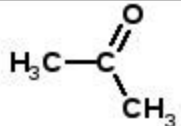
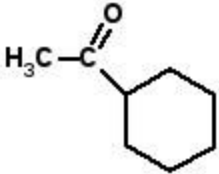
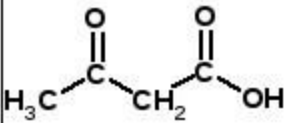


# Карбонильные соединения

## 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

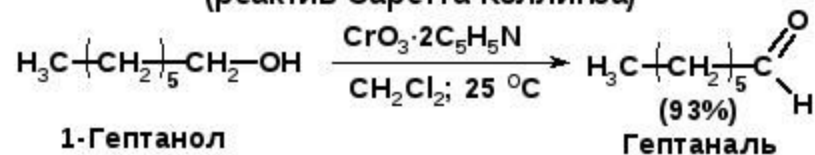
		IUPAC	Тривиальные названия
	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
	Несимметричный, непредельный	3-Бутен-2-он	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексилкетон
	Несимметричный, ароматический	Ацетофенон 1-Фенилэтанон	Метилфенилкетон
	Старшая группа - карбоксильная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

# Способы получения

## Окисление спиртов

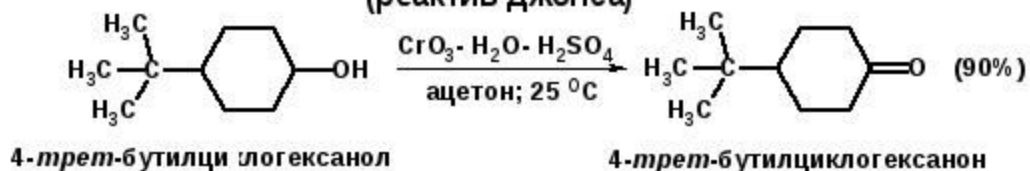
### Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



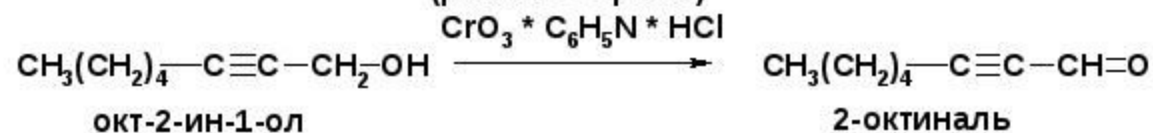
### Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)



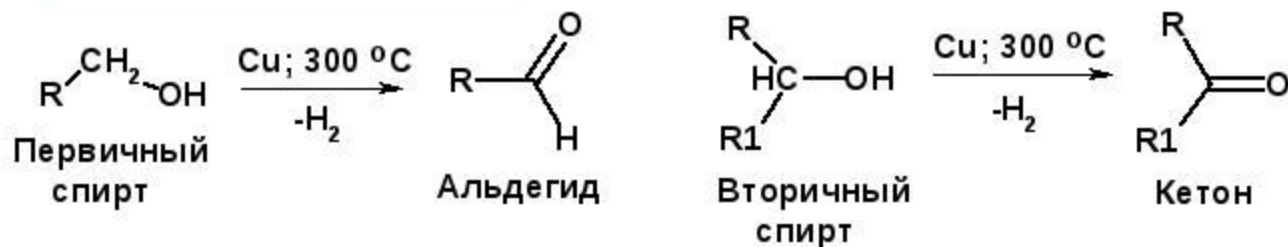
### Непредельные первичные спирты - непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

### Дегидрирование спиртов.

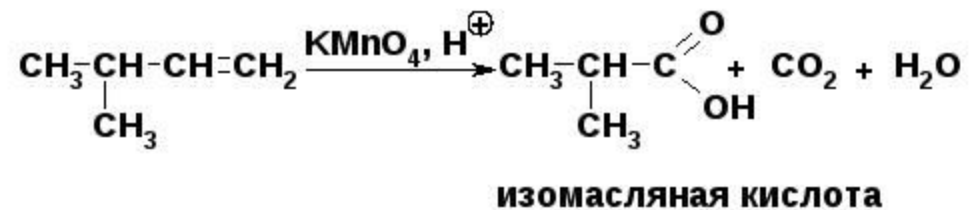
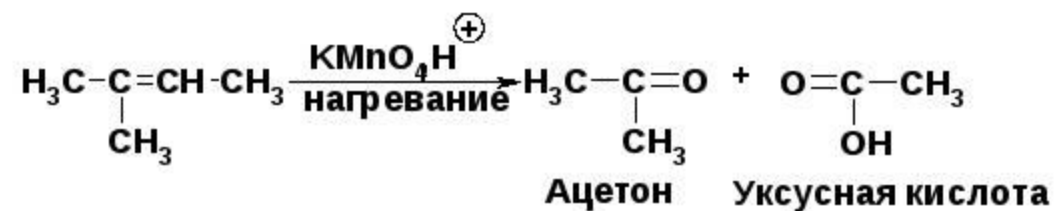


### Окисление алкенов

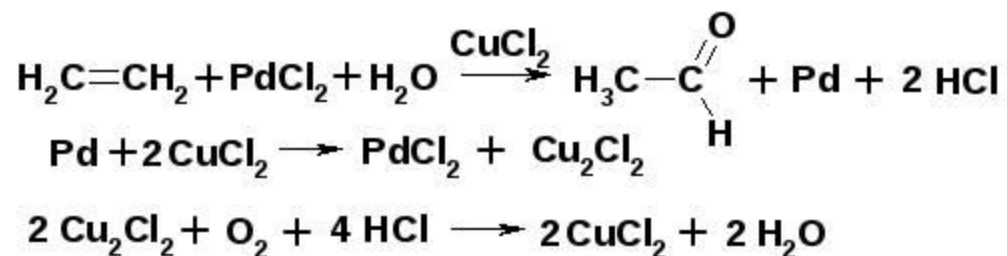
Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



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

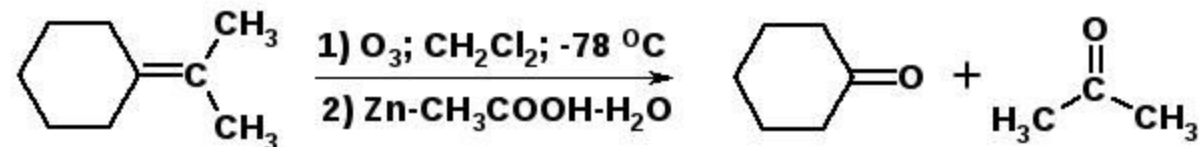
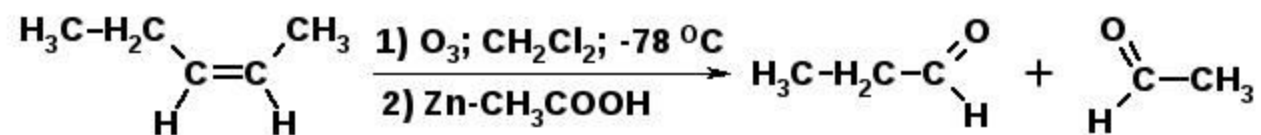


#### Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



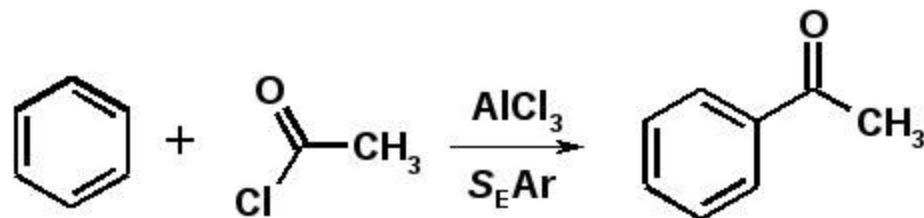
Изопропилиден-  
циклогексан

### Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



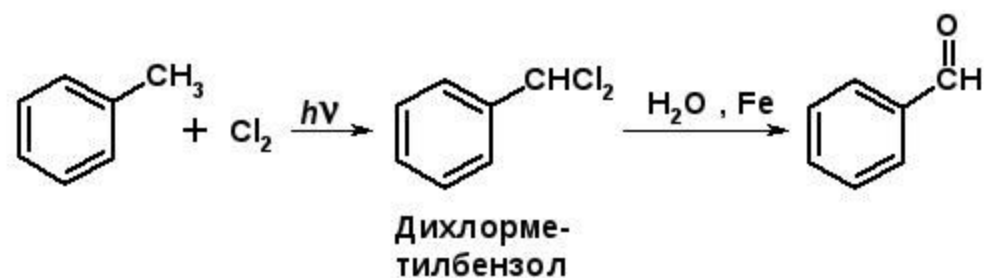
### Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

