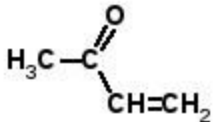


Карбонильные соединения

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

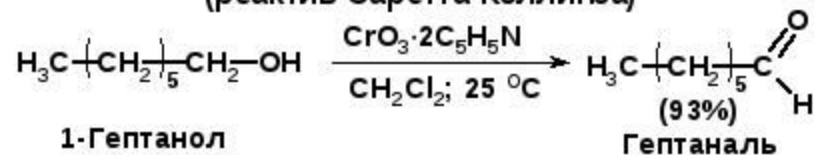
		IUPAC	Тривиальные названия
	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
	Несимметричный, непредельный	3-Бутен-2-он	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексил-кетон
	Несимметричный, ароматический	Ацетофенон 1-Фенилэтанон	Метилфенилкетон
	Старшая группа - карбоксильная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

Способы получения

Окисление спиртов

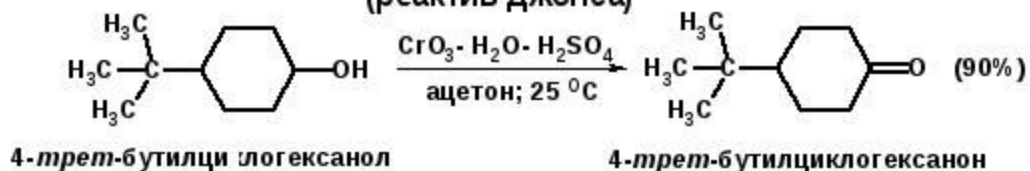
Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



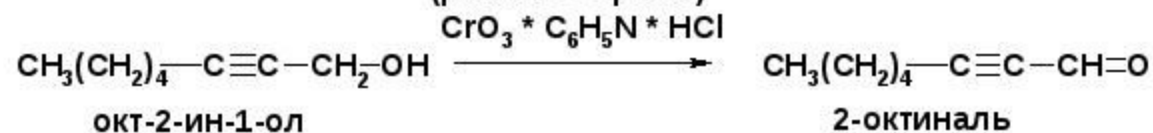
Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)



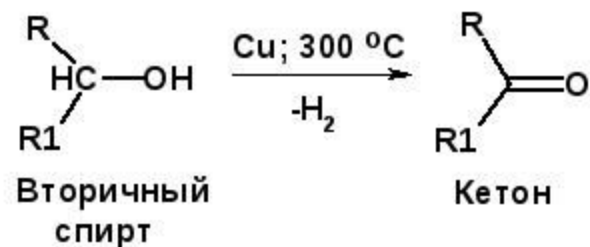
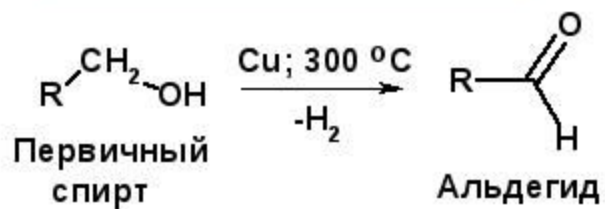
Непредельные первичные спирты - непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

Дегидрирование спиртов.

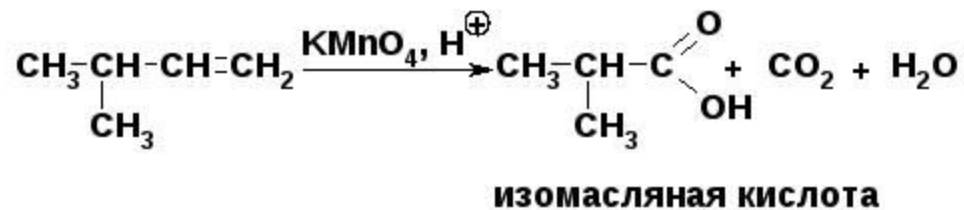
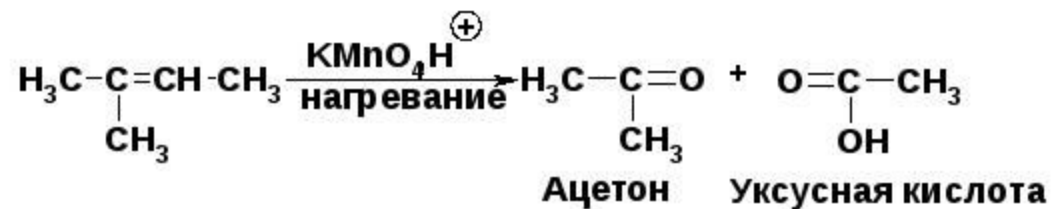


Окисление алкенов

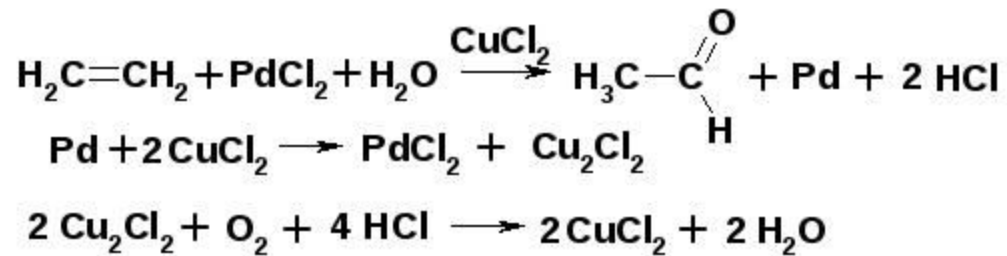
Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



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

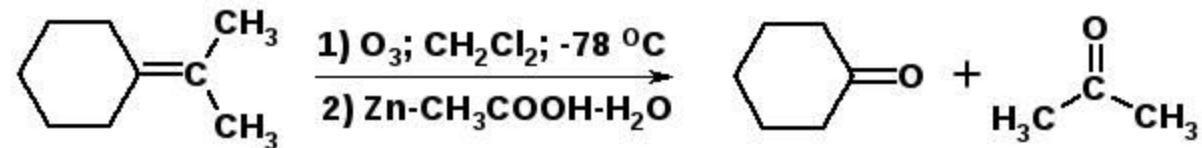
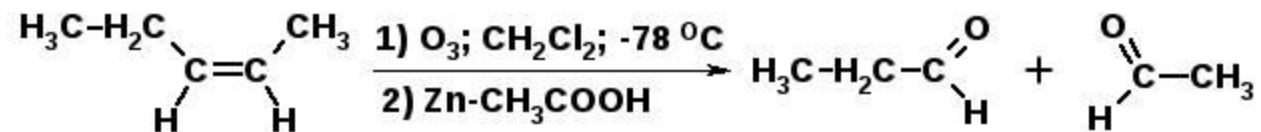


Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

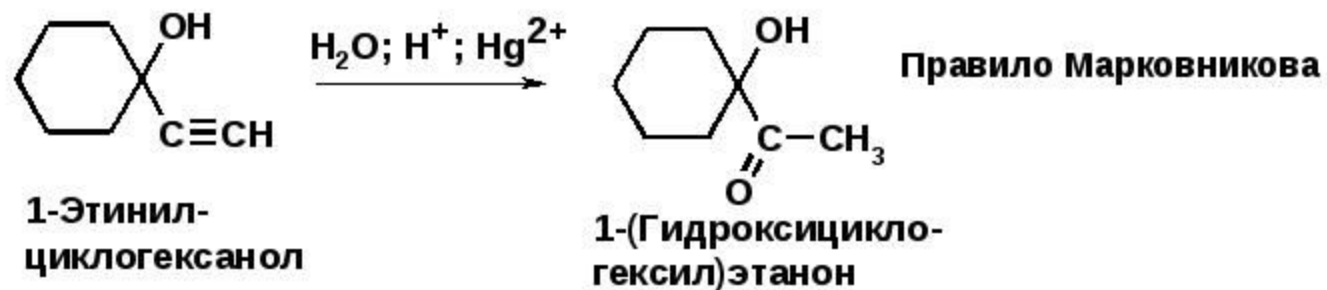
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



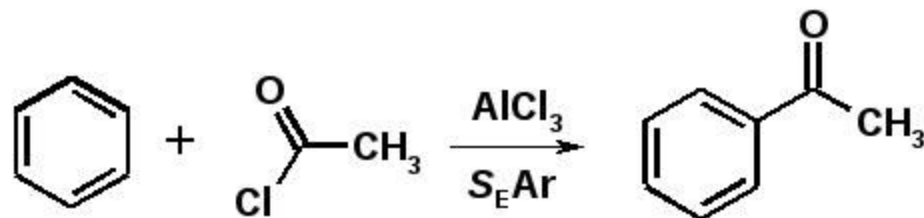
Изопропилиден-
циклогексан

Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



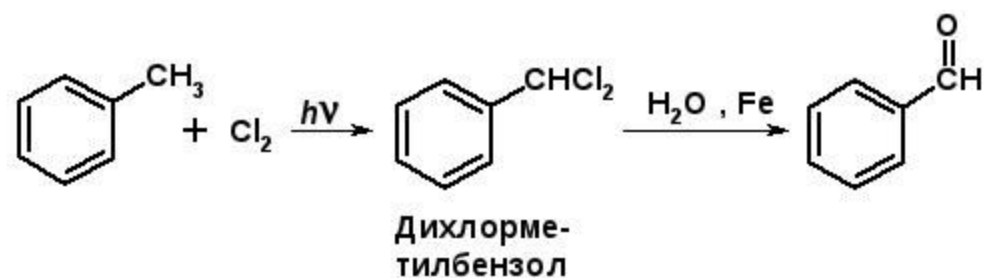
Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

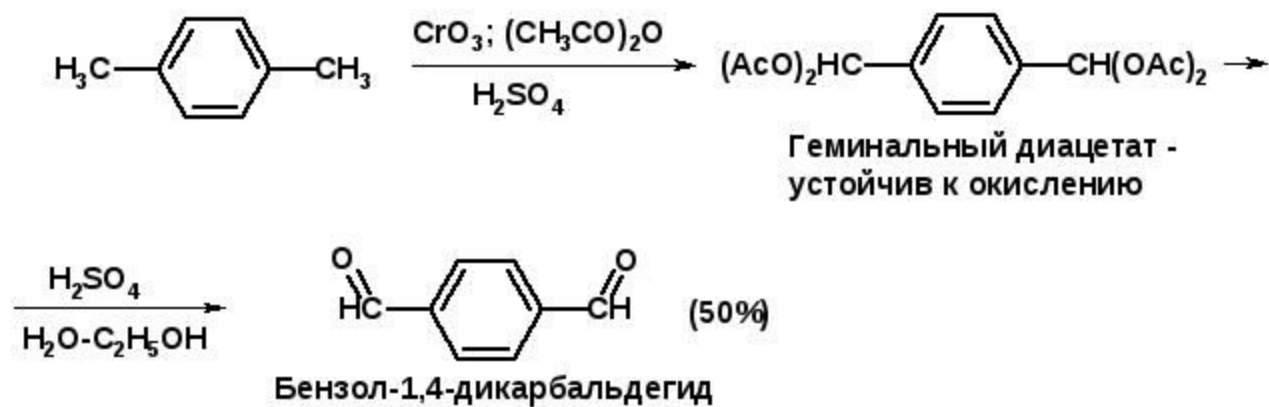


Гидролиз дигалогенпроизводных

Ароматические альдегиды

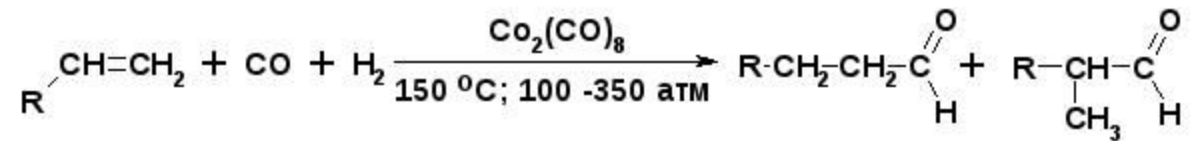


Окисление ароматических метилпроизводных

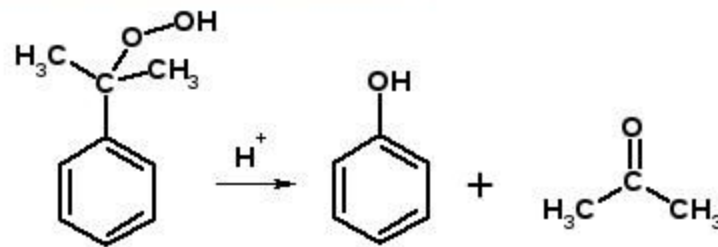


Гидроформилирование алкенов

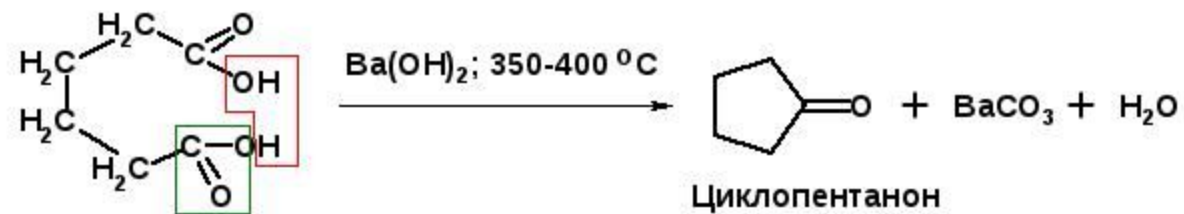
Гомогенный металлокомплексный катализ



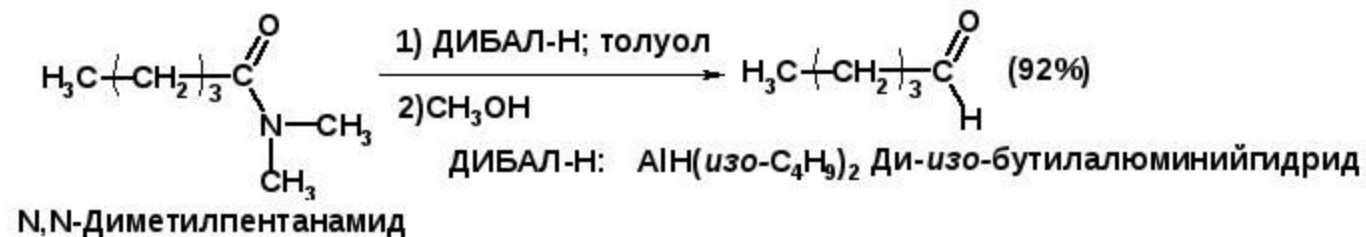
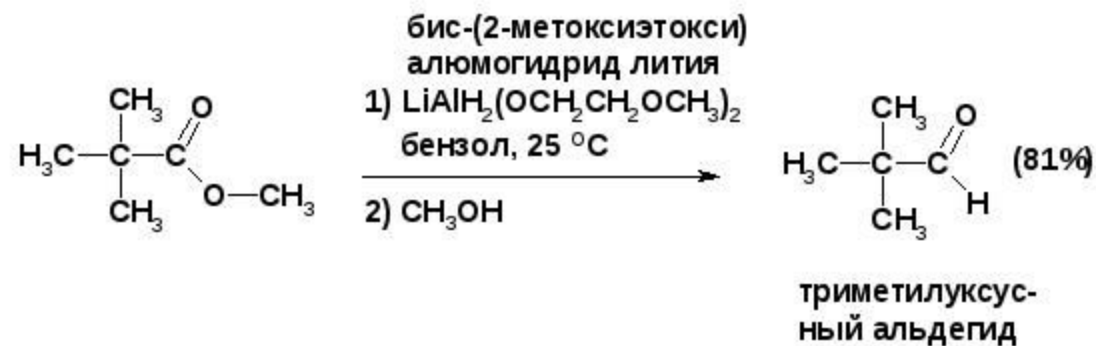
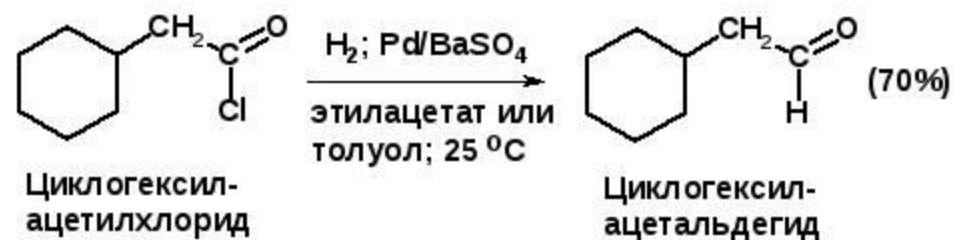
Реакция Удриса-Сергеева



Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

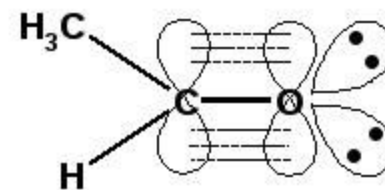
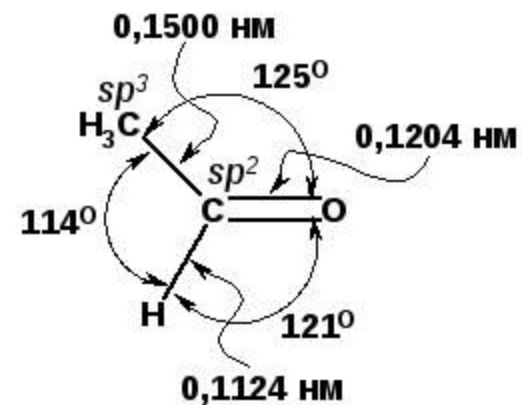


Восстановление производных карбоновых кислот

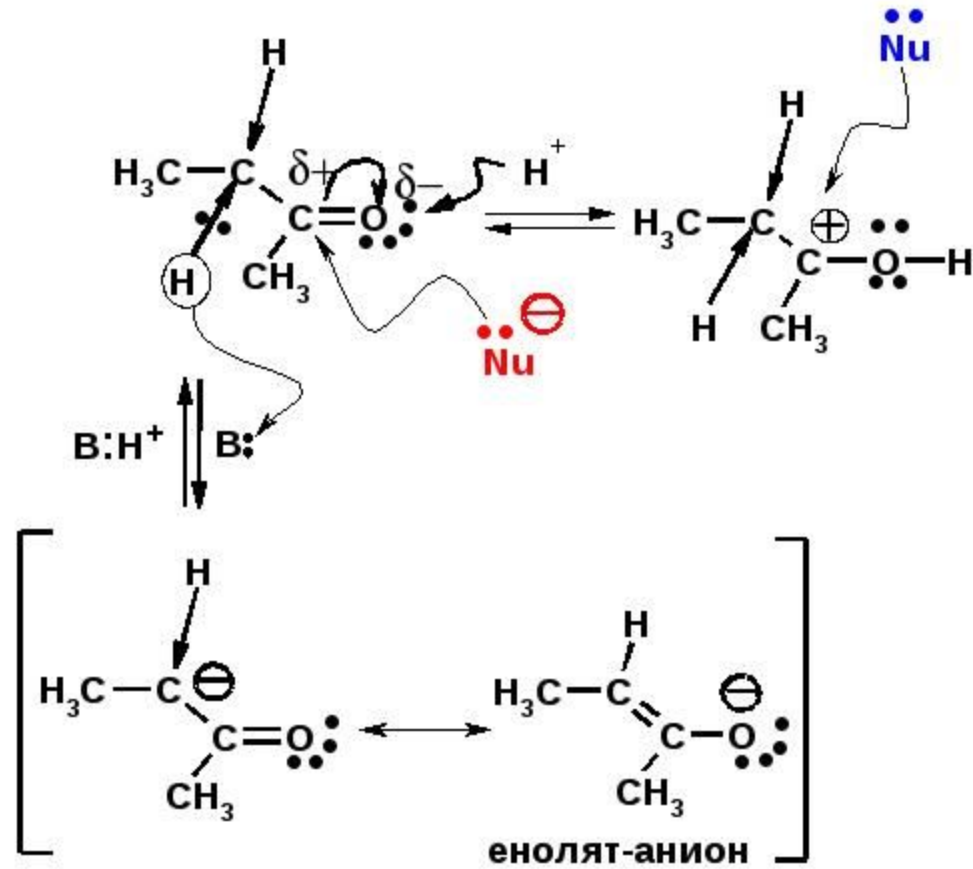


Физические свойства и строение молекулы.

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



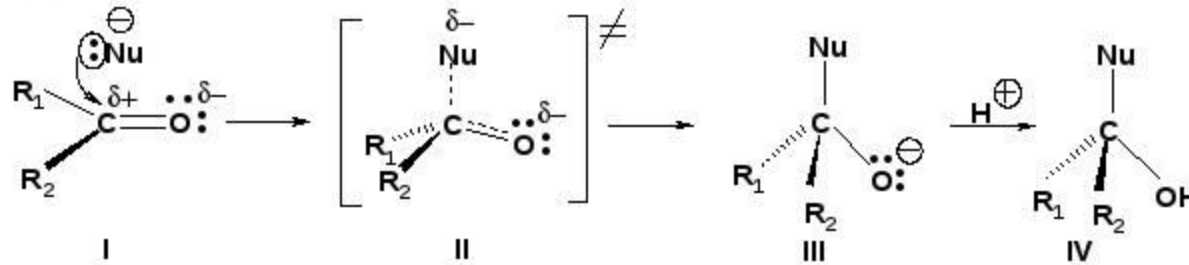
Кислотность, основность, способность к енолизации



Химические свойства

Нуклеофильное присоединение Ad_N

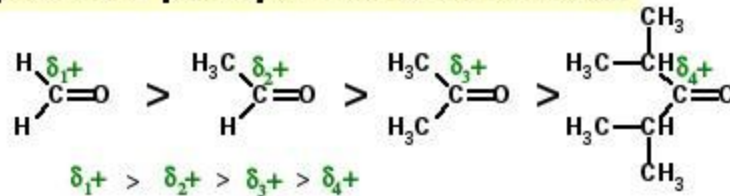
Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

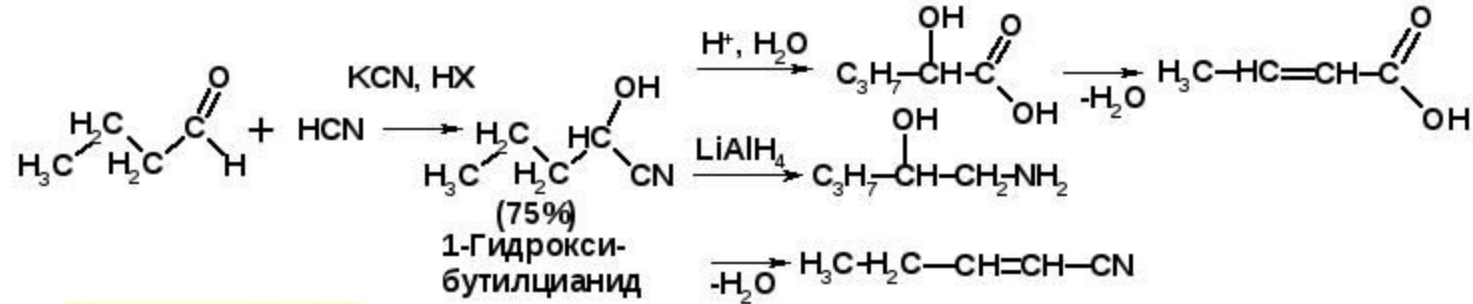
Строение и реакционная способность



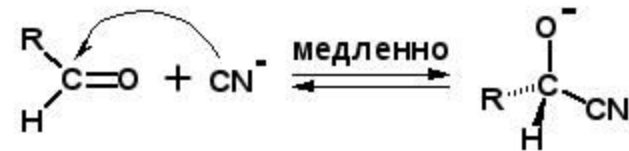
Όι αι υιο αι εα δααδωει ι ι ι ε μι ι μι αι ι πο ε:

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

Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.



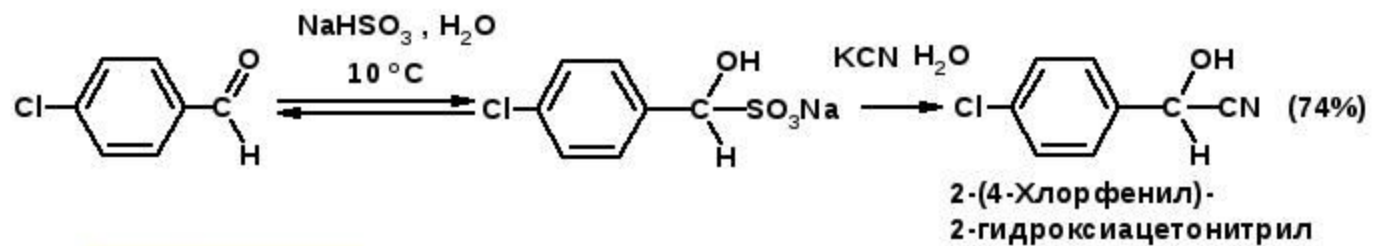
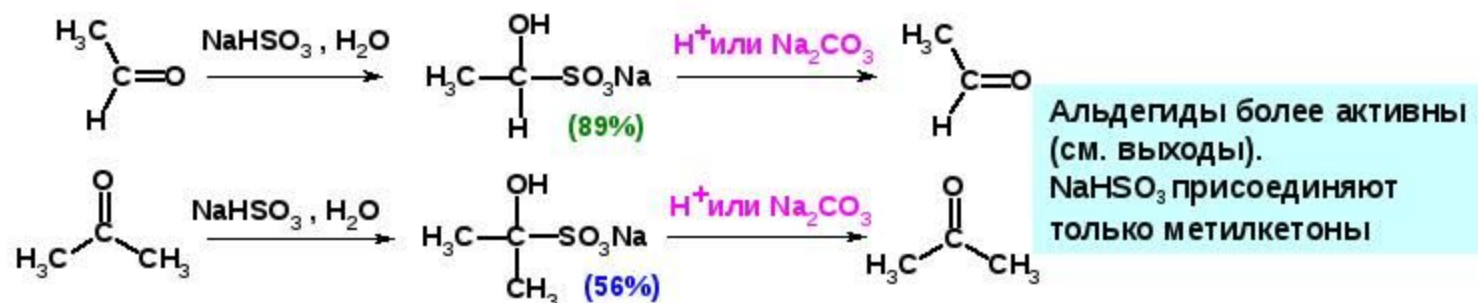
Механизм A_{N2}



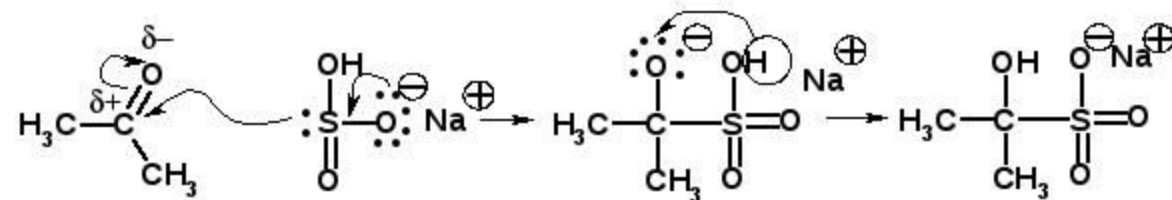
$$v = k[\text{C}_{\text{C=O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



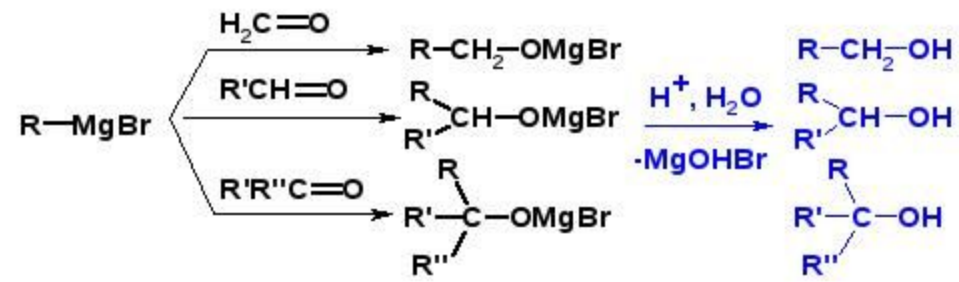
Присоединение гидросульфит-иона



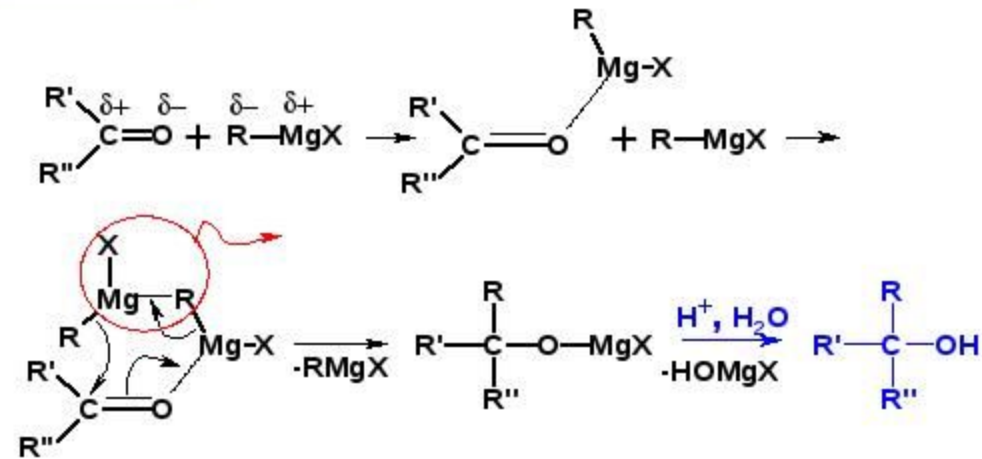
Механизм Ad_N



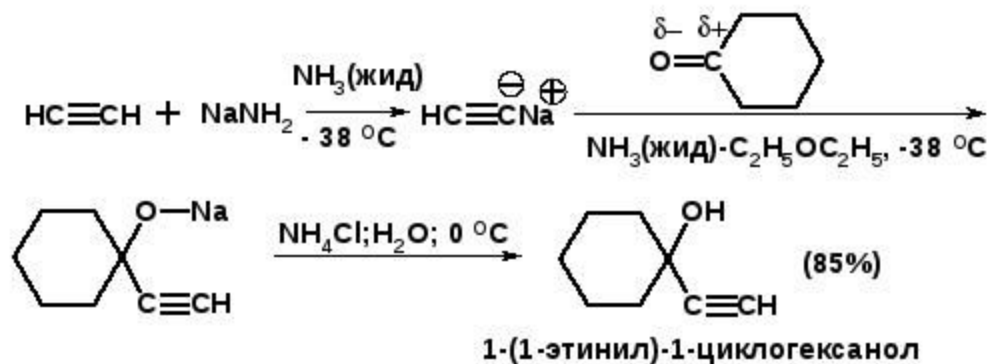
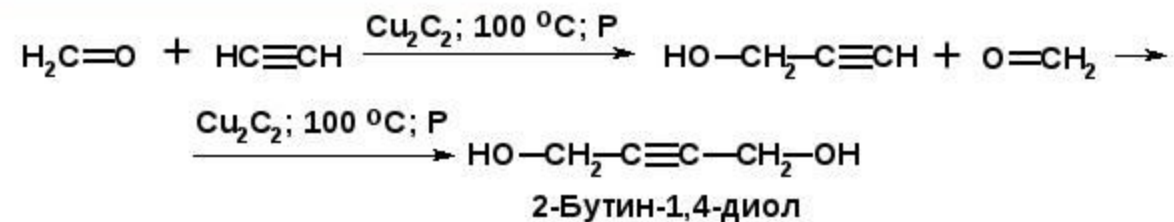
Реакции с Mg-органическими соединениями



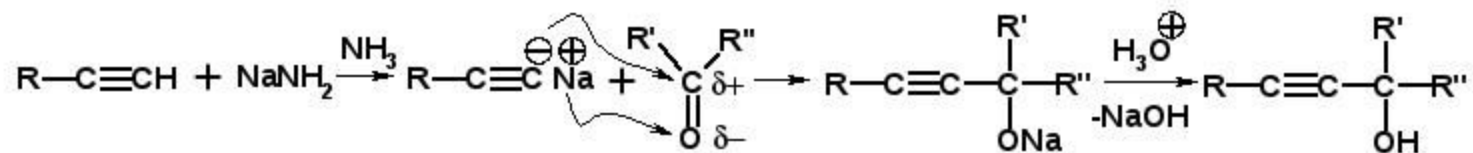
Механизм



Реакция с солями алкинов

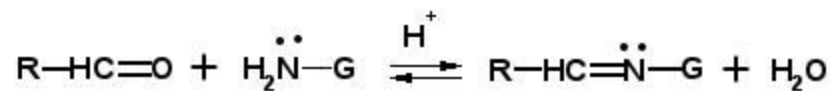


Механизм Ad_N

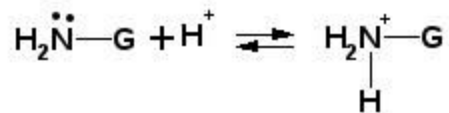
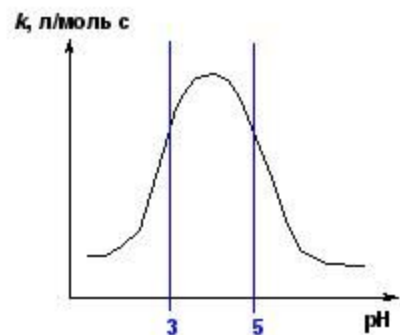
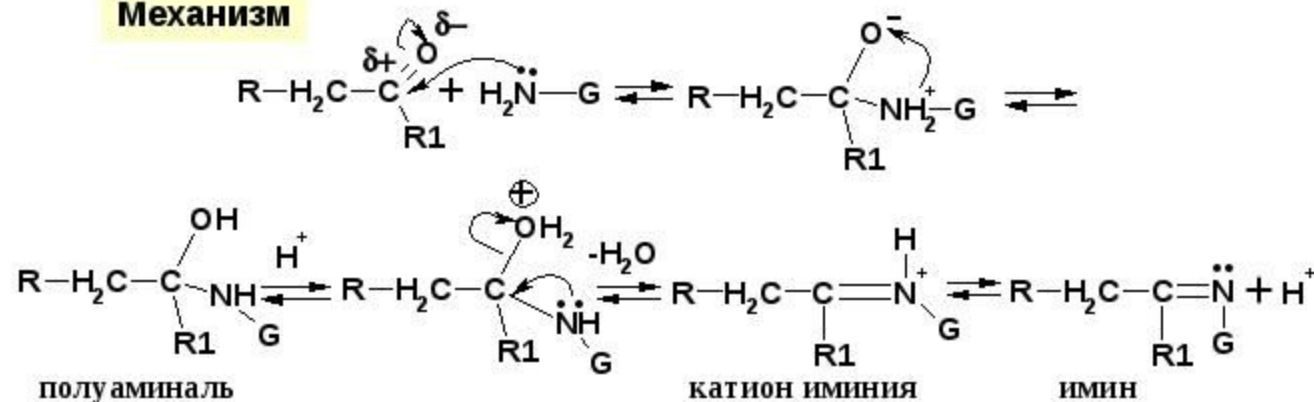


