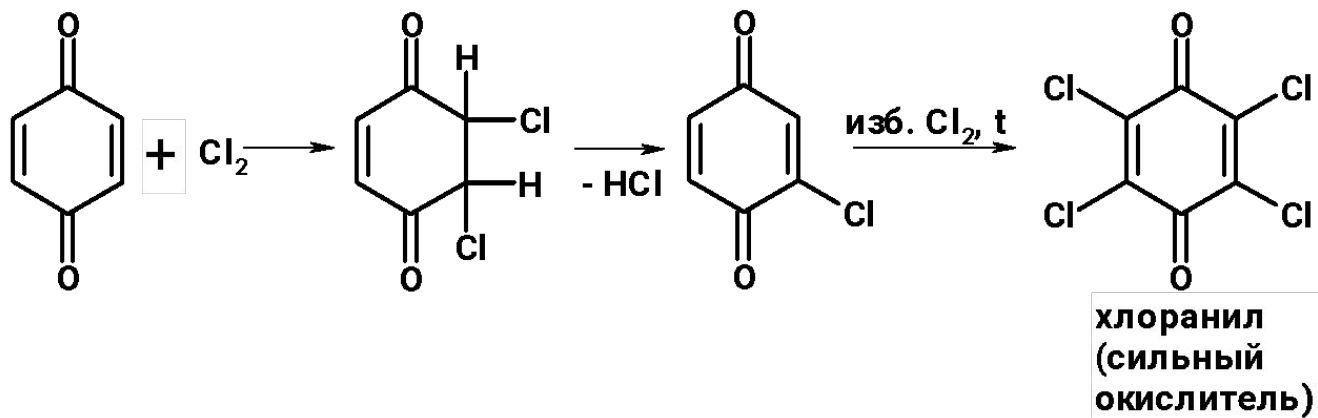
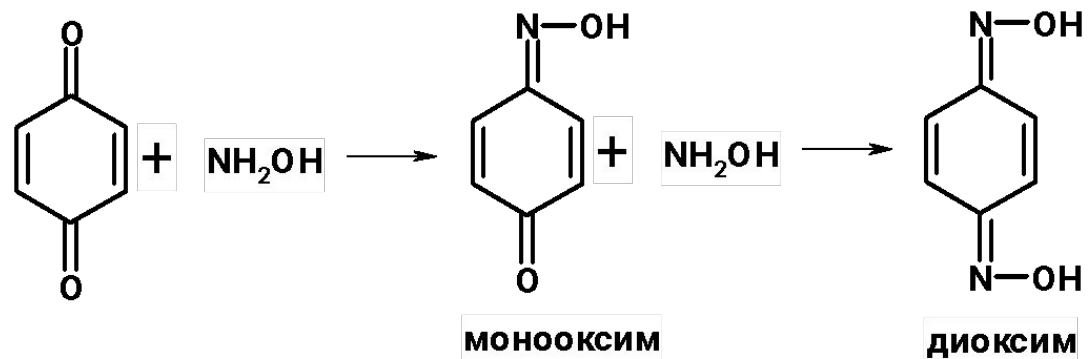
Хиноны – α,β -непредельные кетоны