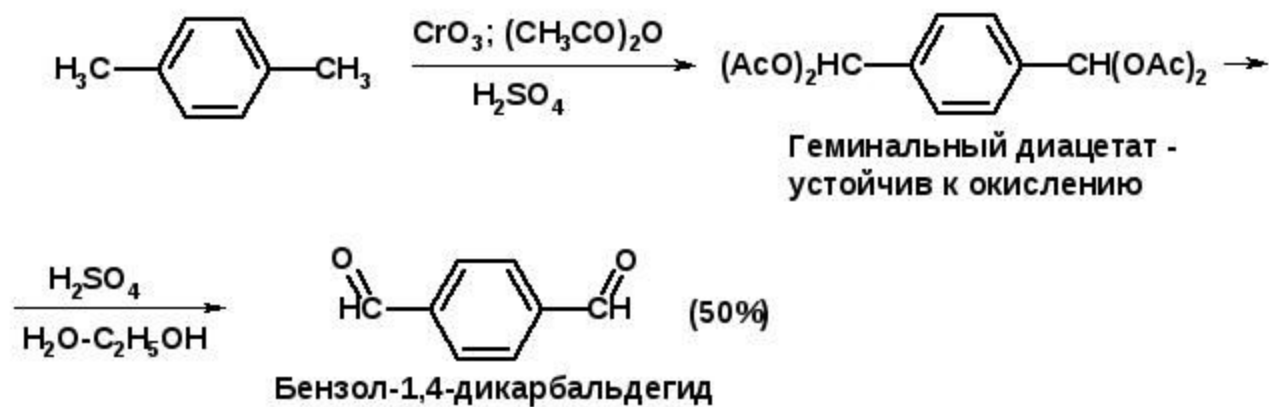


## Гидролиз дигалогенпроизводных

### Ароматические альдегиды

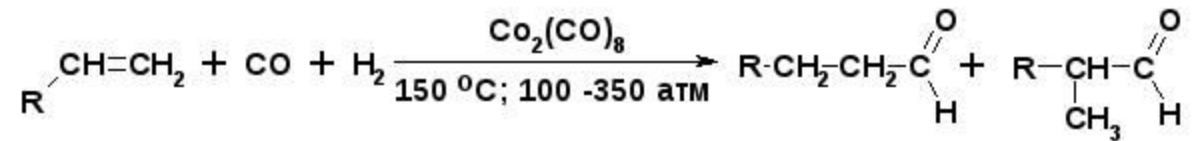


## Окисление ароматических метилпроизводных

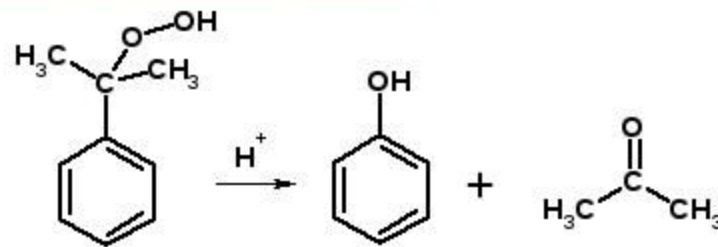


## Гидроформилирование алкенов

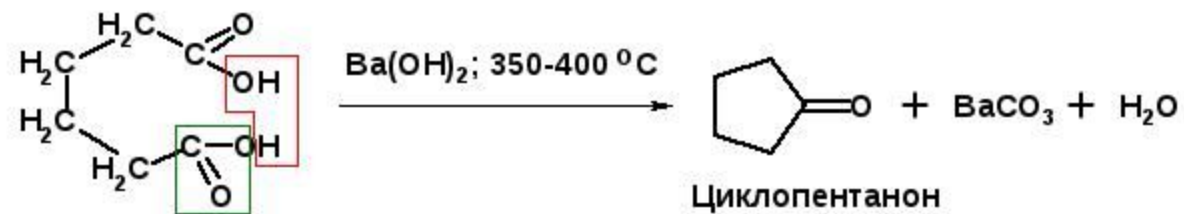
Гомогенный металлокомплексный катализ



## Реакция Удриса-Сергеева

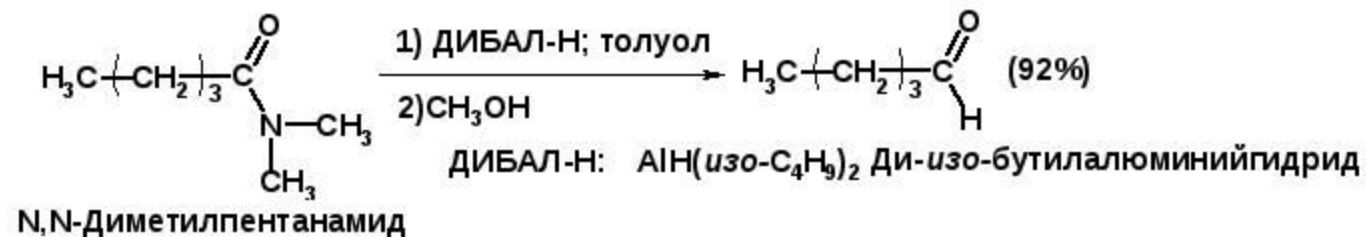
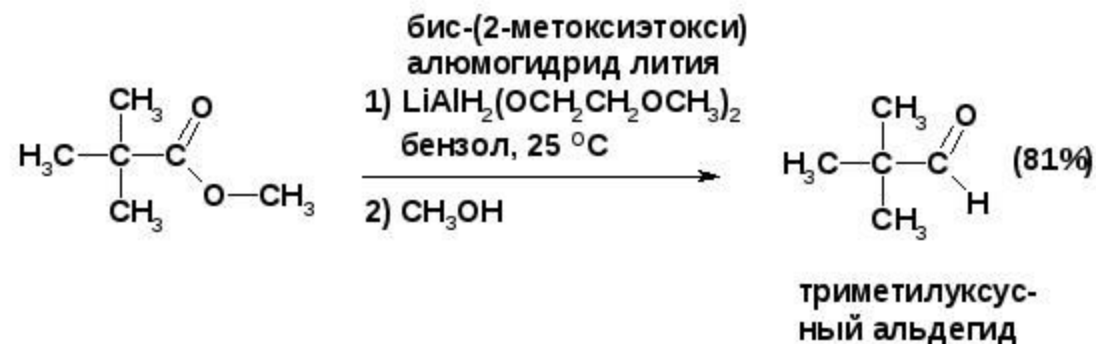
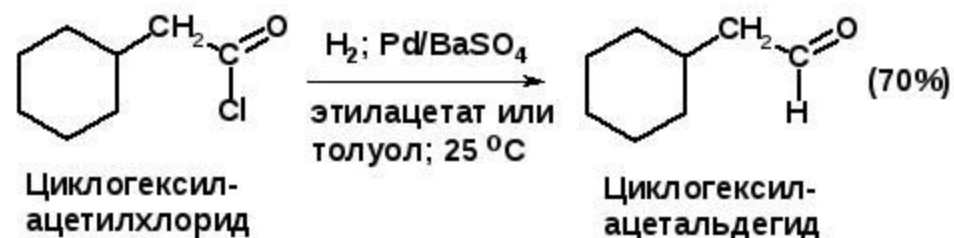


## Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот



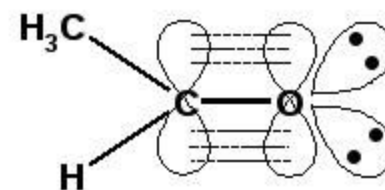
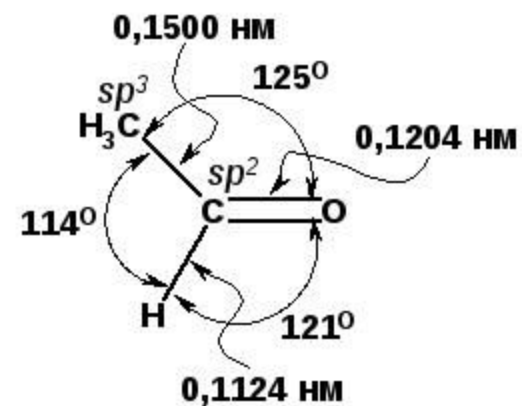


## Восстановление производных карбоновых кислот

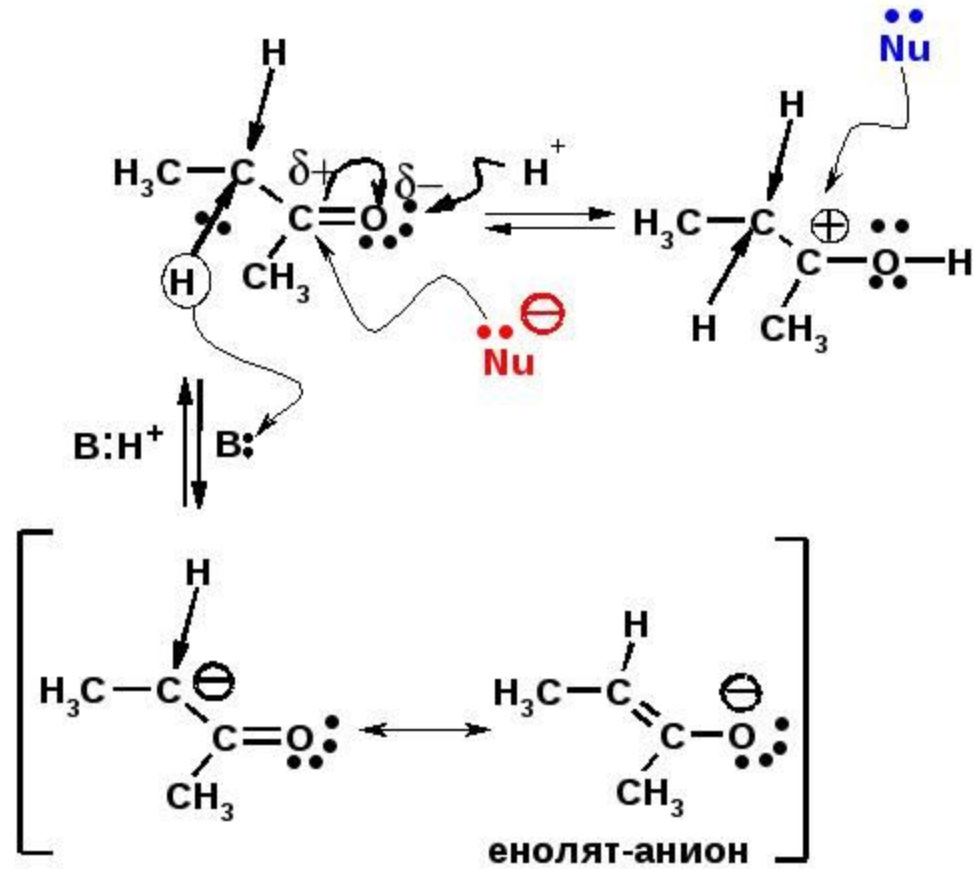


**Физические свойства и строение молекулы.**

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



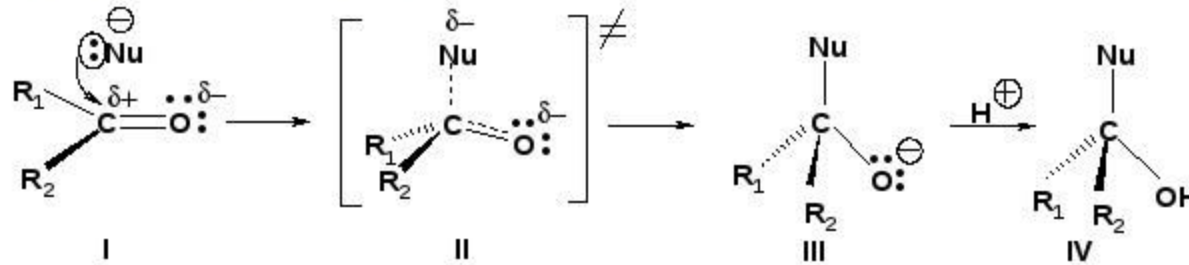
Кислотность, основность, способность к енолизации