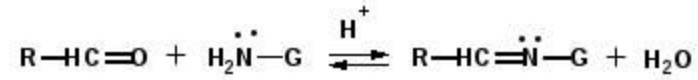
Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

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

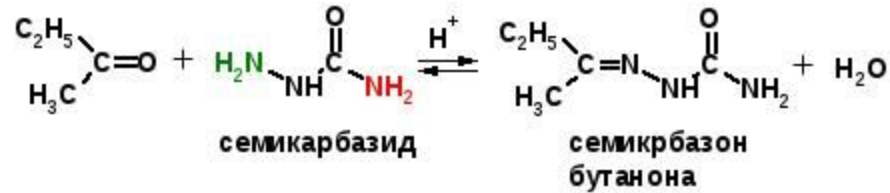
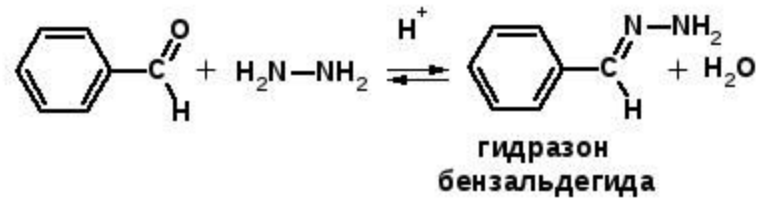
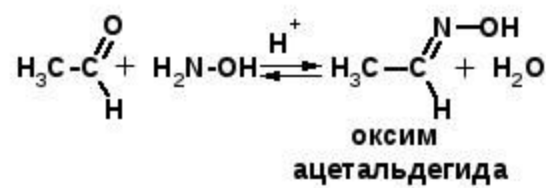
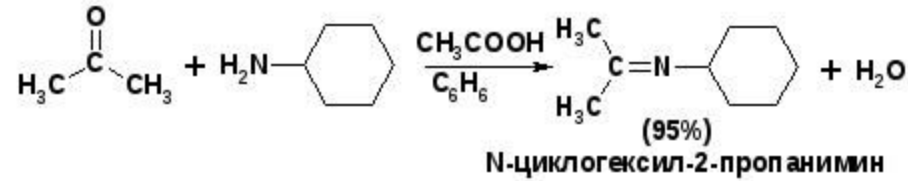


Механизм

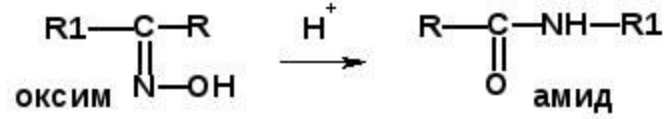




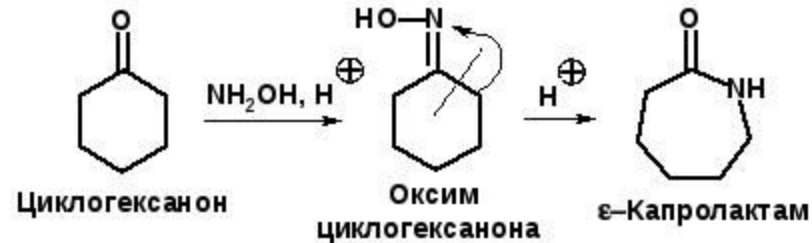
Нуклеофил	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{G}$	Продукт взаимодействия	$R-\text{CH}=\ddot{\text{N}}-\text{G}$
Гидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{N}\text{H}_2$	Гидразон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$
Фенилгидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	Фенилгидразон	$R-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$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



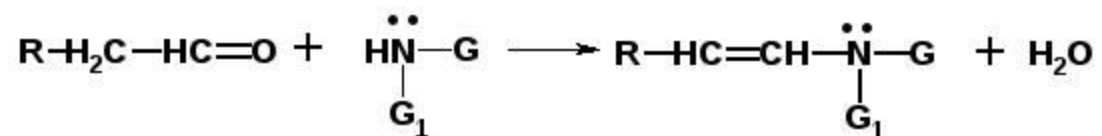
Перегруппировка Бекмана



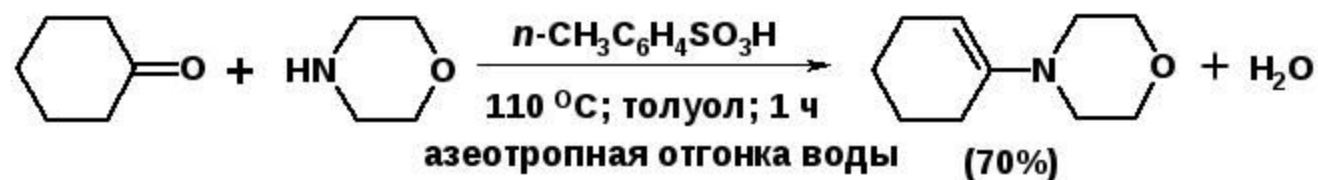
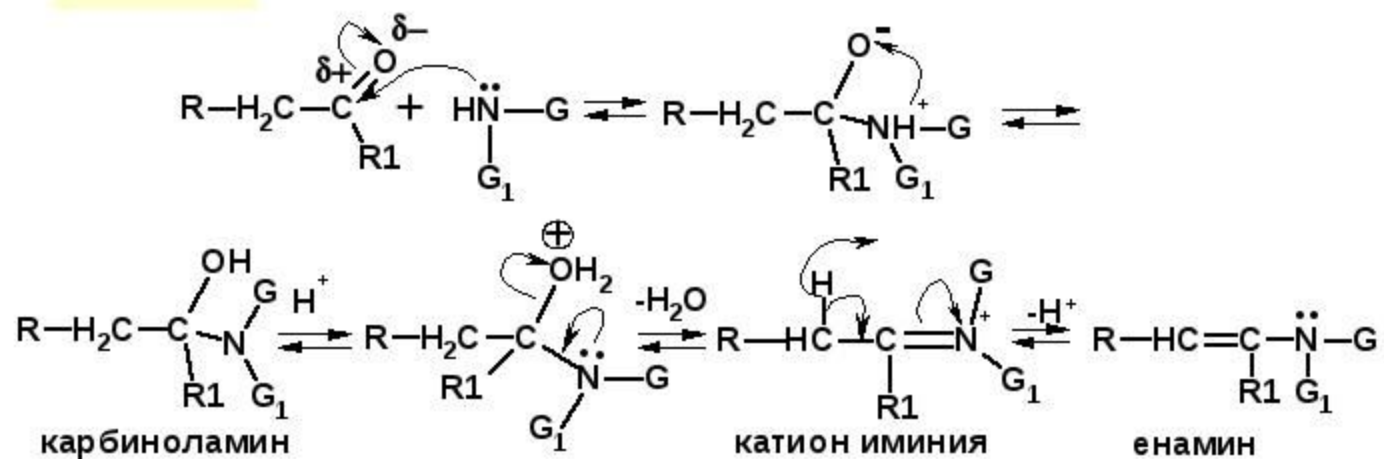
Механизм реакции



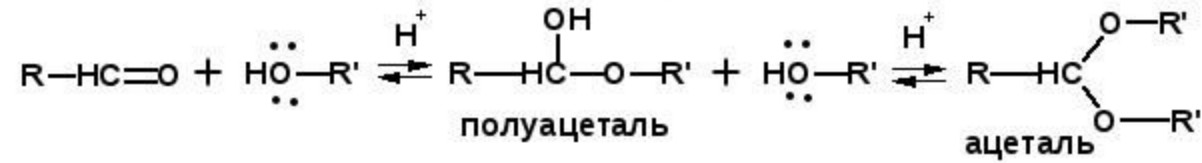
Вторичные амины превращаются в енамины



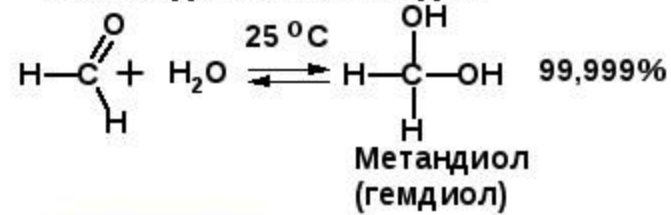
Механизм



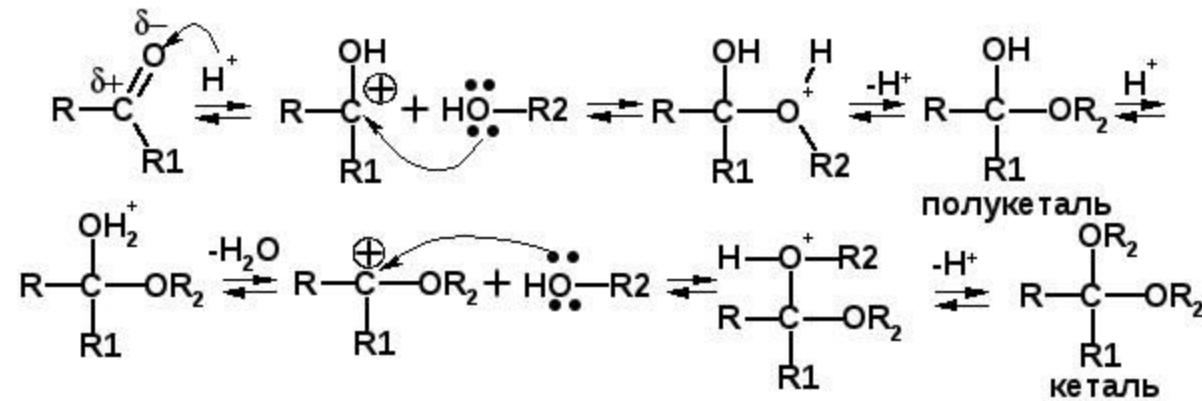
Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

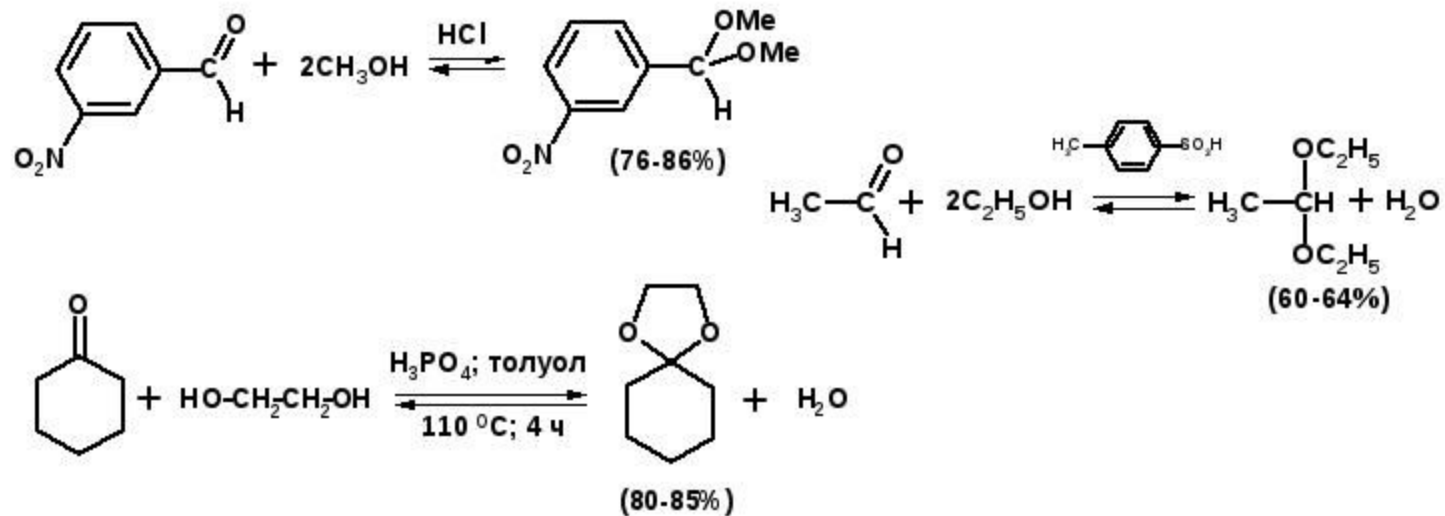


Взаимодействие с водой

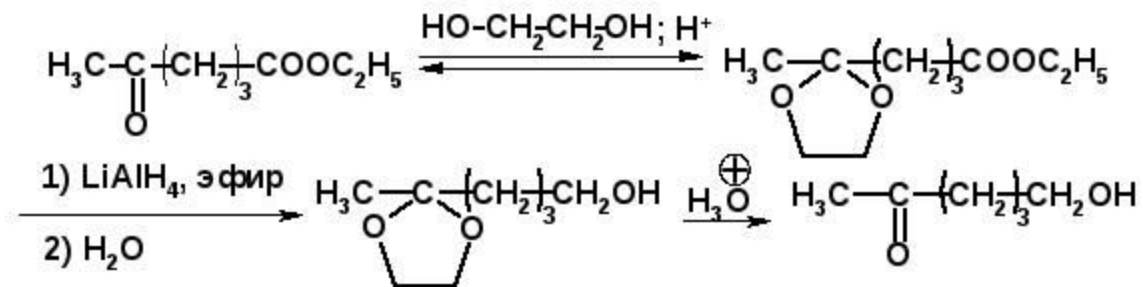


Механизм

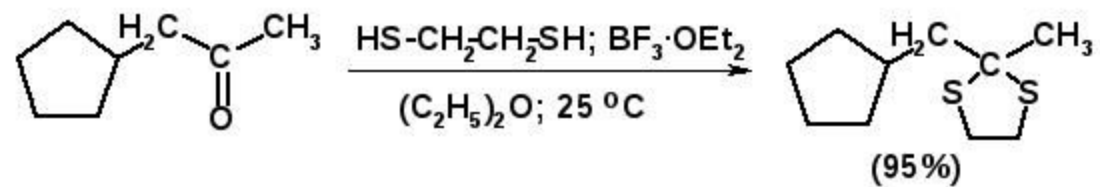




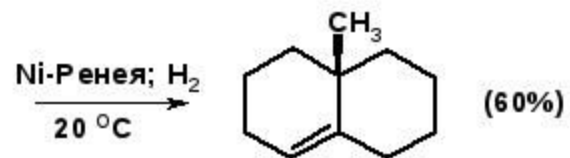
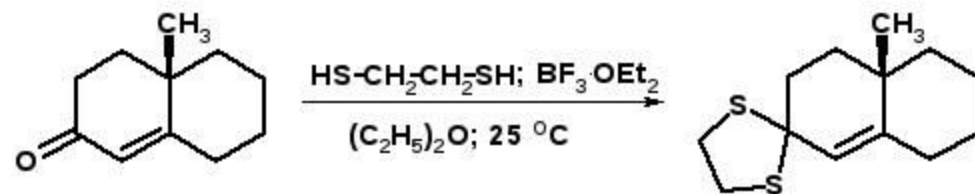
Защита карбонильной группы



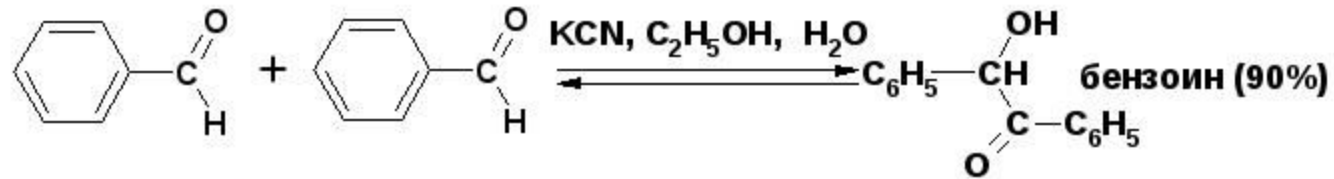
Тиацетали и тиокетали



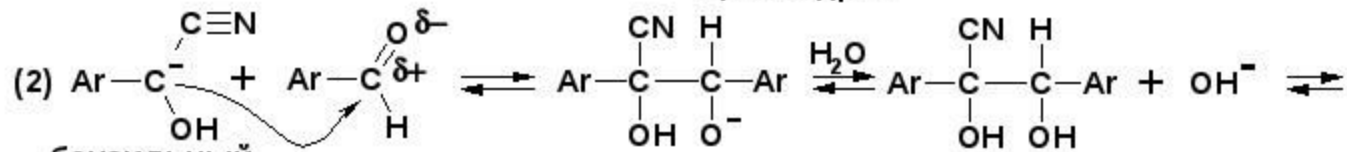
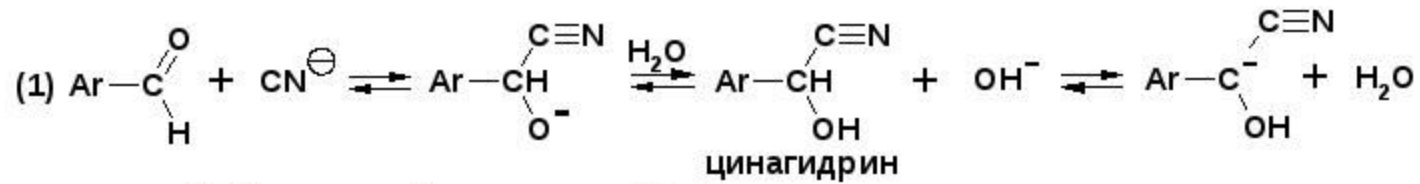
Превращение карбонильной группы в метиленовую



Бензоиновая конденсация. Образование α -гидроксикетонов

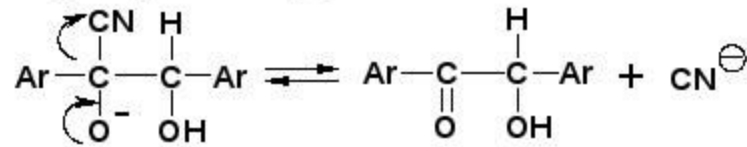


Механизм.