Химические свойства

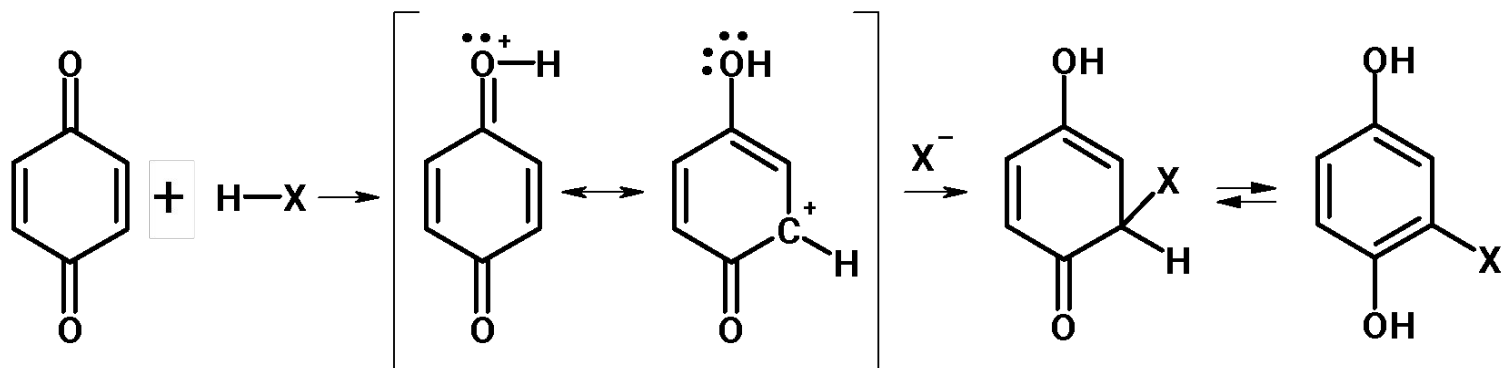
Восстановление хинонов



1,2-Присоединение

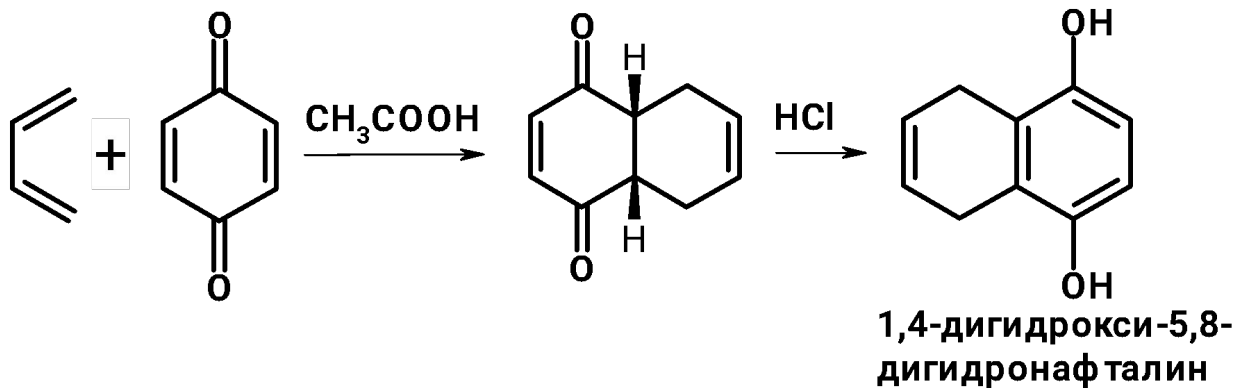


1,4-Присоединение

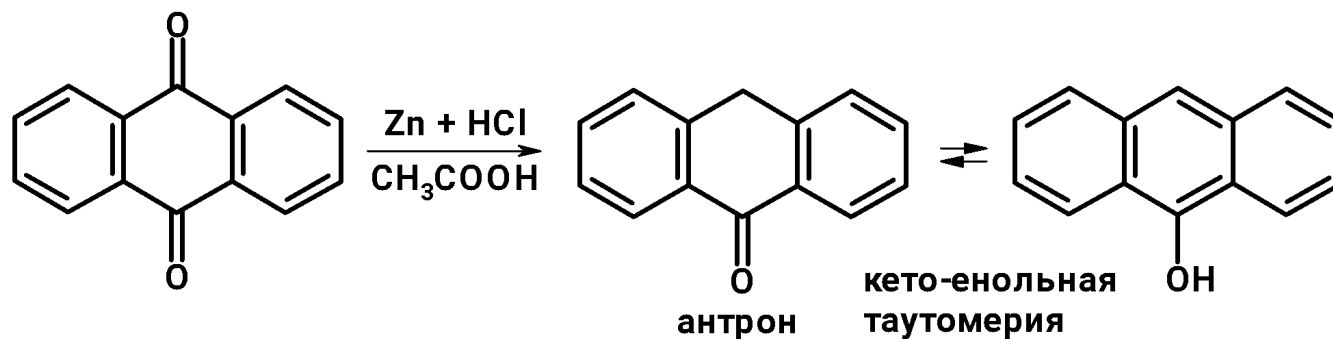


$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$

Реакция Дильса-Альдера



Восстановление антрахинона



Электрофильное замещение