# Химические свойства

## Нуклеофильное присоединение $Ad_N$

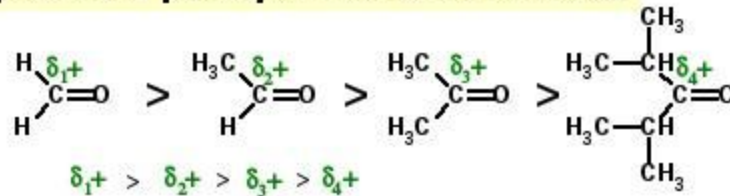
### Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

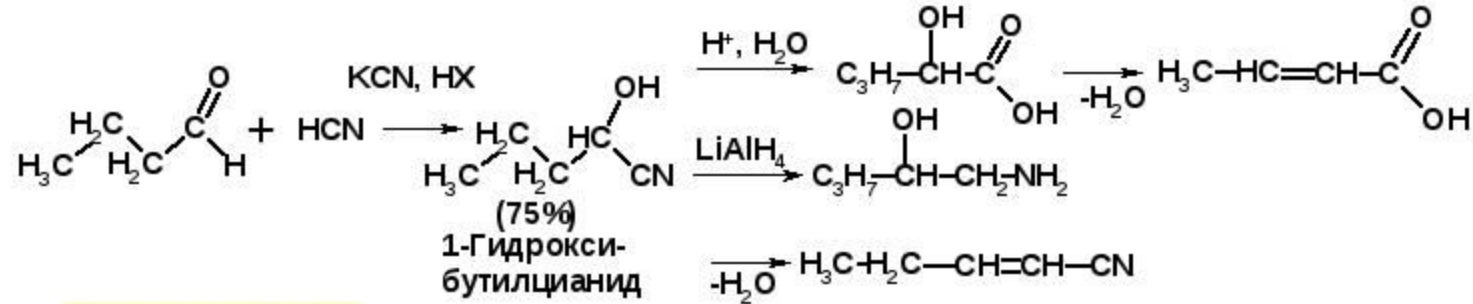
### Строение и реакционная способность



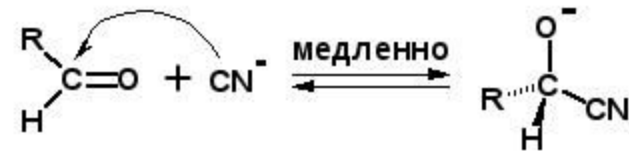
*Όι αι υω αι εα δααδωει ι ι ι ε μι ι μι αι ι πο ε:*

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

**Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.**



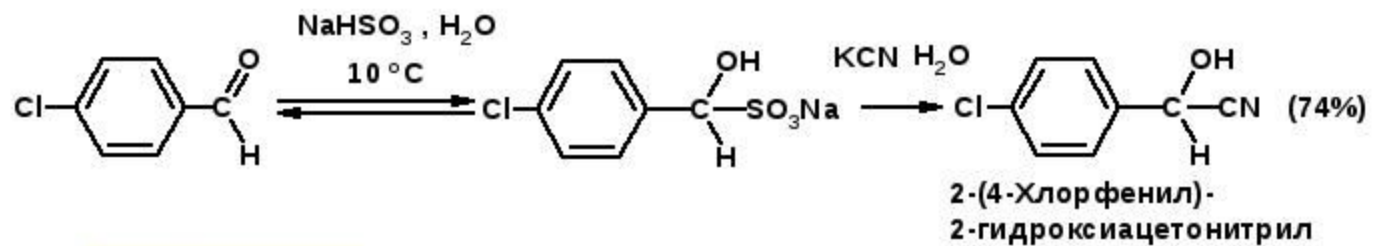
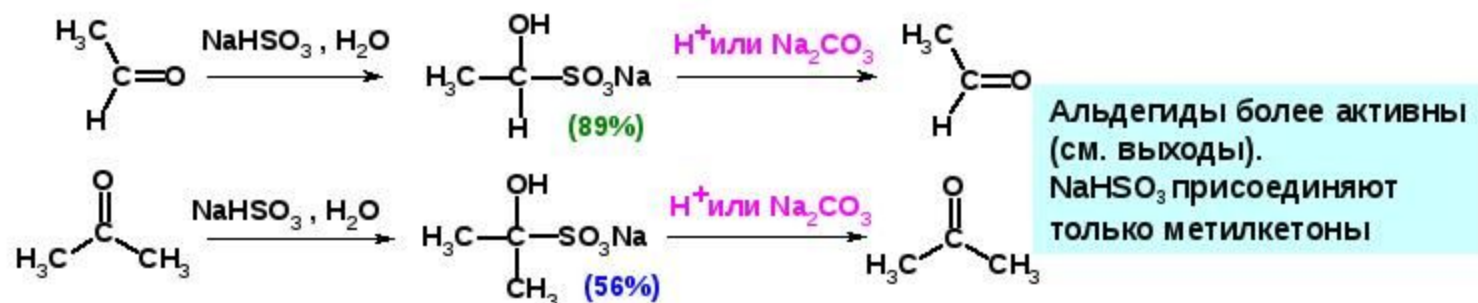
**Механизм  $A_{N2}$**



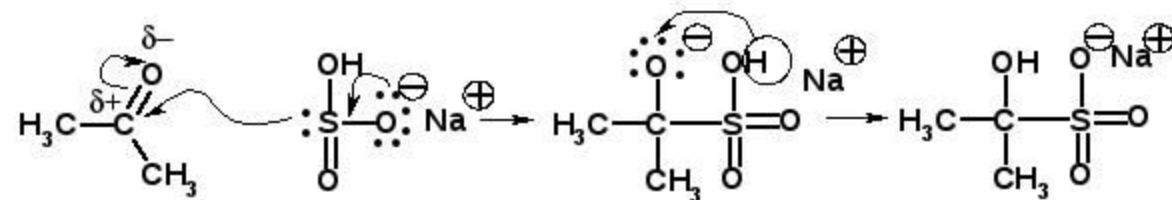
$$v = k[\text{C}_{\text{C=O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