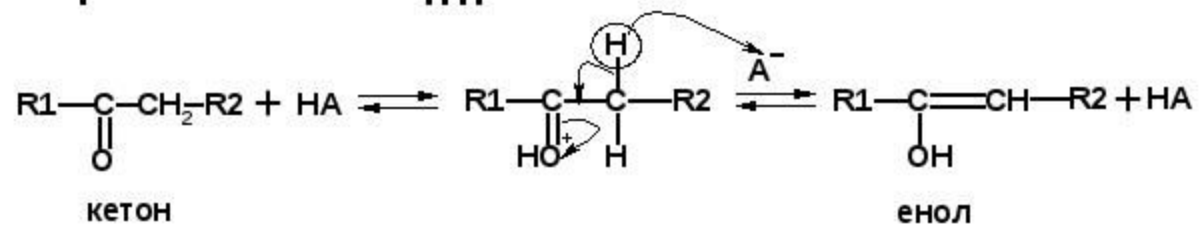
бензильный карбоанион стабилизирован электроноакцепторной CN группой

2,3-дифенил-2,3-дигидроксипропаннитрил

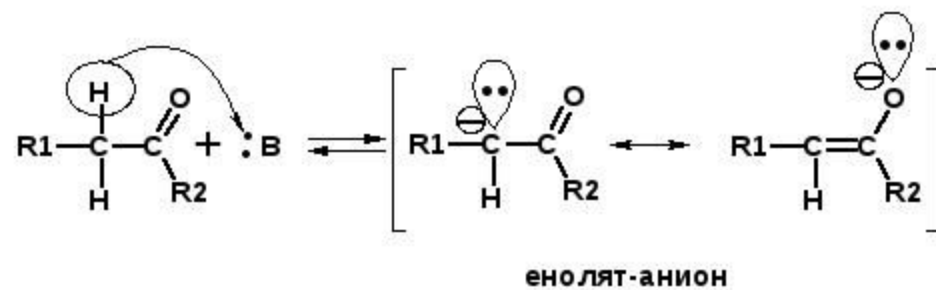


Кето-енольная таутомерия

Образование енола под действием кислоты



Образование енолят-аниона под действием основания

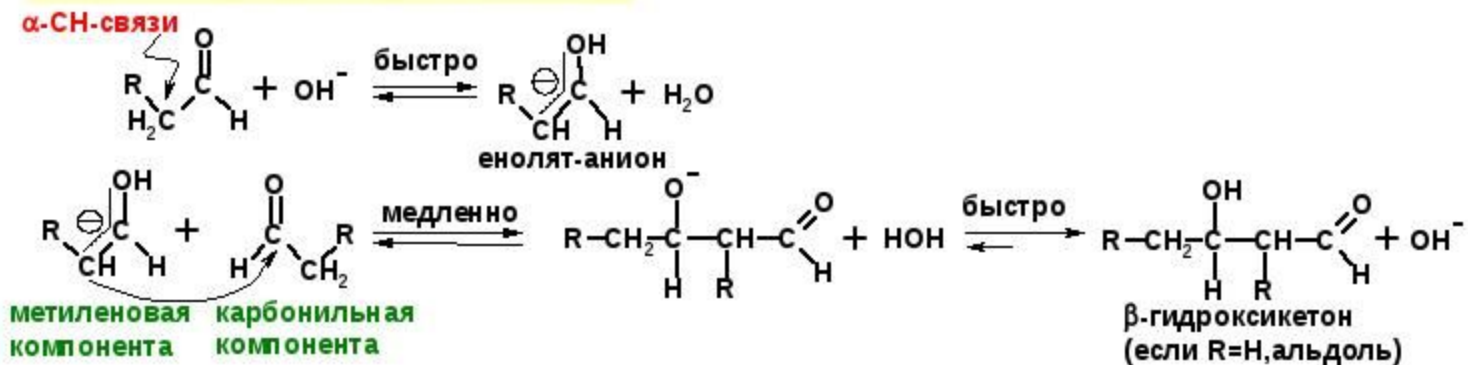


Енолят-анион намного более активен, чем енол

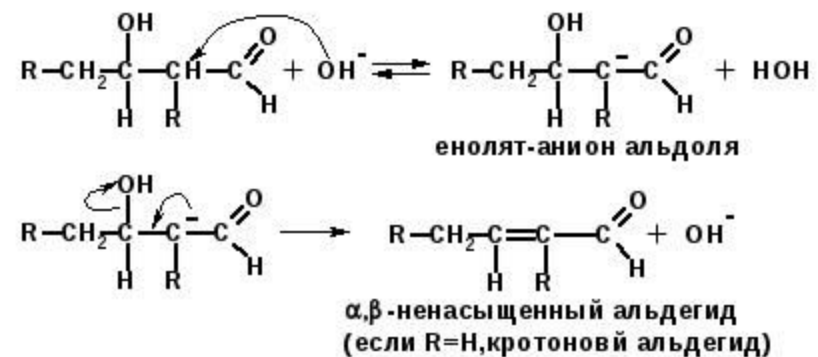
Реакции с участием енолов и енолят-анионов

Альдольная и кротоновая конденсация

Альдольная конденсация.
Механизм. Катализ основанием.

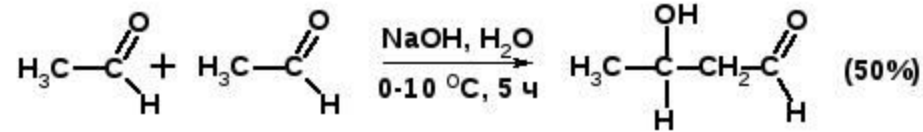


Кротоновая конденсация

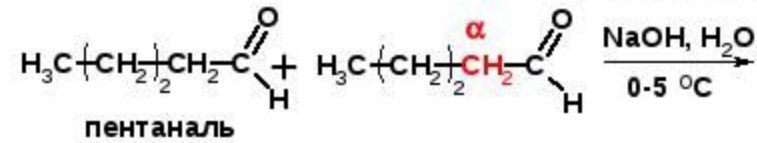


Альдольная и кротоновая конденсации.

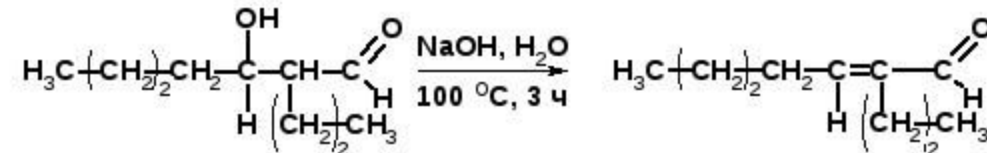
Примеры реакций.



3-гидроксипентаналь



пентаналь

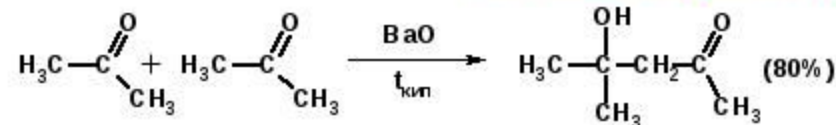


2-пропил-3-гидрокси-4-гептаналь

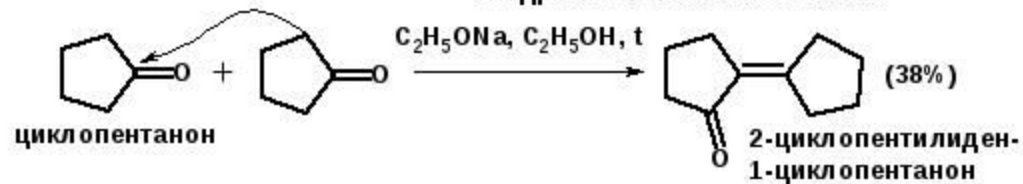
2-пропил-2-гептеналь

Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

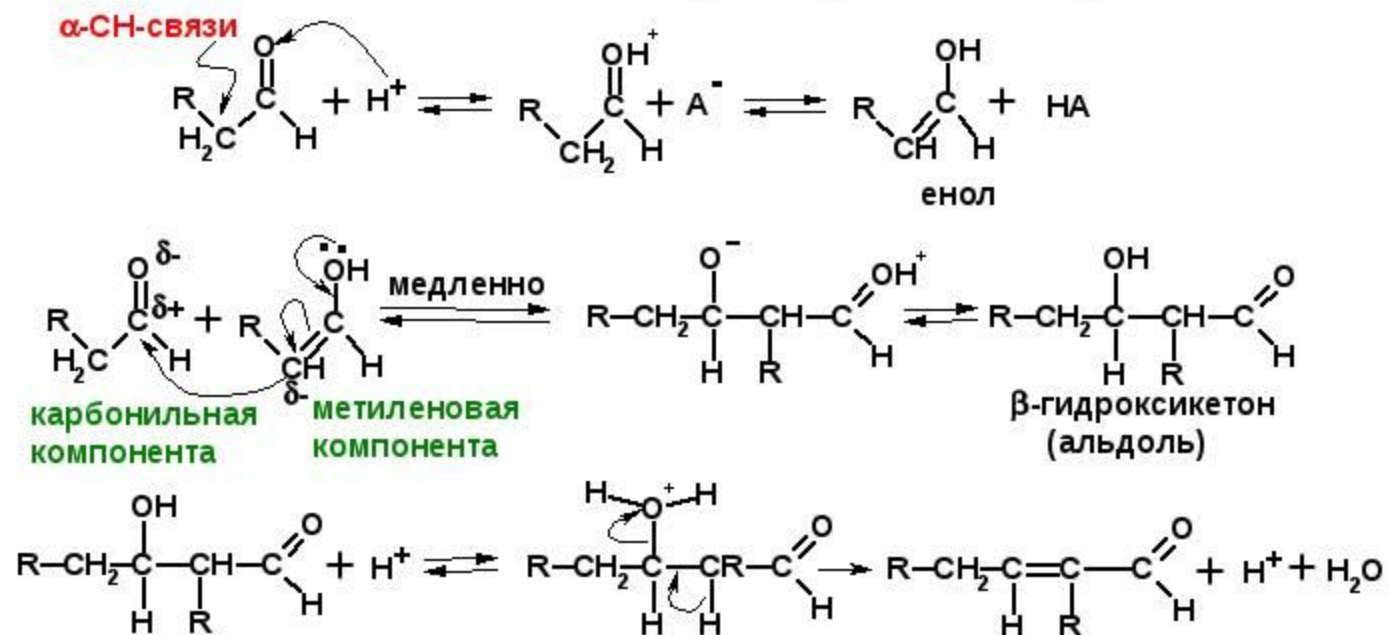


циклопентанон

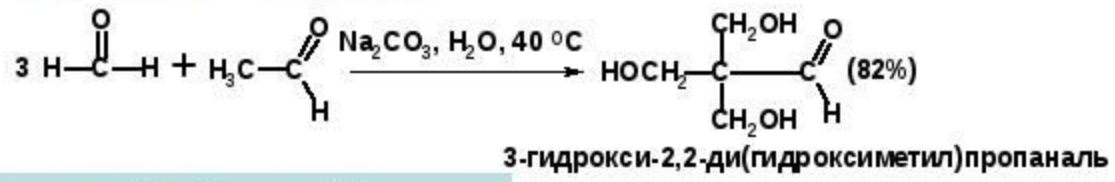
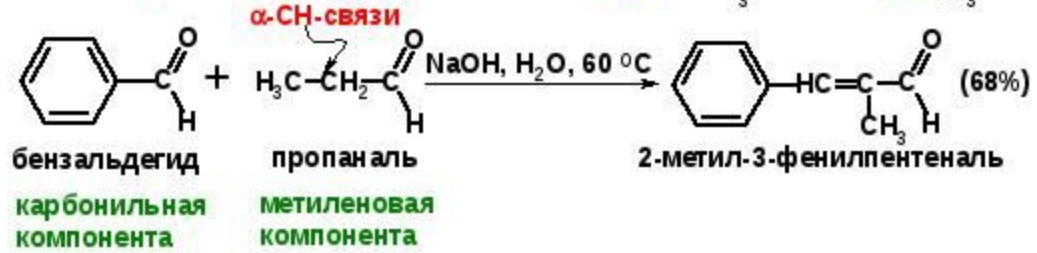
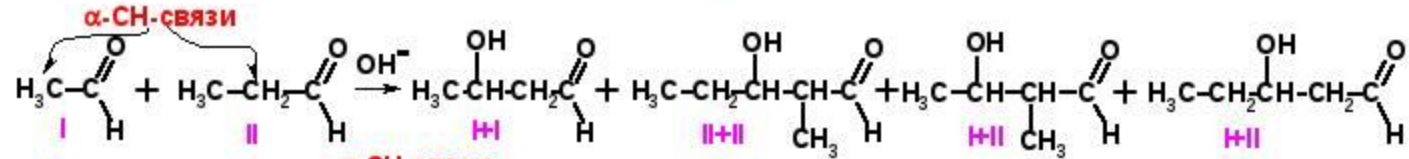
2-циклопентилиден-1-циклопентанон

Катализ кислотой.
Альдольная конденсация.
Механизм.

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



Перекрестная альдольная конденсация

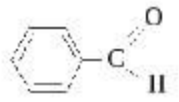
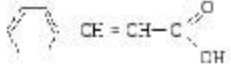
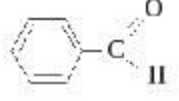
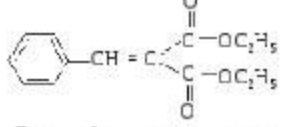
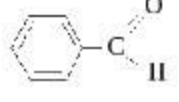
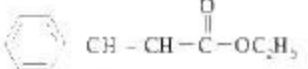
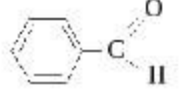
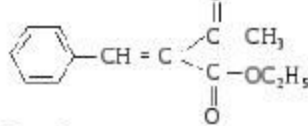
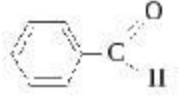



Реакция Кляйзена - Шмидта.