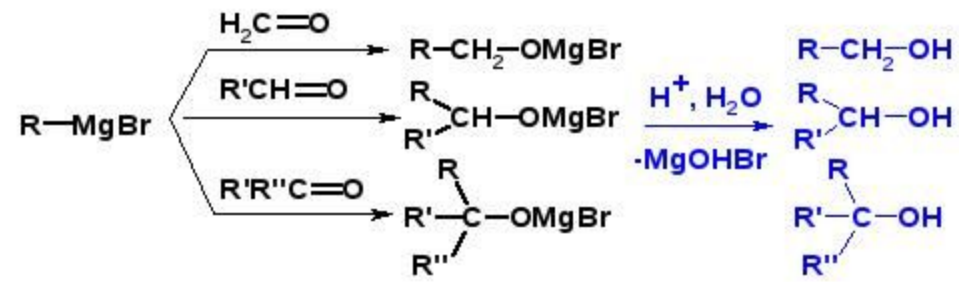
### Присоединение гидросульфит-иона



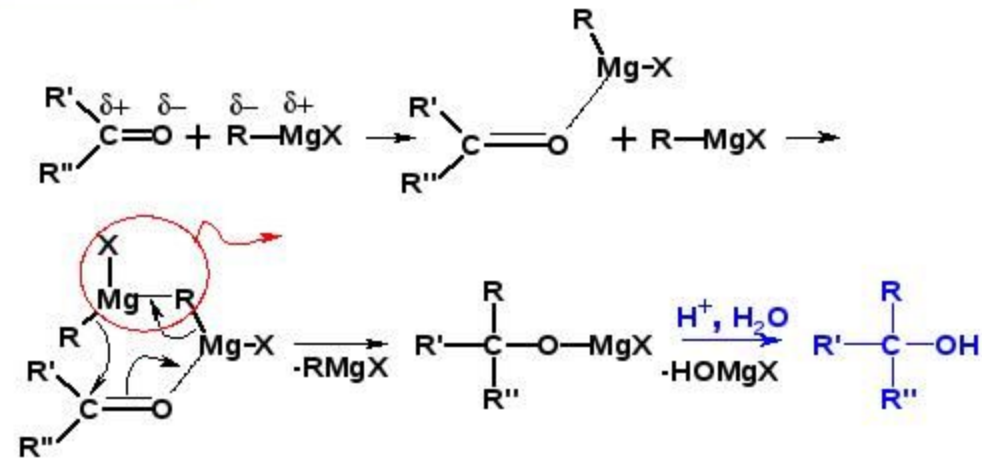
### Механизм Ad<sub>N</sub>



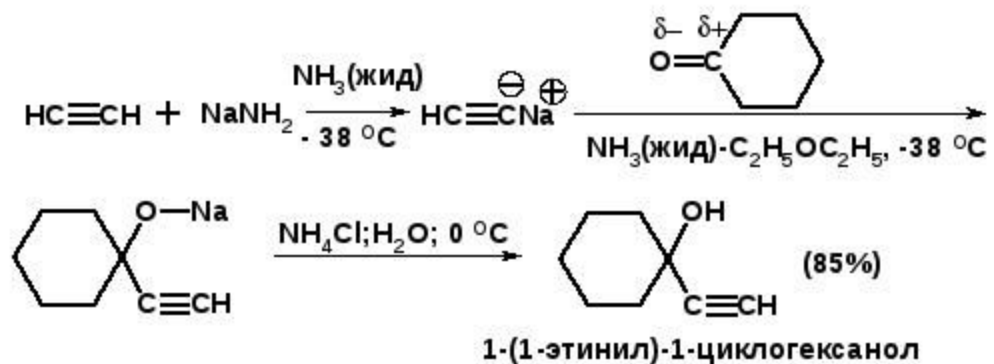
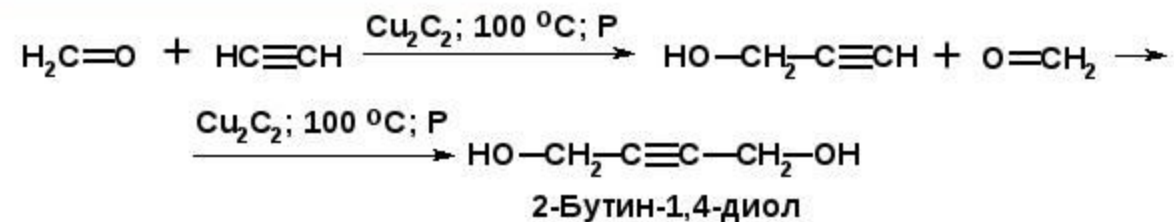
## Реакции с Mg-органическими соединениями



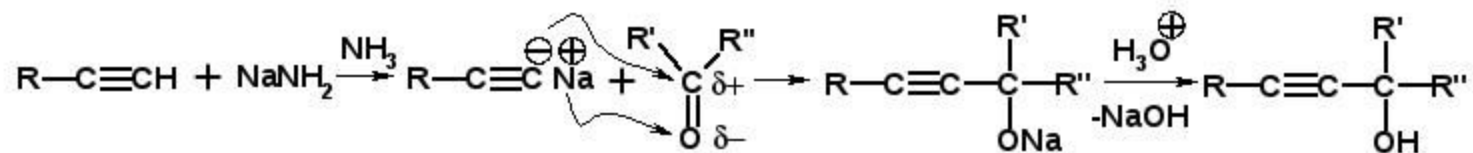
## Механизм



### Реакция с солями алкинов



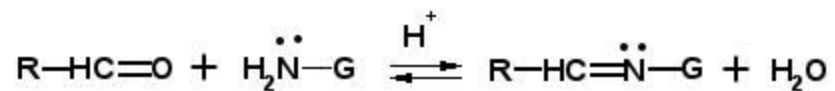
### Механизм $Ad_N$



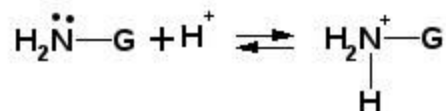
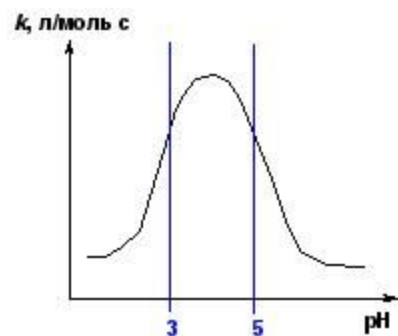
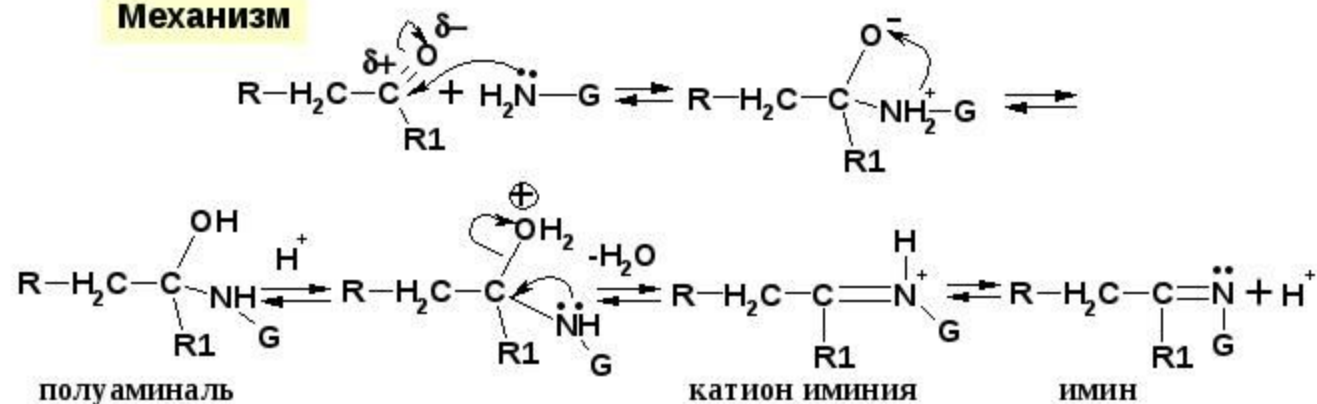


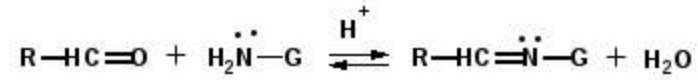
## Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

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

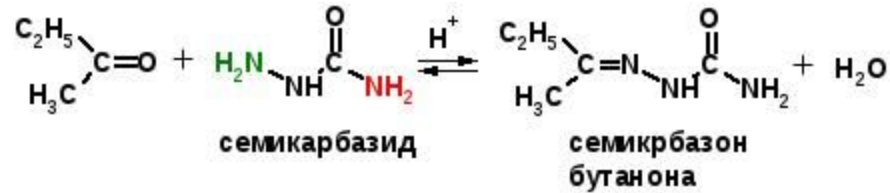
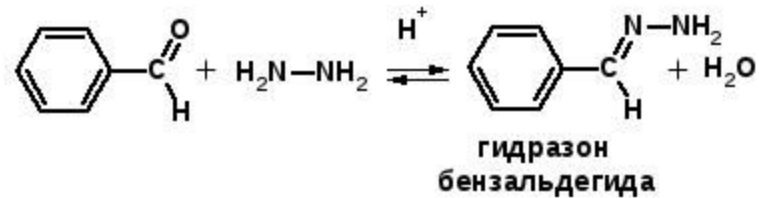
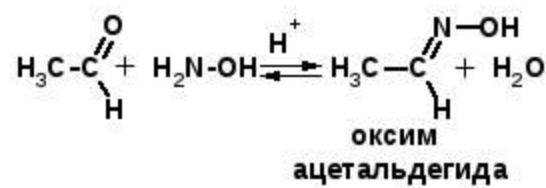
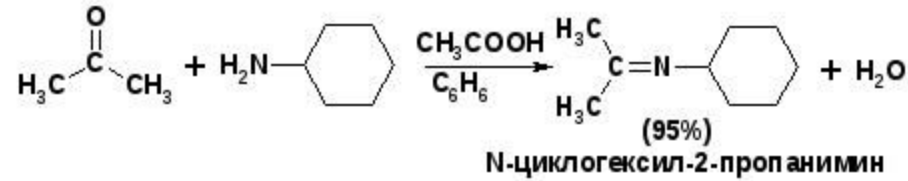


### Механизм

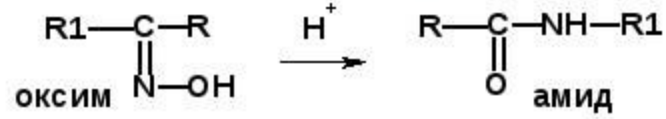




Нуклеофил	$H_2\ddot{N}-G$	Продукт взаимодействия	$R-CH=N-G$
Гидразин	$H_2\ddot{N}-NH_2$	Гидразон	$R-CH=N-NH_2$
Фенилгидразин	$H_2\ddot{N}-NHC_6H_5$	Фенилгидразон	$R-CH=N-NH-C_6H_5$
Семикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(O)-NH_2$	Семикарбозон	$R-CH=N-NH-C(O)-NH_2$
Тиосемикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(S)-NH_2$	Тиосемикарбозон	$R-CH=N-NH-C(S)-NH_2$
Гидроксиламин	$H_2\ddot{N}-OH$	Оксим	$R-CH=N-OH$



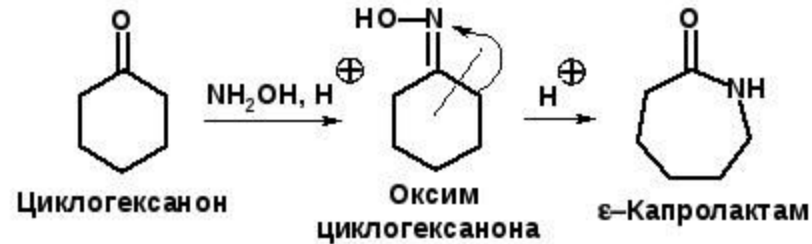
## Перегруппировка Бекмана



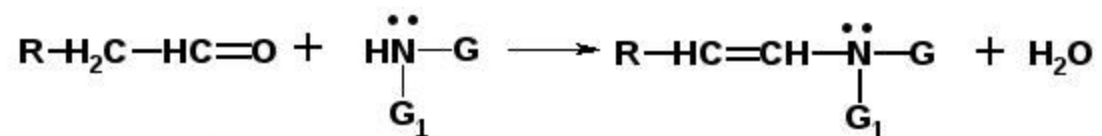
## Механизм реакции



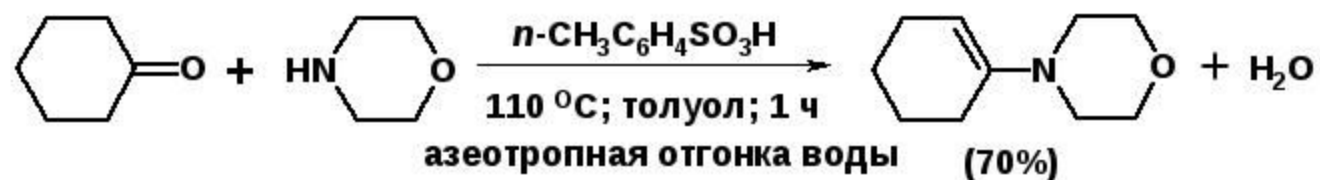
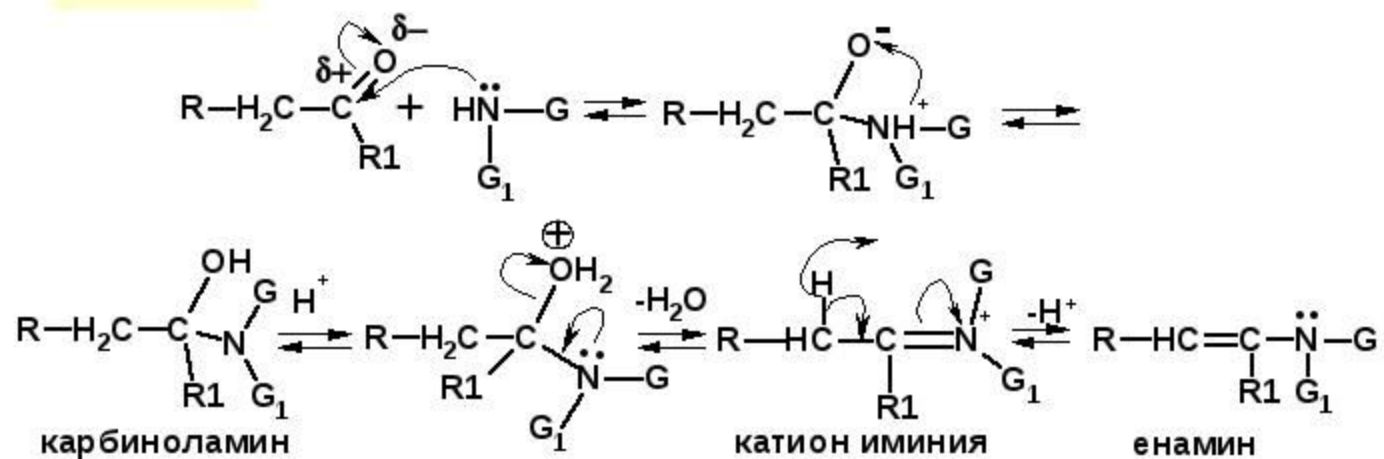
## Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



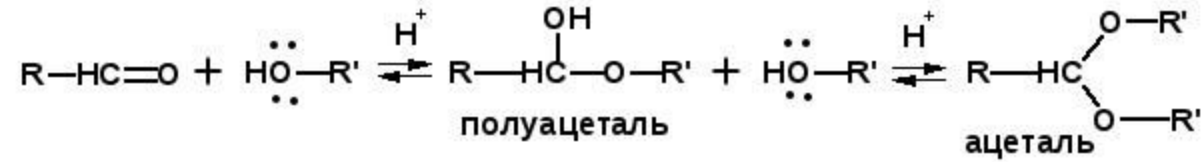
## Вторичные амины превращаются в енамины



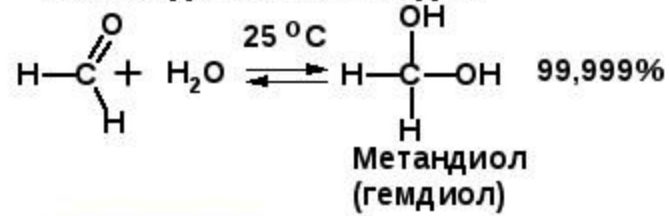
### Механизм



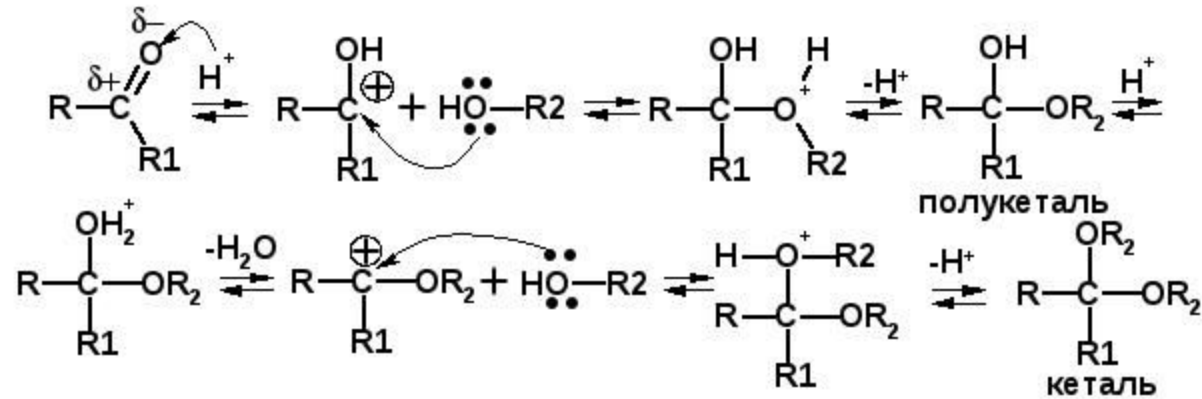
## Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