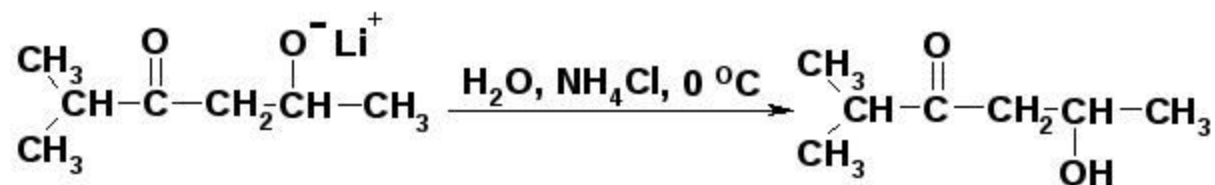
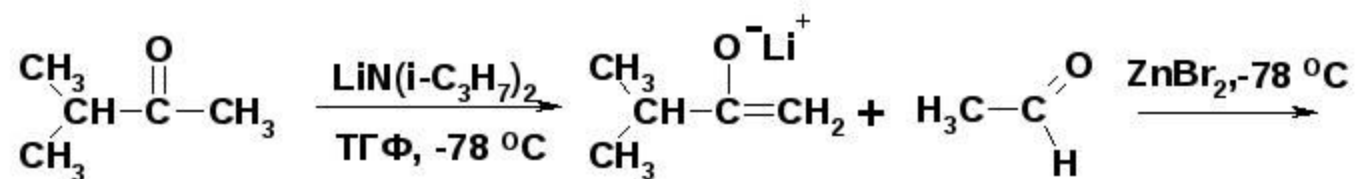


Синтез - ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром

Реакции, родственные альдольной конденсации

Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	α $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ Уксусный ангидрид	 Коричная кислота реакция Перкина
	α $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ Диэтилмалоновый эфир	 Диэтилбензилдиэтилмалонат реакция Кневенегера
	α $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ Уксусноэтиловый эфир	 Этилбензилдиэтилмалонат
	α $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты	 Этилбензилдиэтилмалонат
	α $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}-\text{O}^-$ Нитрометан	 1-Нитро-2-фенилэтен

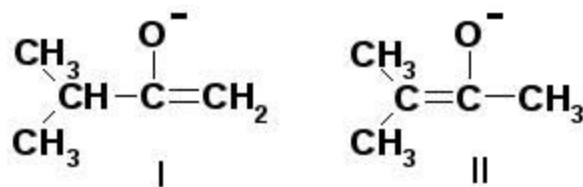
Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



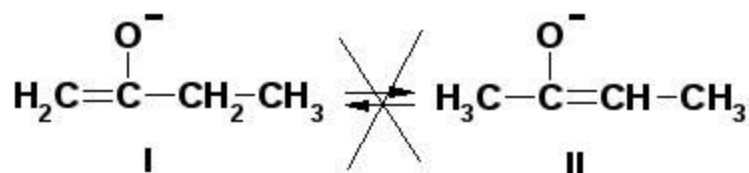
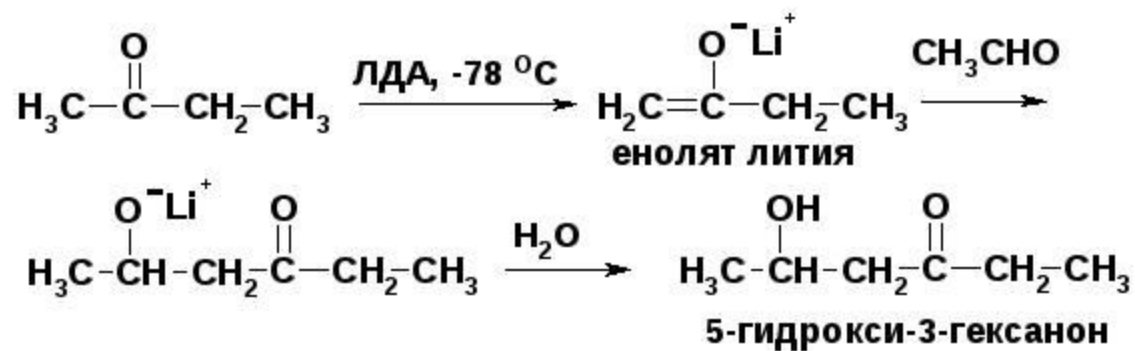
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

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

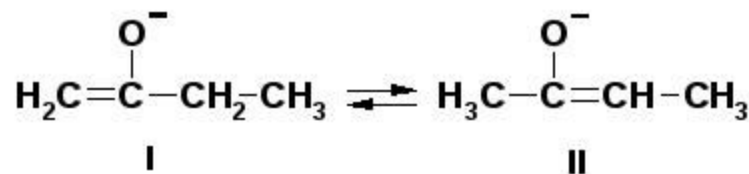
$\text{p}K_a(\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2) = 40$, $\text{p}K_a(\text{альдегида}) = 17-18$, $\text{p}K_a(\text{кетона}) = 19-20$



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



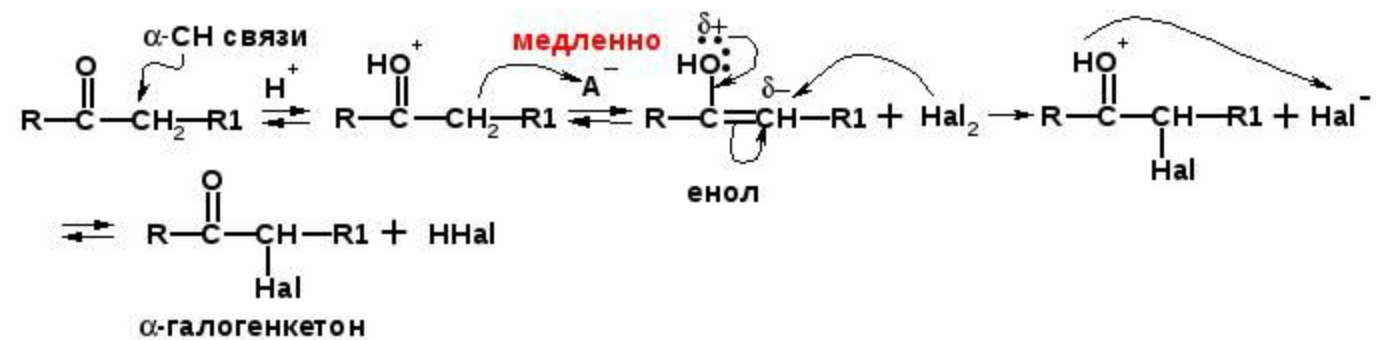
В условиях кинетического контроля два изомерных енолята не превращаются друг в друга. Соотношение продуктов определяется соотношением енолятов. Преимущественно образуется енолят I и продукт на его основе.



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.

Галогенирование

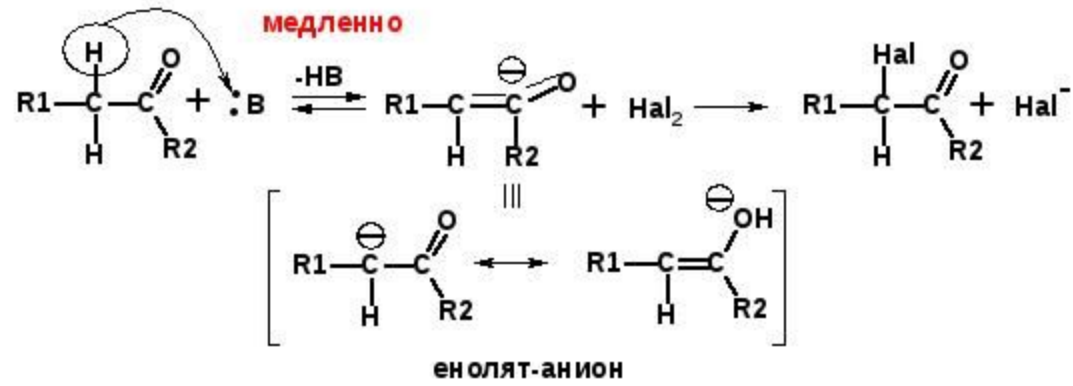
Катализ кислотой



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



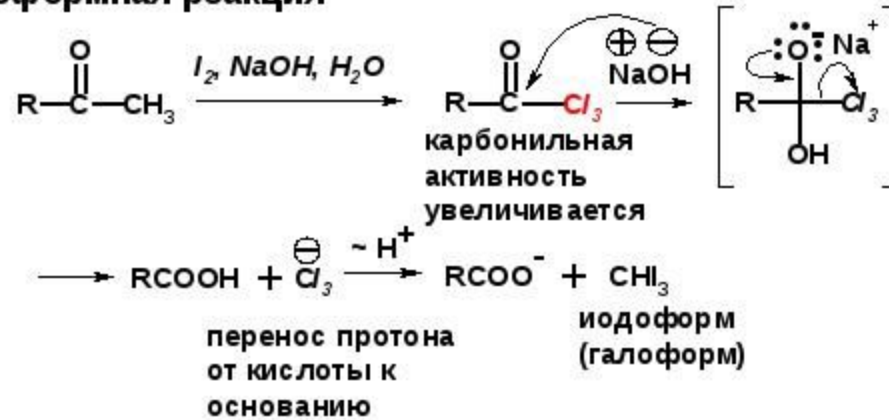
Катализ основанием



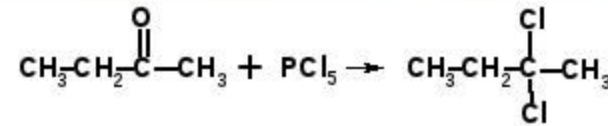
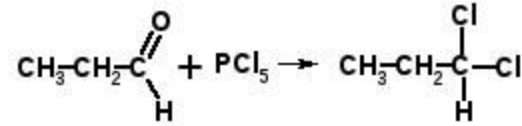
В щелочной среде возможно введение в α -

трех атомов галогена

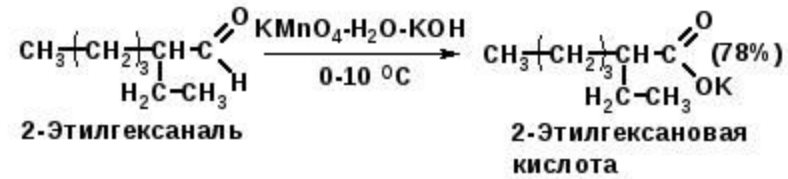
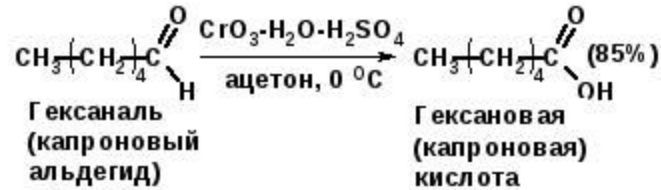
Галоформная реакция



Реакция с PCl_5 – получение геминальных дихлорпроизводных углеводородов.

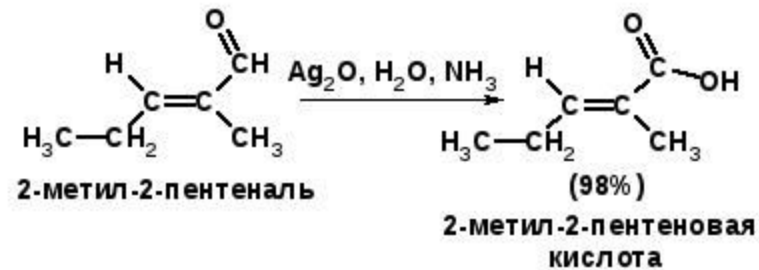


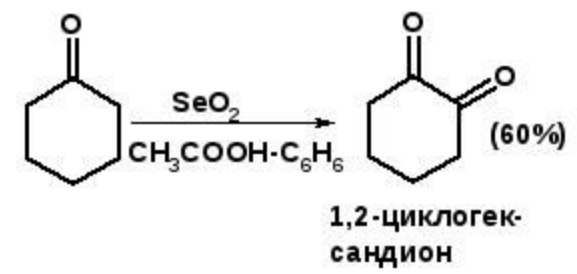
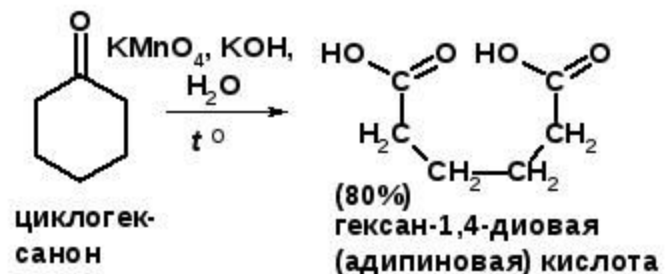
Окисление альдегидов и кетонов



Реакция «серебряного зеркала».

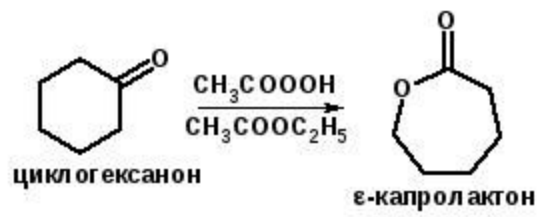
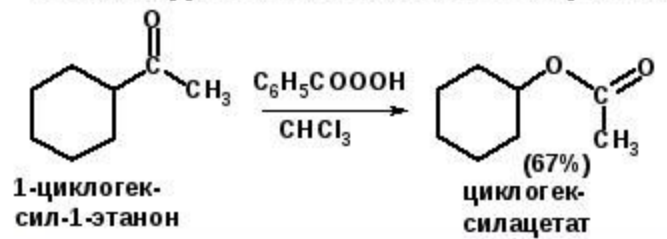
Окисление в присутствии других функциональных групп: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, CH_2OH и др.



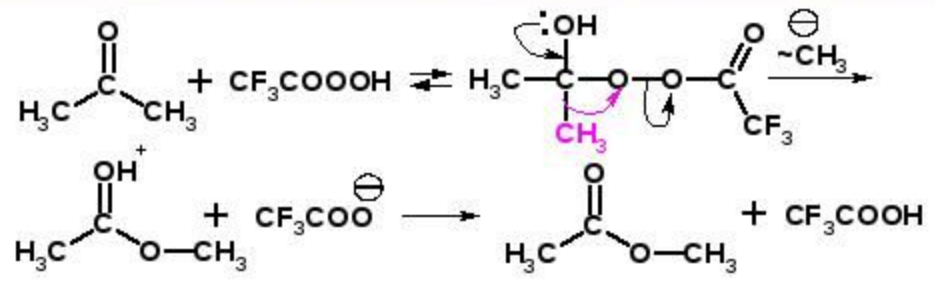


Реакция Байера-Виллигера

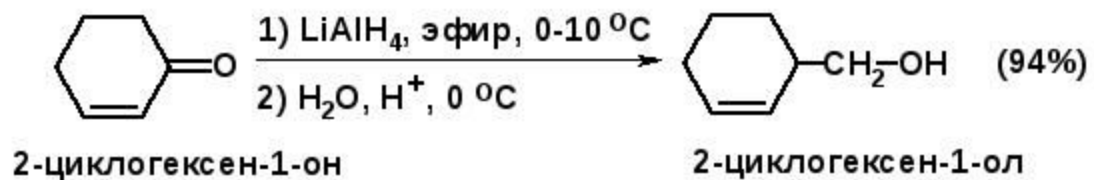
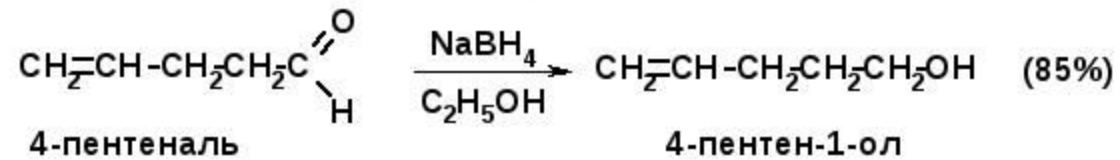
Взаимодействие кетонов с перкислотами



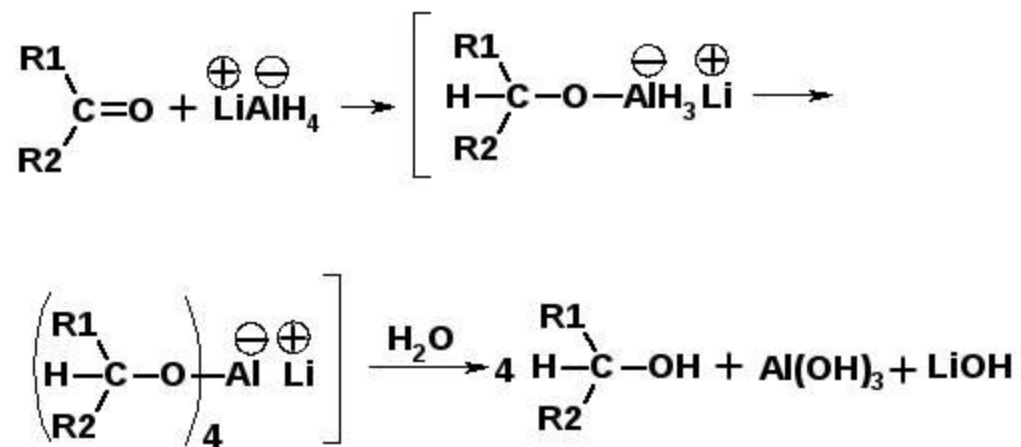
Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