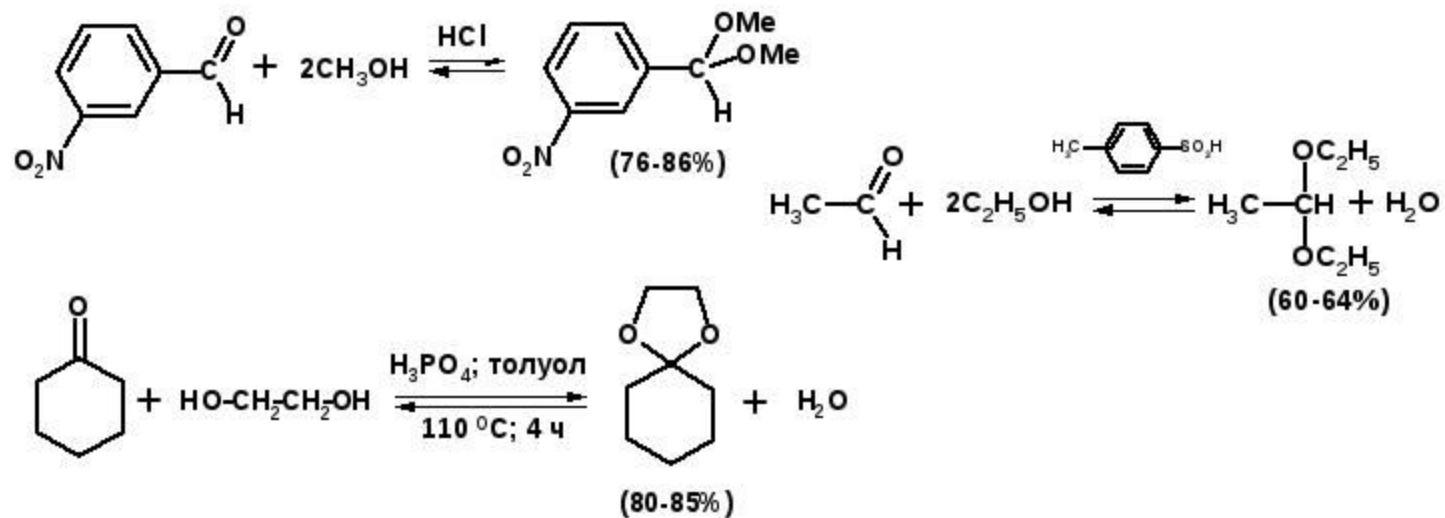


### Взаимодействие с водой

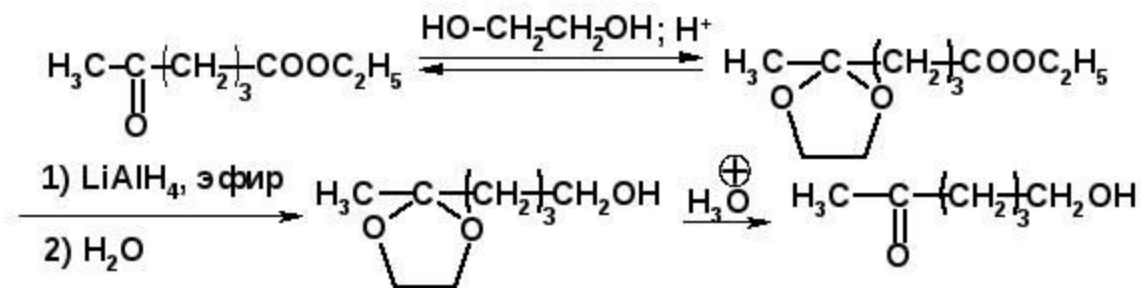


### Механизм

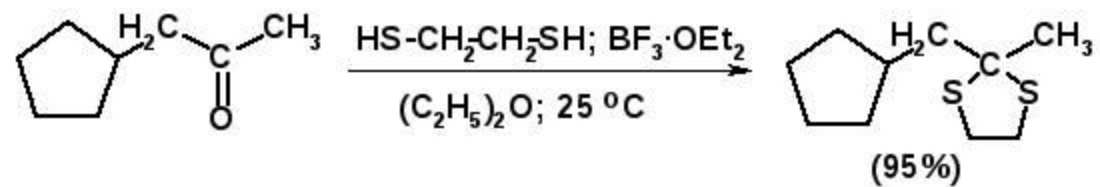




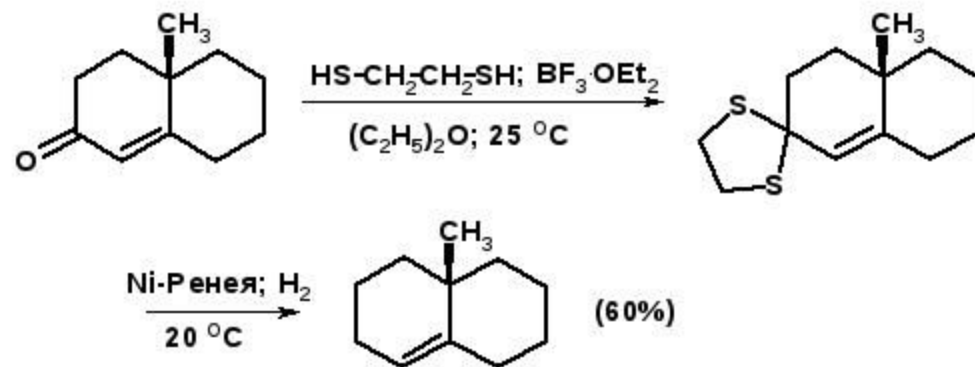
### Защита карбонильной группы



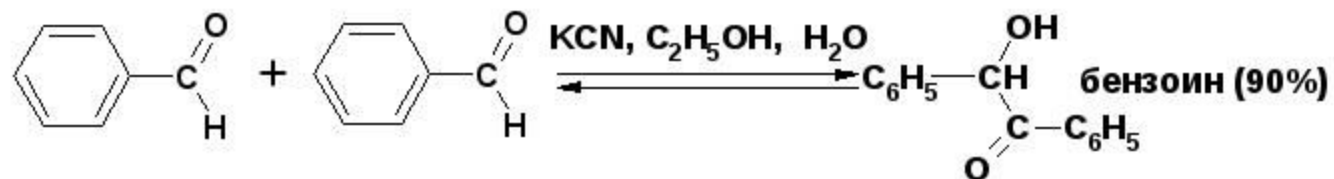
### Тиацетали и тиокетали



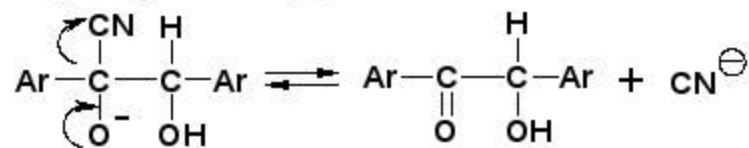
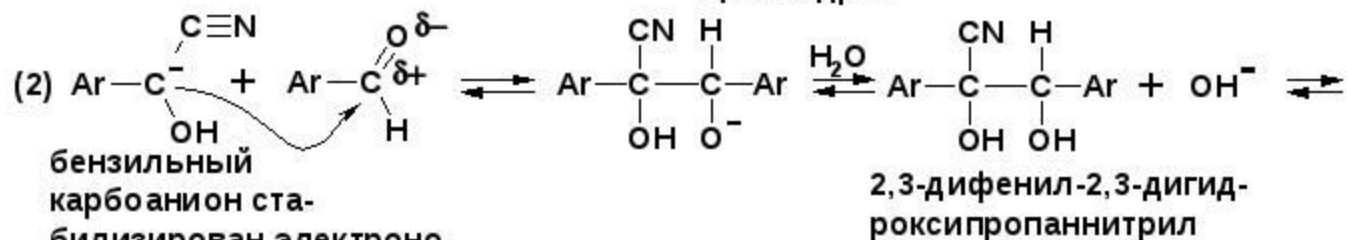
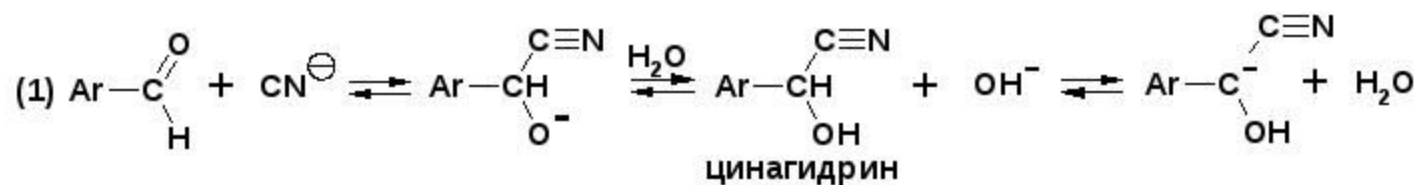
### Превращение карбонильной группы в метиленовую



## Бензоиновая конденсация. Образование $\alpha$ -гидроксикетонов



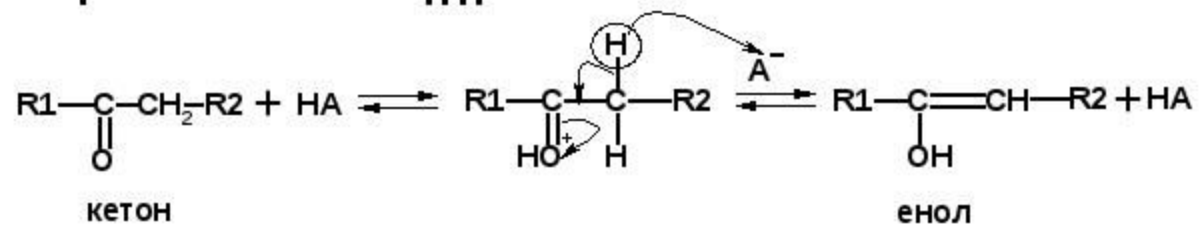
### Механизм.



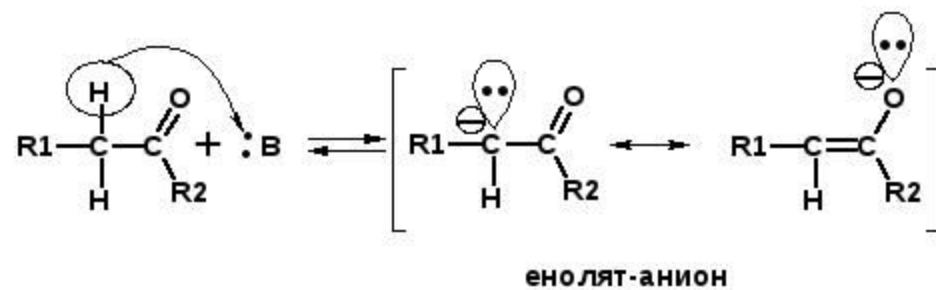


## Кето-енольная таутомерия

### Образование енола под действием кислоты



### Образование енолят-аниона под действием основания

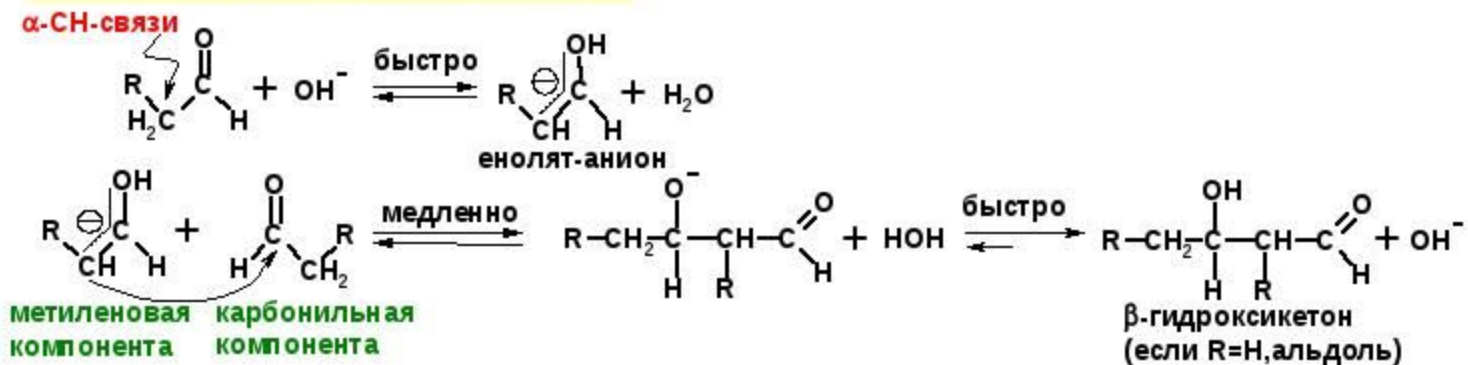


Енолят-анион намного более активен, чем енол

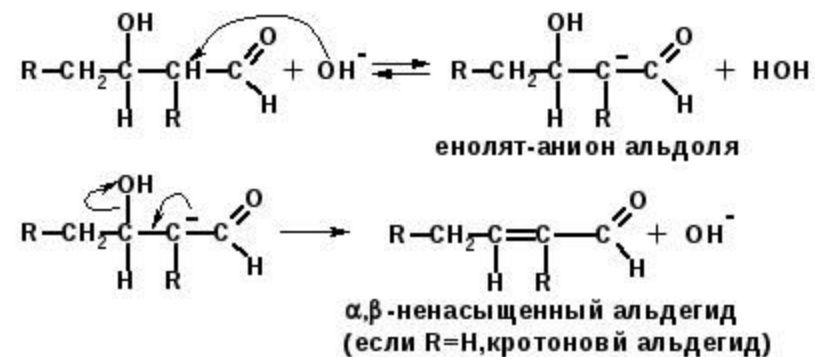
## Реакции с участием енолов и енолят-анионов

### Альдольная и кротоновая конденсация

Альдольная конденсация.  
Механизм. Катализ основанием.

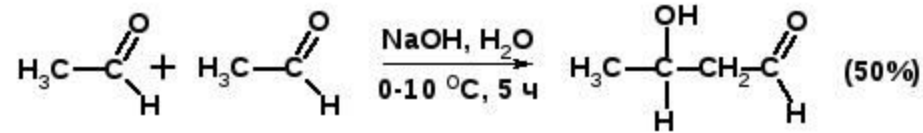


### Кротоновая конденсация

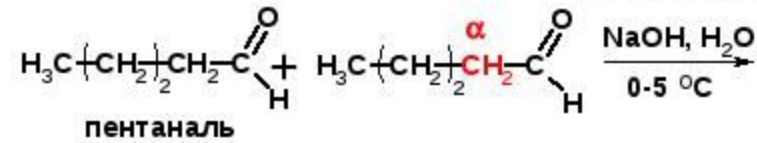


### Альдольная и кротоновая конденсации.

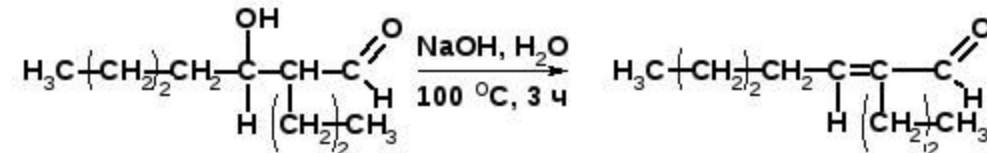
#### Примеры реакций.



3-гидроксипутаналь



пентаналь

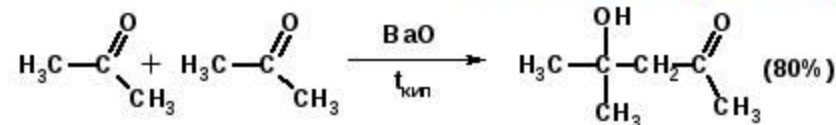


2-пропил-3-гидроксигептаналь

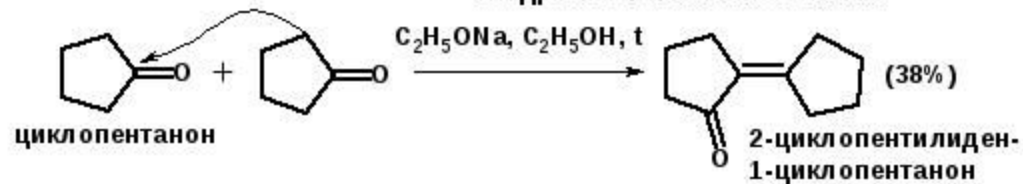
2-пропил-2-гептеналь

#### Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

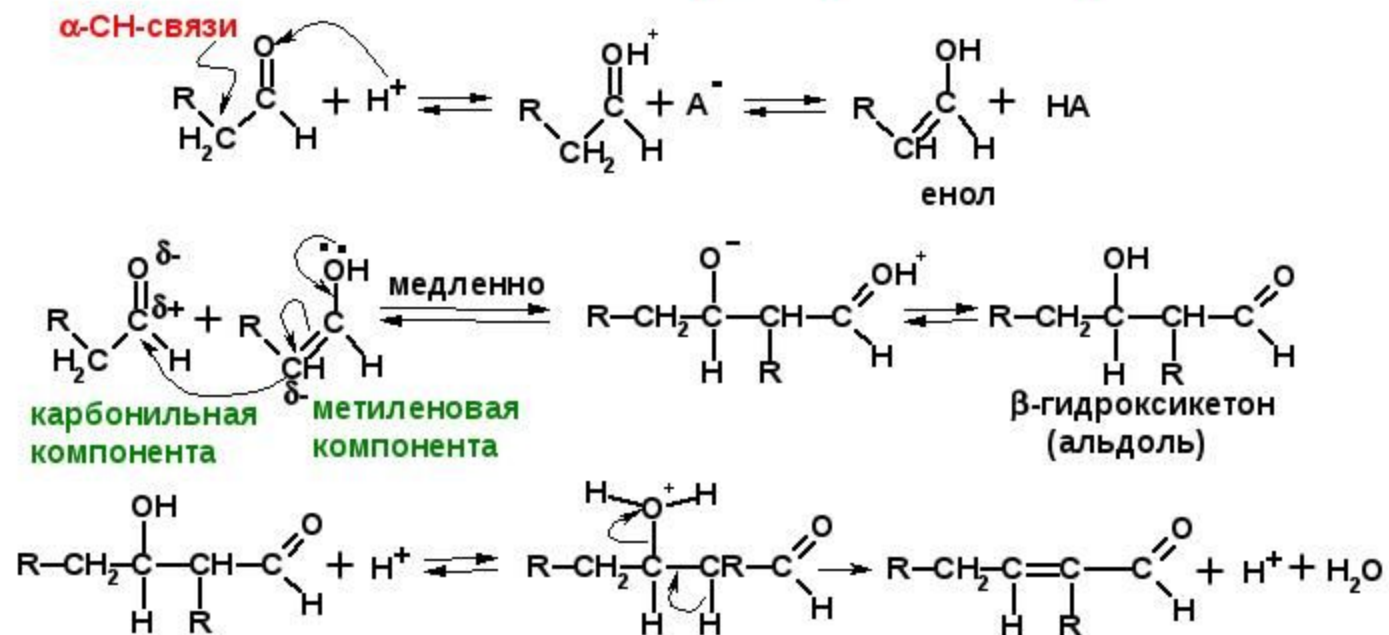


циклопентанон

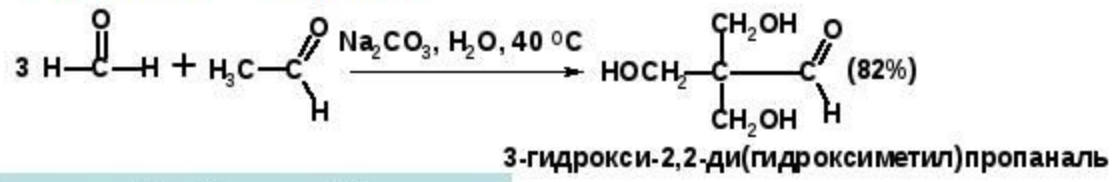
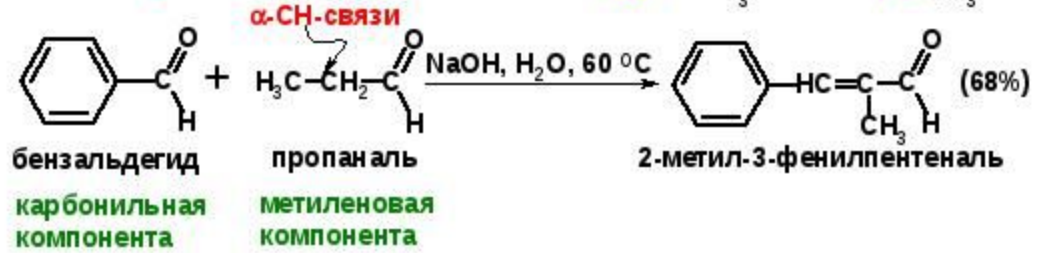
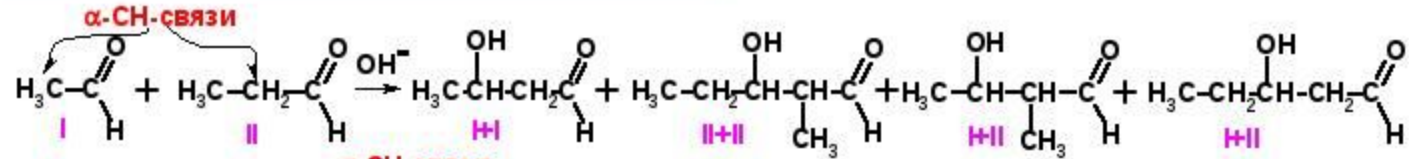
2-циклопентилиден-1-циклопентанон

Катализ кислотой.  
Альдольная конденсация.  
Механизм.

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



## Перекрестная альдольная конденсация

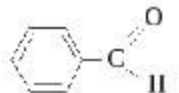
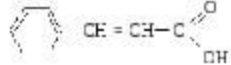
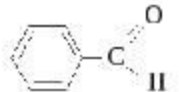
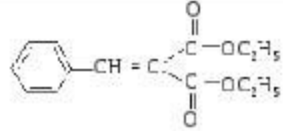
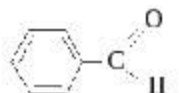
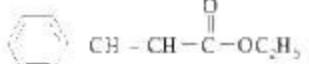
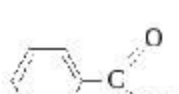
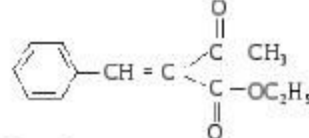
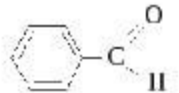
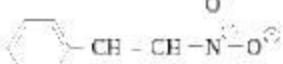


## Реакция Кляйзена - Шмидта.

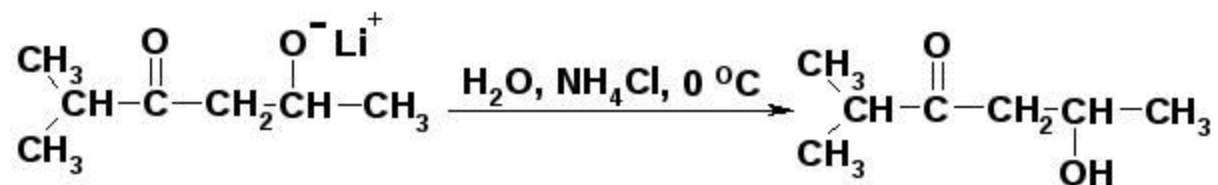
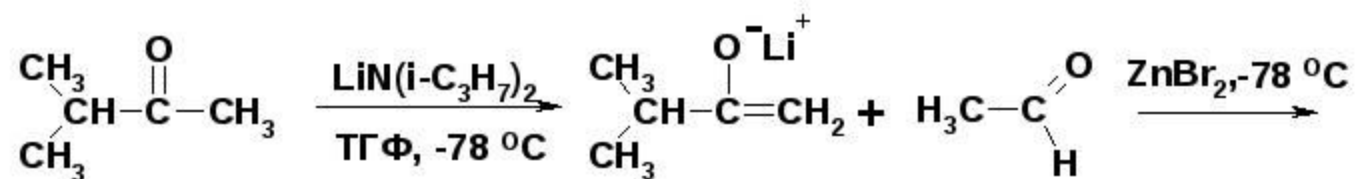