Восстановление альдегидов и кетонов

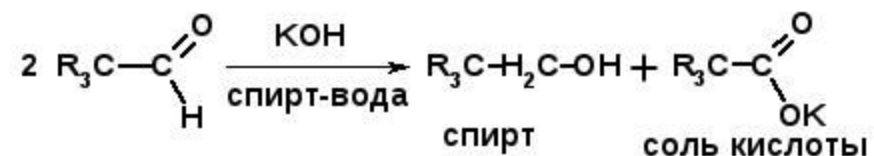
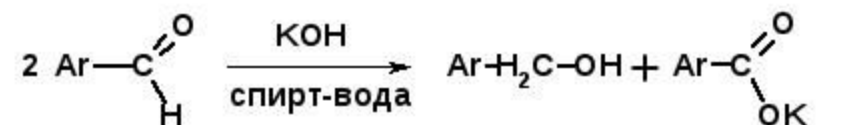


Механизм восстановления LiAlH_4

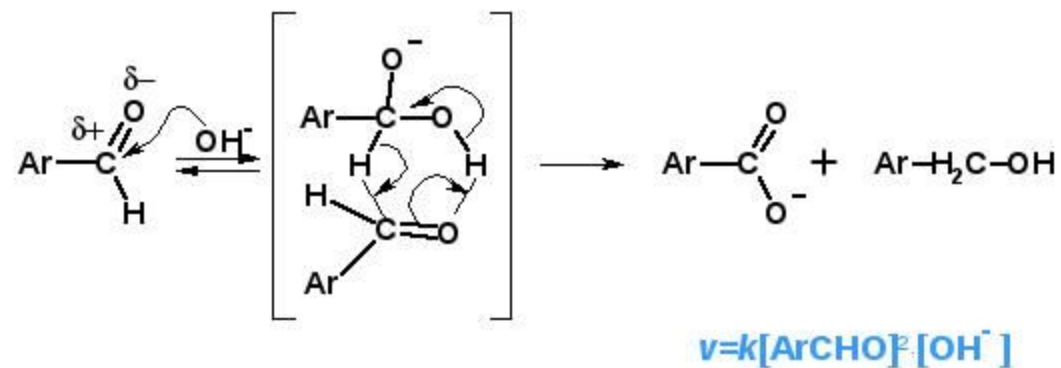


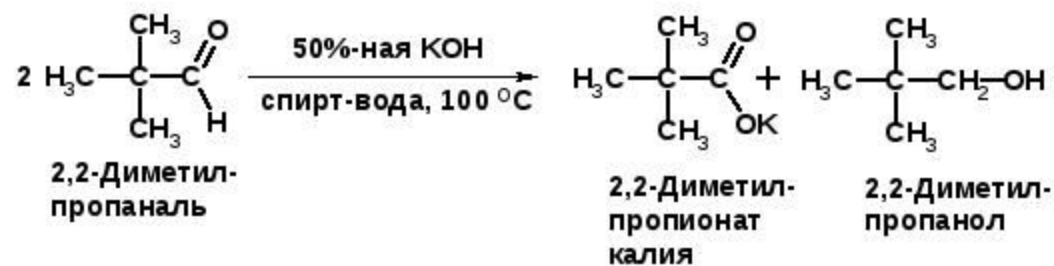
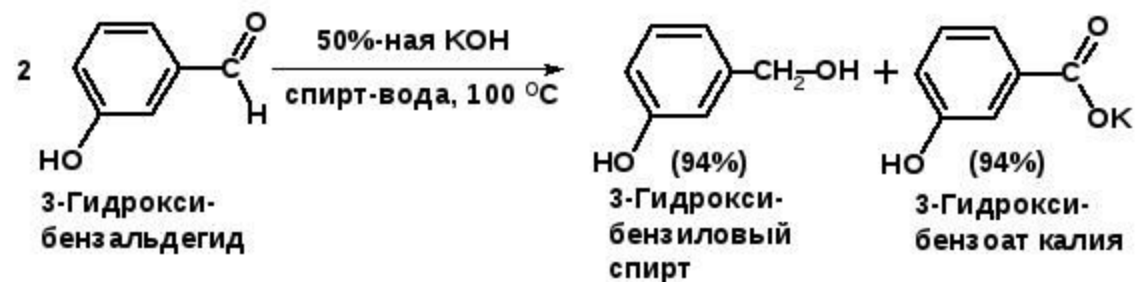
Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

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



Механизм

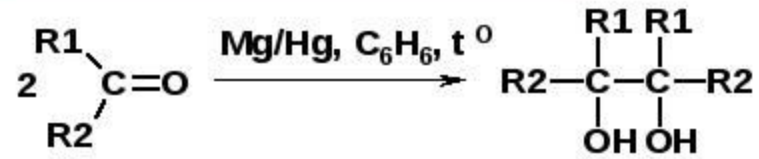




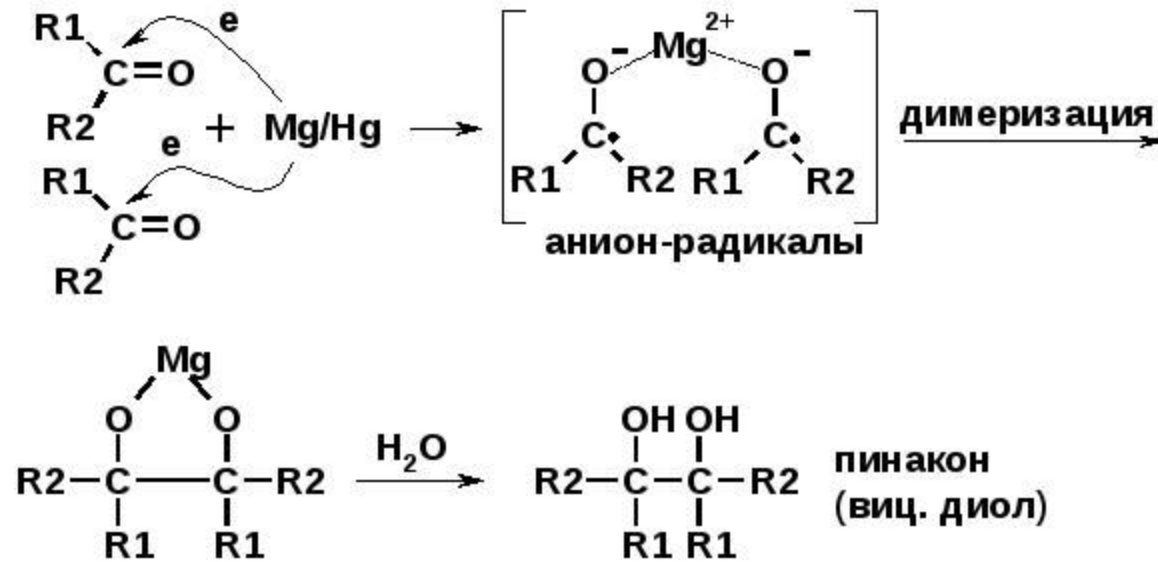
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



Восстановление до пинаконов



Механизм

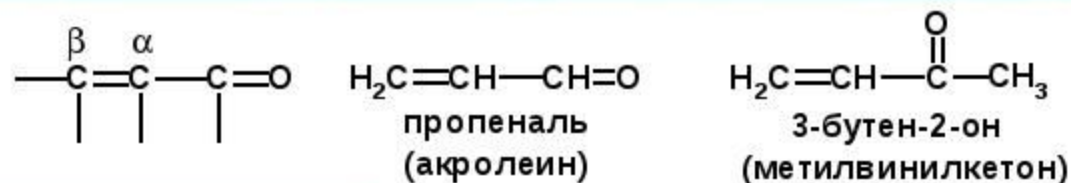


Непредельные альдегиды и кетоны

Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны



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

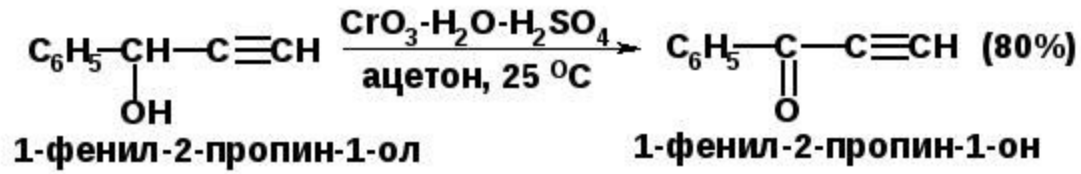
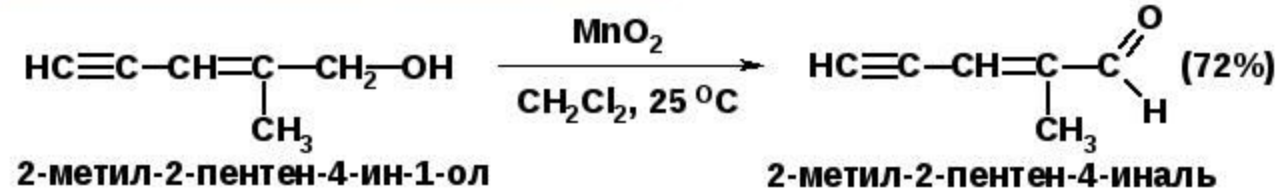


Способы получения

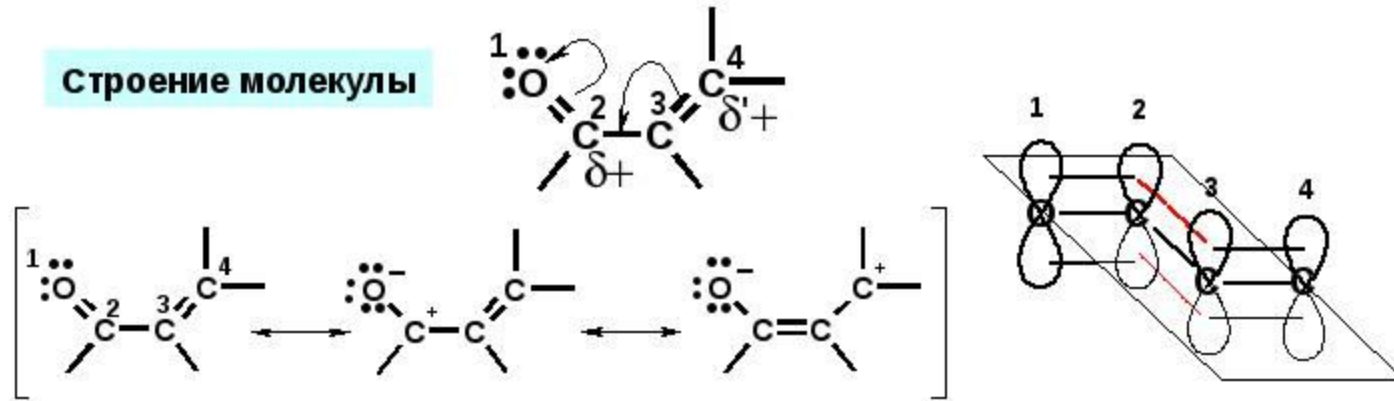
Кротоновая конденсация

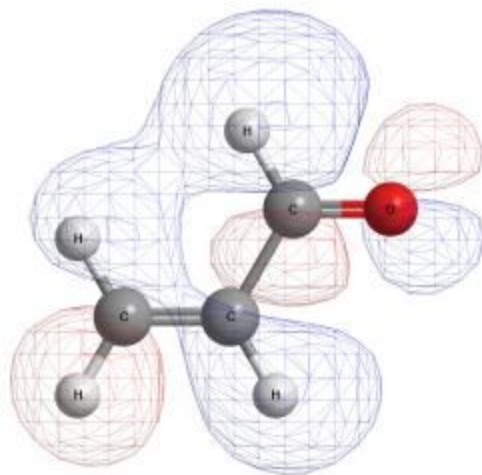


Окисление ненасыщенных спиртов



Строение молекулы

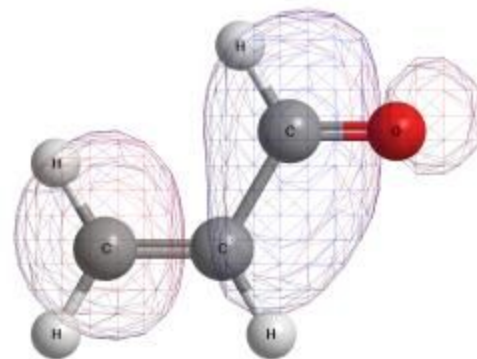




ВЗМО

Следствие сопряжения:

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



НСМО

Химические свойства

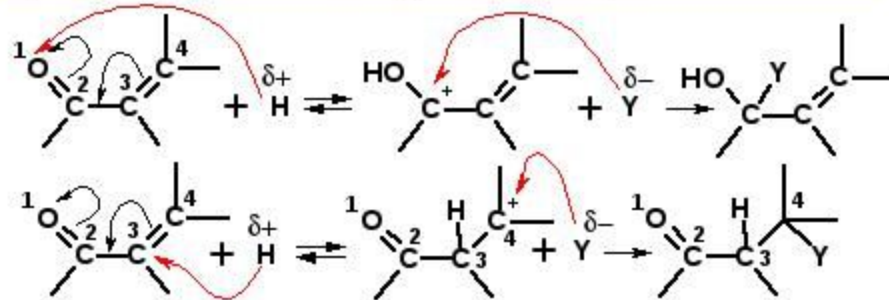
Сопряженное присоединение

Присоединение по C=C связи

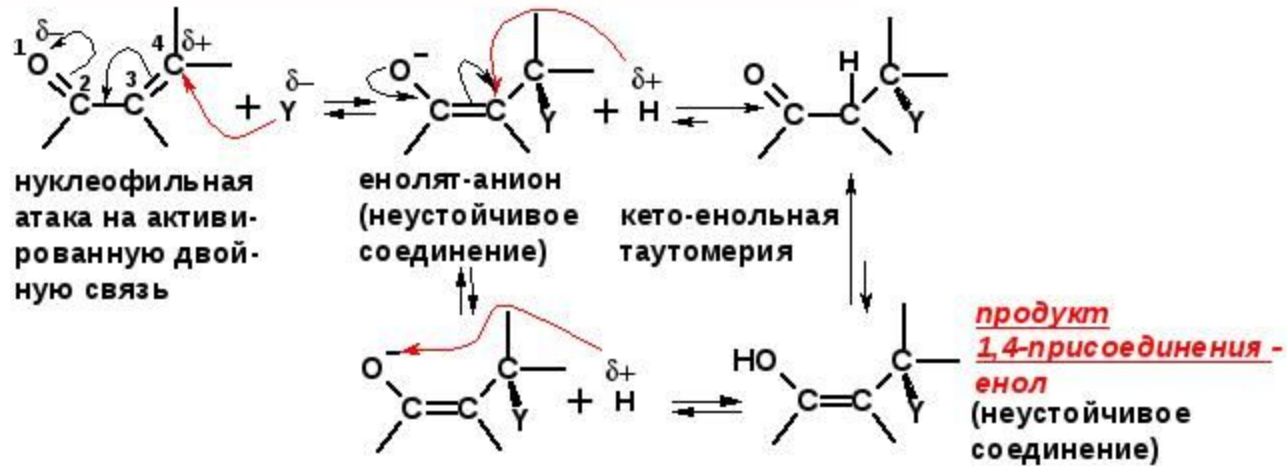
Присоединение по C=O связи

Сопряженное присоединение

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

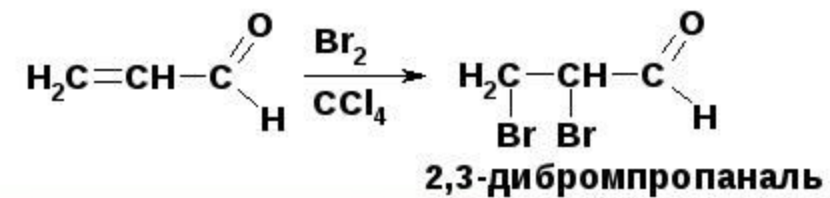


1,4-Присоединение к α,β -ненасыщенным енонам

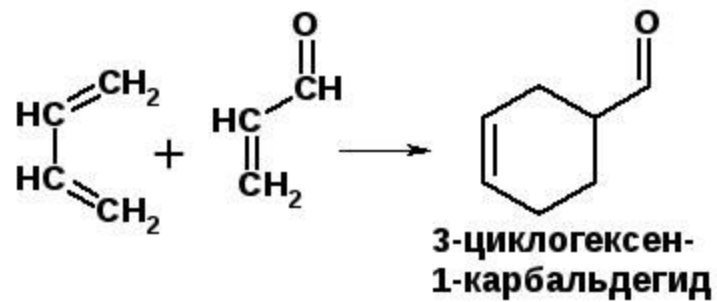


1,2-Присоединение по С=C связи

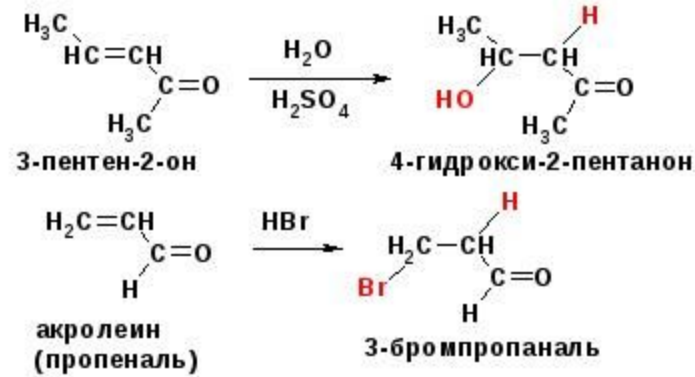
Галогенирование



Реакция Дильса-Альдера

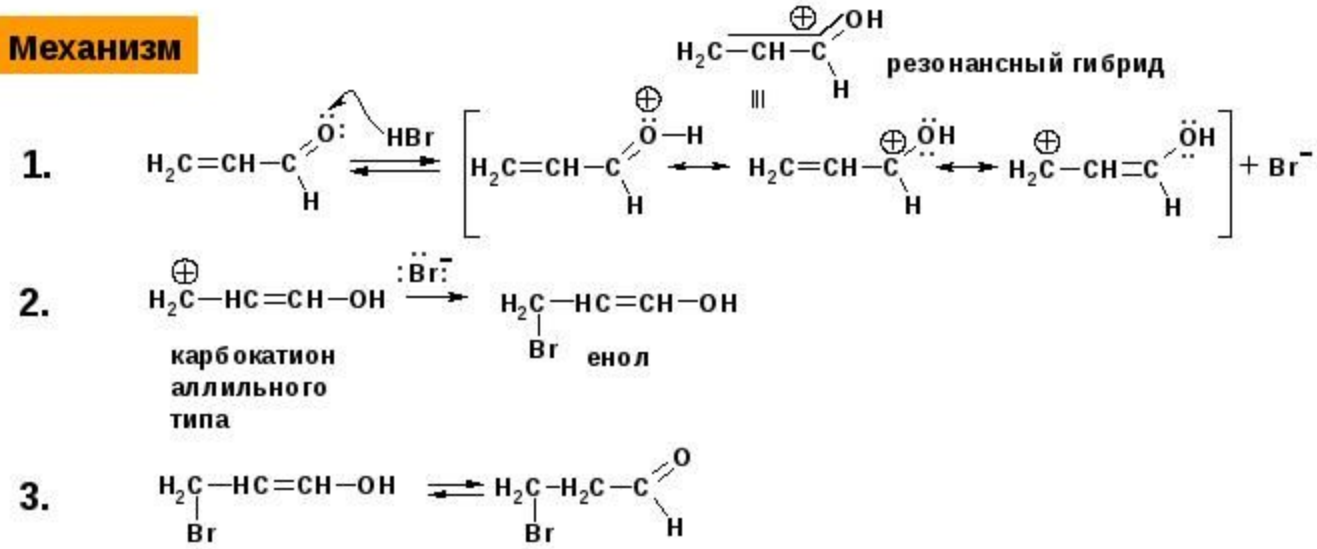


1,4-Присоединение электрофильных реагентов



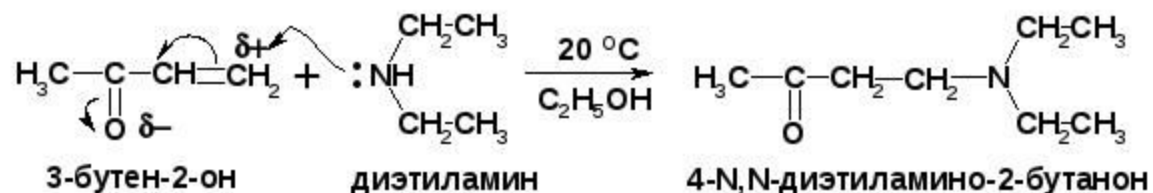
HCl, HBr, H₂O/H⁺, CH₃OH/H⁺
присоединяются «против»
правила Марковникова

Механизм



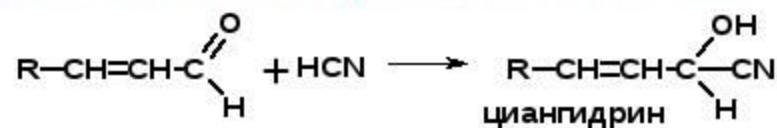
1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

Присоединение аминов

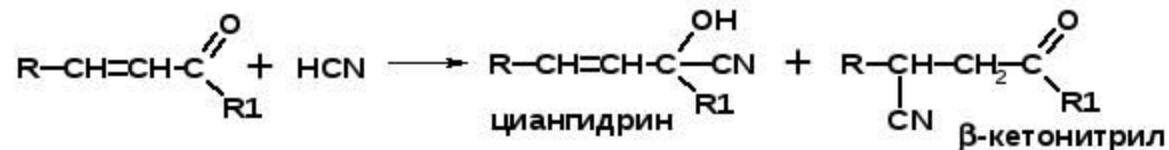


Присоединение HCN

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

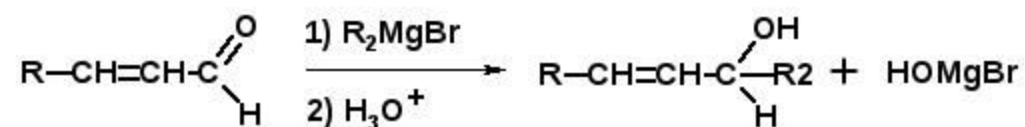


Для α,β -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)

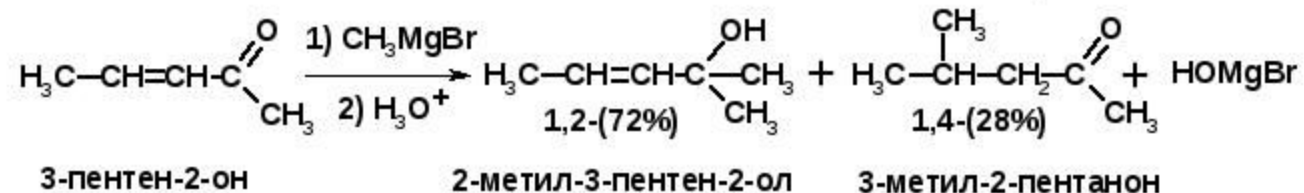
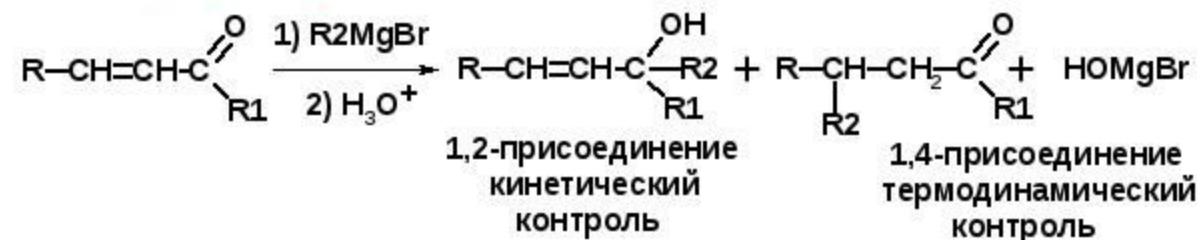


Присоединение реактивов Гриньяра

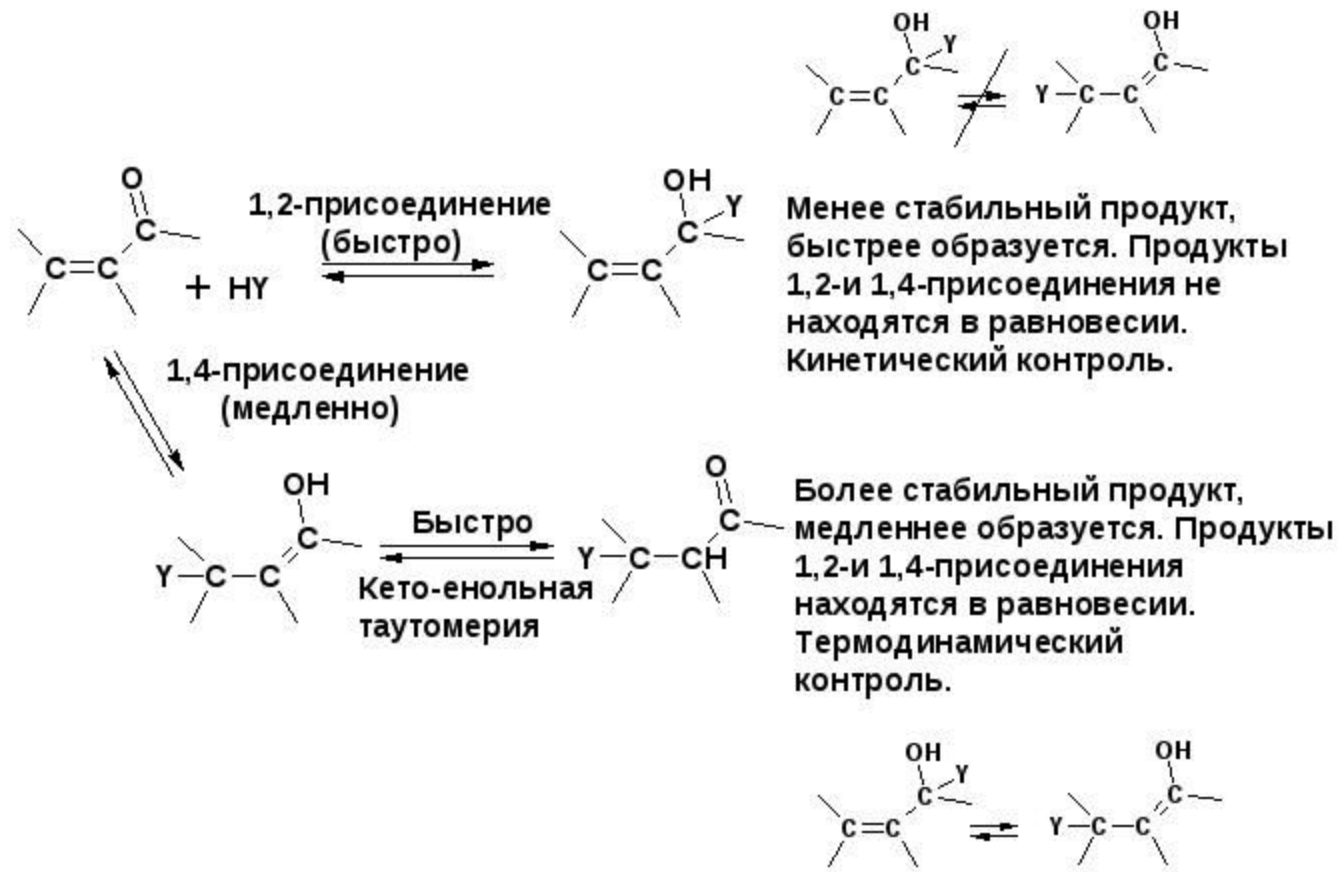
Для α,β -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



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

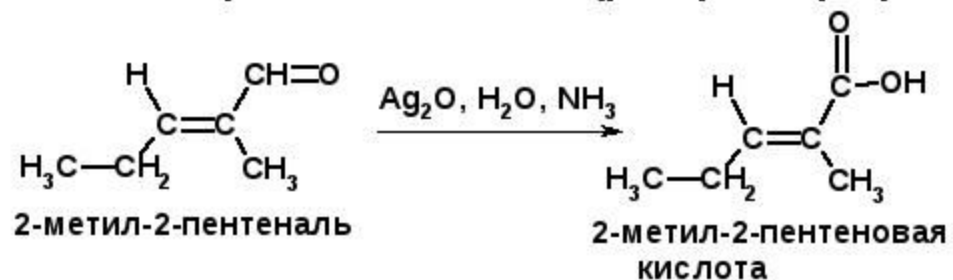


Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



Окисление

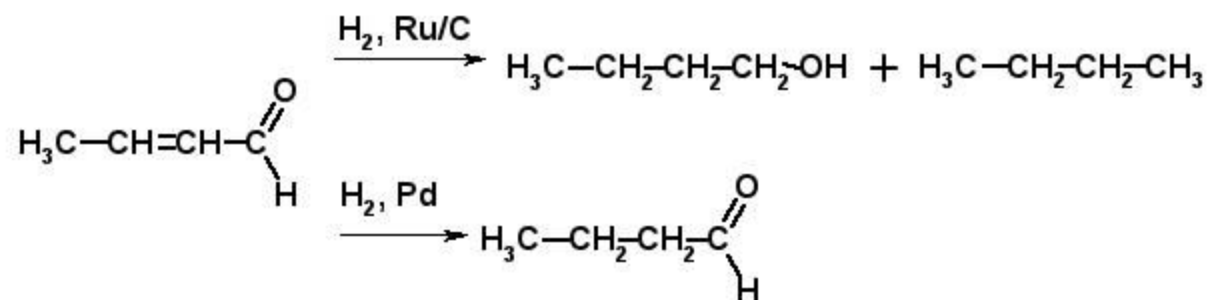
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



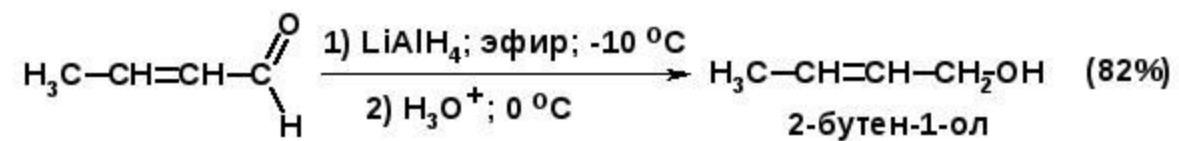
В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.

Восстановление

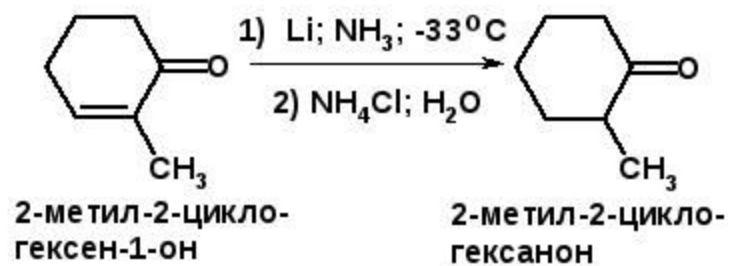
Каталитическое восстановление



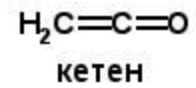
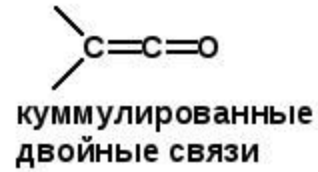
**Селективное восстановление C=O группы.
Восстановители LiAlH₄, NaBH₄**



**Селективное восстановление C=C группы.
Восстановители Li / NH₃; Na / Hg, C₂H₅OH, H₂O.**

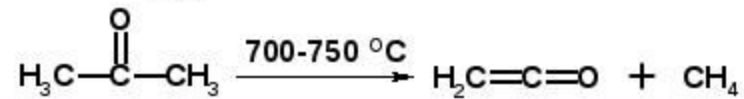
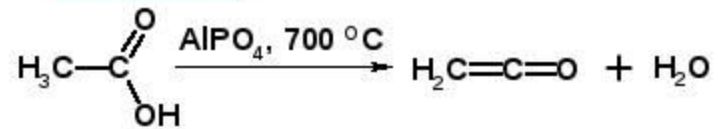


Кетены

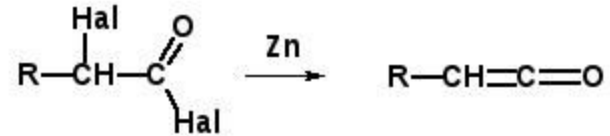
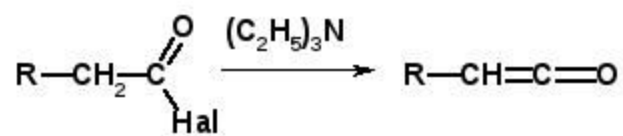


Способы получения

Пиролиз

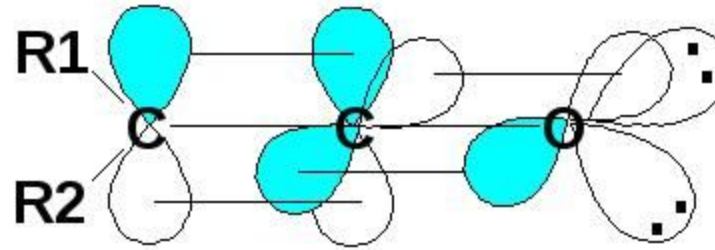
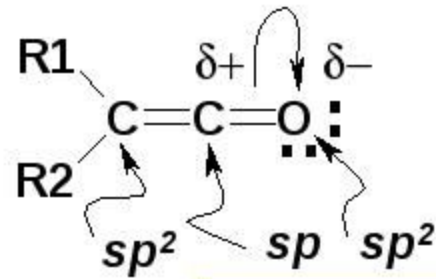


Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



Физические свойства и строение молекулы

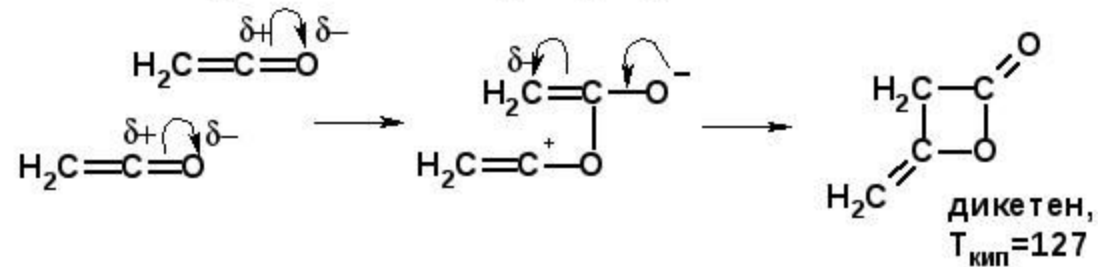
Кетен - газ, $T_{\text{кип}} = -41\text{ }^{\circ}\text{C}$



Химические свойства

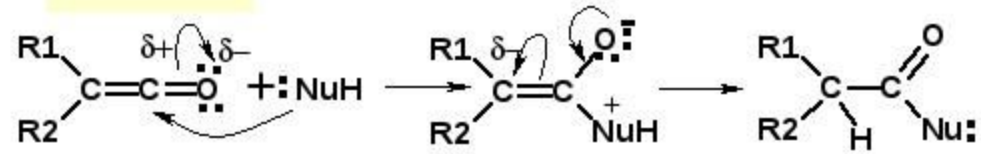
Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

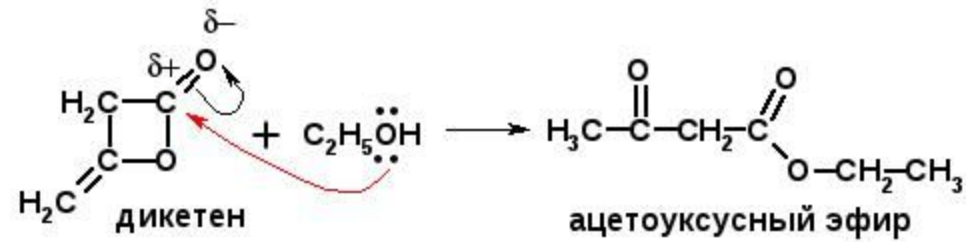
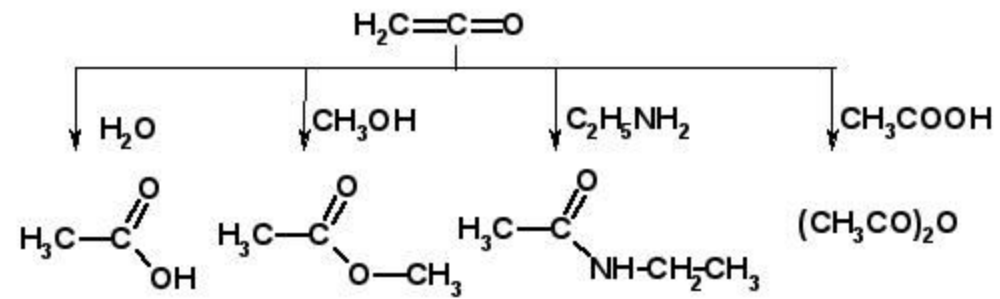


Реакции с нуклеофилами

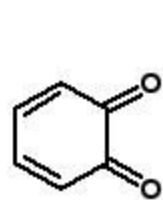
Механизм



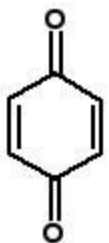
Примеры реакций



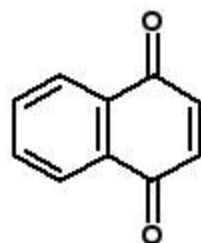
Хиноны



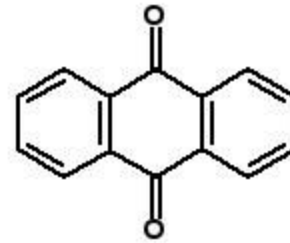
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



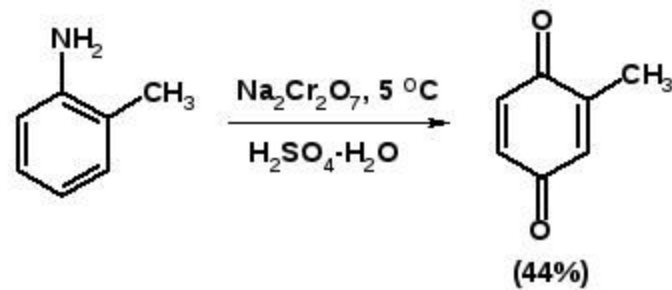
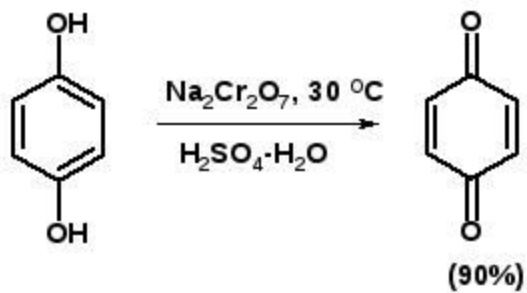
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

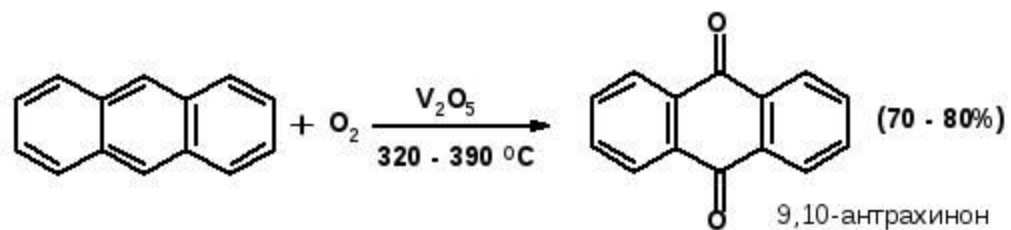
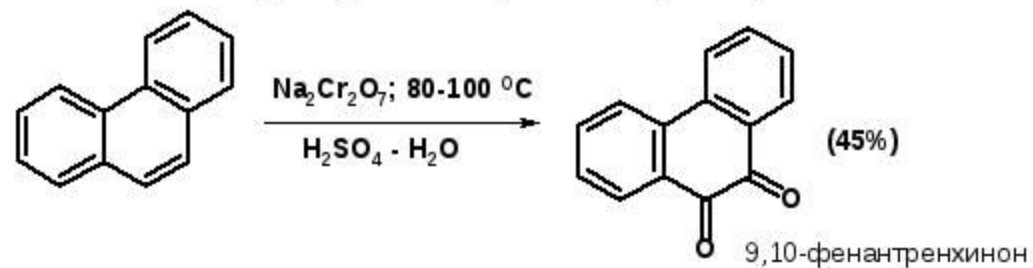
Способы получения

Реакция окисления фенолов и аминов

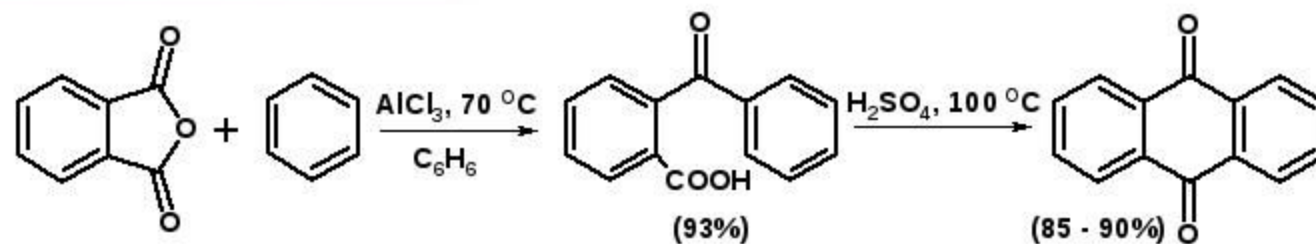


Окисление полициклических ароматических углеводородов

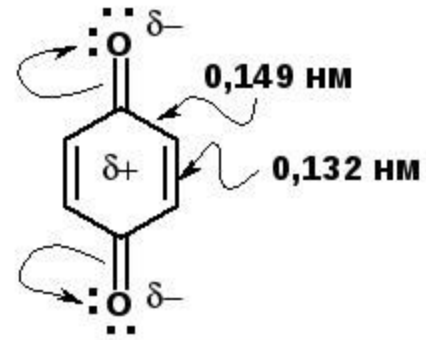
Промышленный метод получения антрахинона и фенантренина



Ацилирование бензола



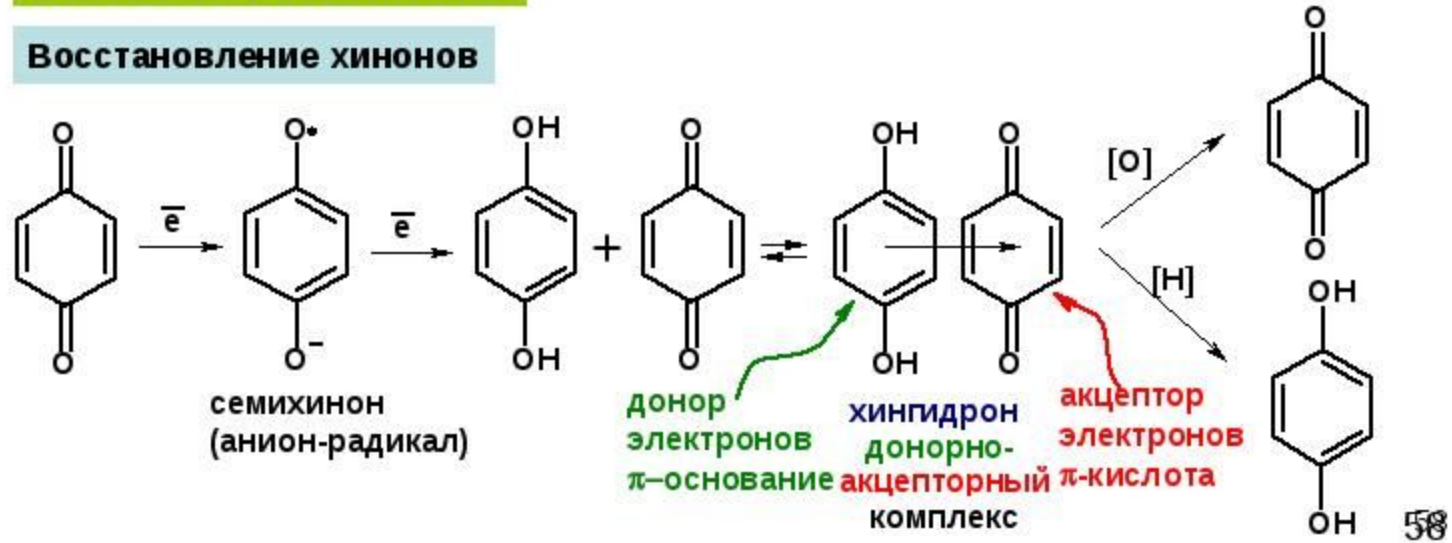
Строение молекулы



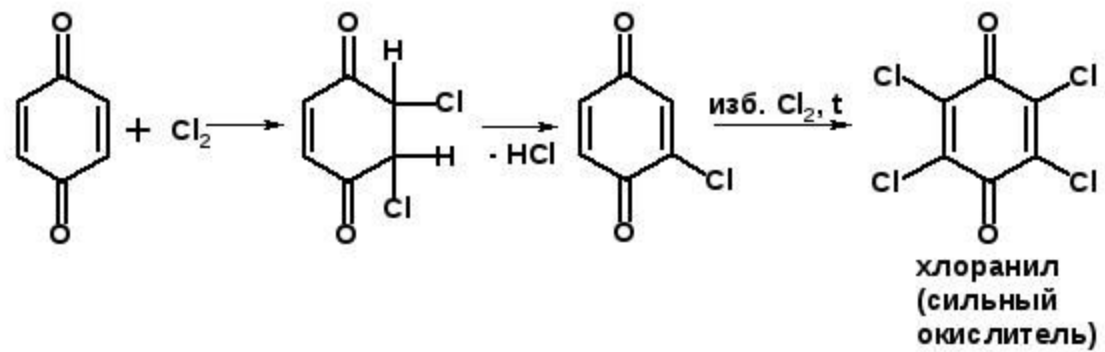
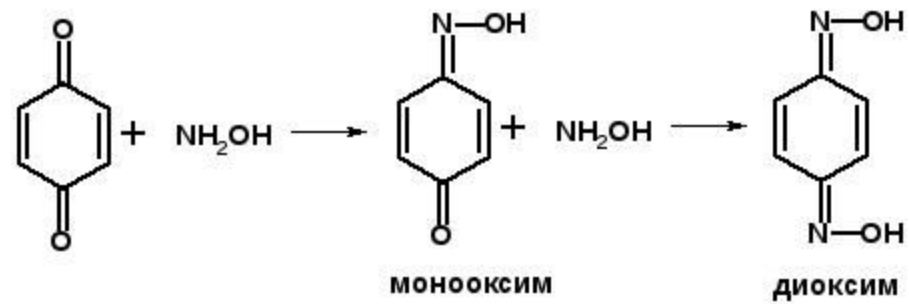
Хиноны – α,β -непредельные кетоны

Химические свойства

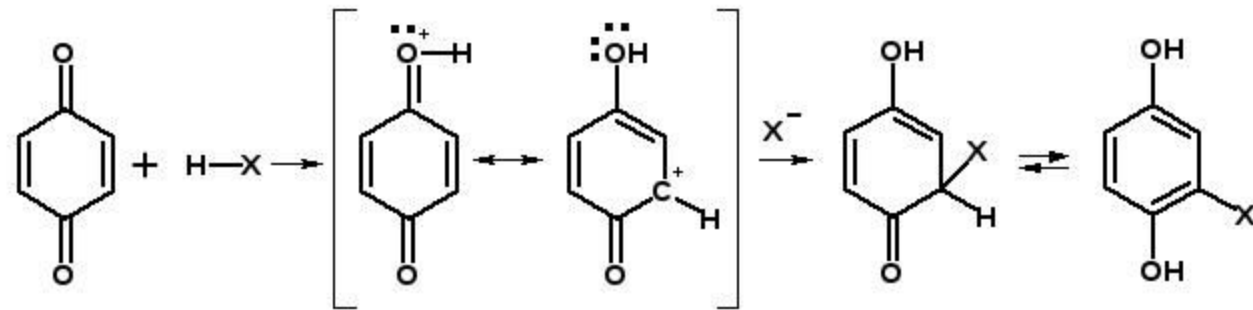
Восстановление хинонов



1,2-Присоединение

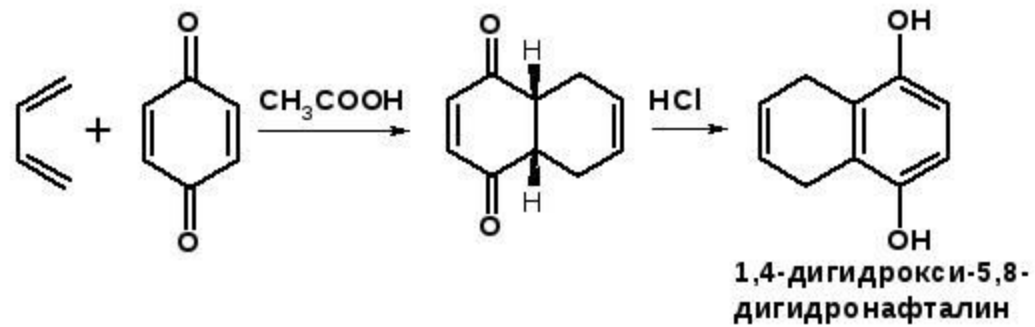


1,4-Присоединение

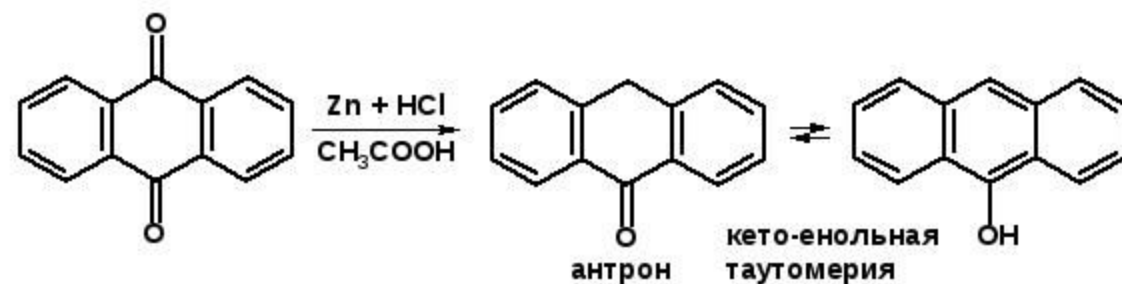


X = Cl, Br, CH₃COO, CH₃O, C₆H₅NH

Реакция Дильса-Альдера



Восстановление антрахинона



Электрофильное замещение