Синтез - ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром

Реакции, родственные альдольной конденсации

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

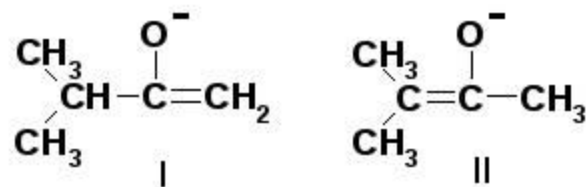
## Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

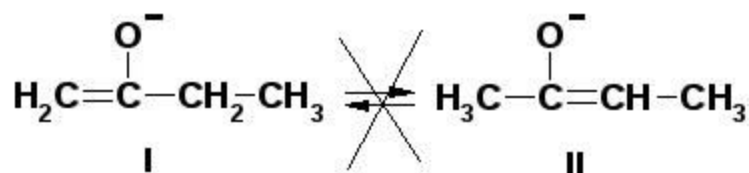
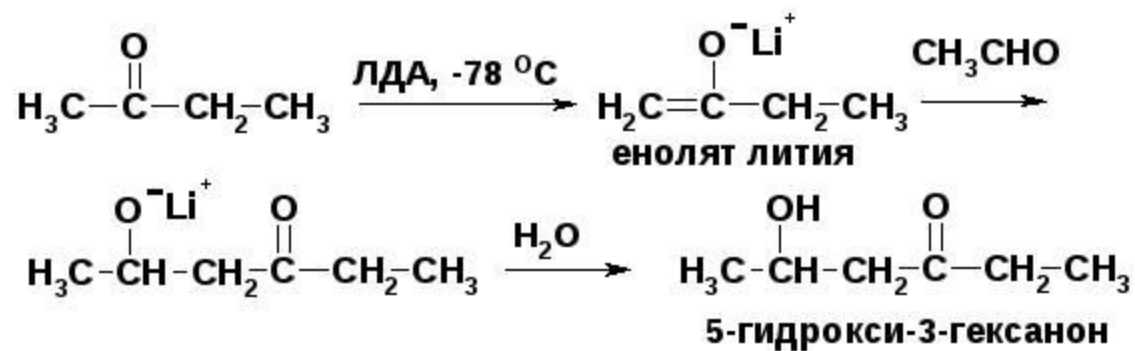
$\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$  - литийдиизопропиламид (ЛДА)

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

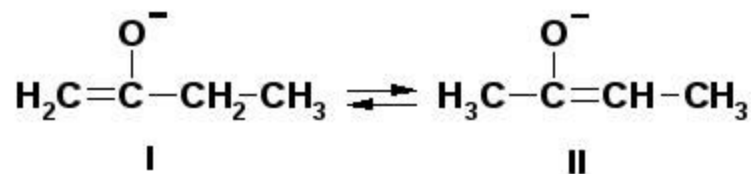


В условиях кинетического контроля (низкая температура), применения апротонного растворителя и стерически затрудненного основания (ЛДА) преимущественно образуются енолят I.





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.

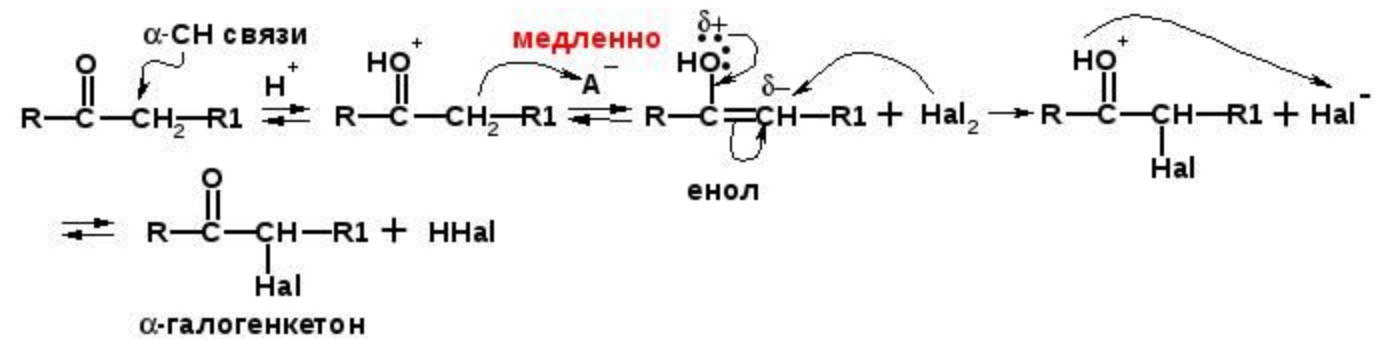


В условиях термодического контроля два изомерных енолята находятся в равновесии, положение которого определяется их устойчивостью. В продуктах реакции будет преобладать более стабильная молекула, образующаяся из енолята II.



## Галогенирование

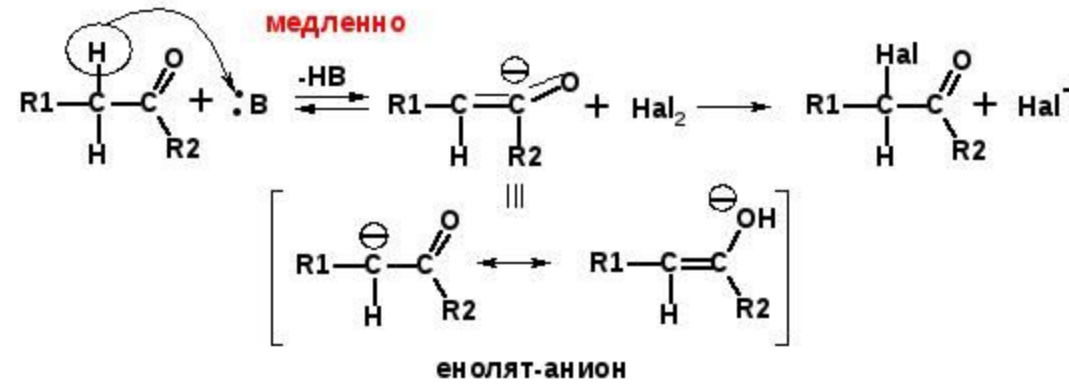
### Катализ кислотой



В кислой среде возможно введение в  $\alpha$ -положение только одного атома галогена



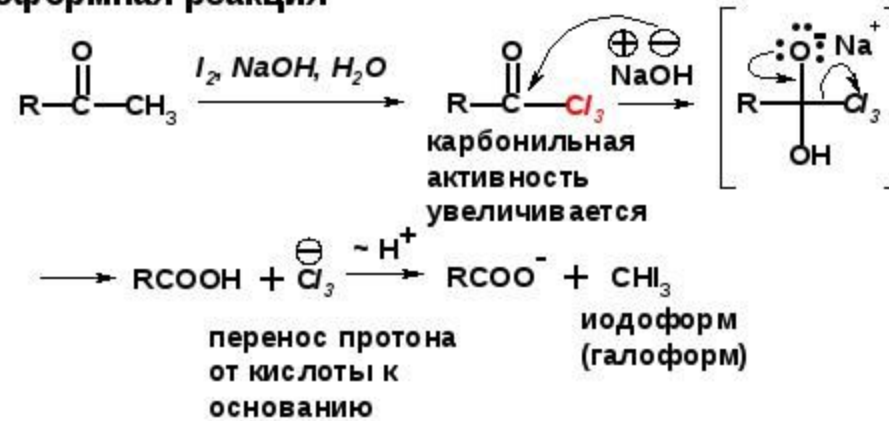
## Катализ основанием



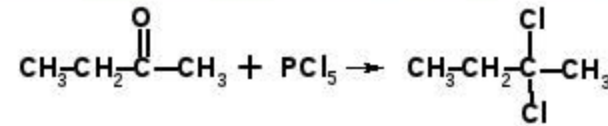
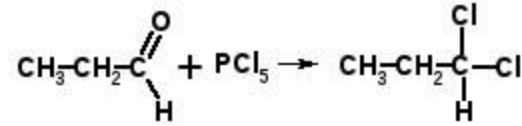
В щелочной среде возможно введение в  $\alpha$ -

трех атомов галогена

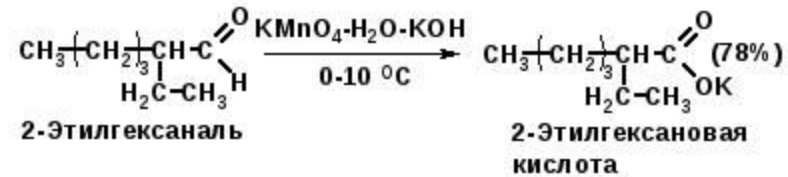
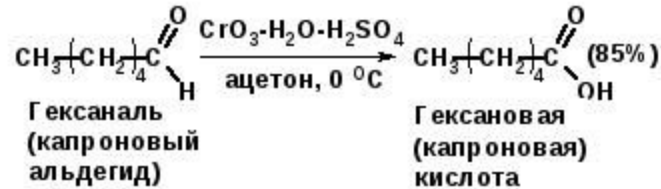
## Галоформная реакция



**Реакция с  $\text{PCl}_5$  – получение геминальных дихлорпроизводных углеводородов.**

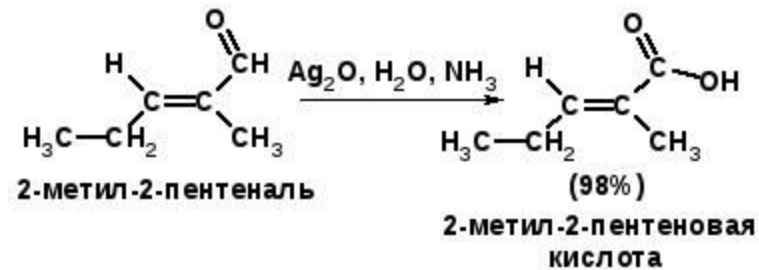


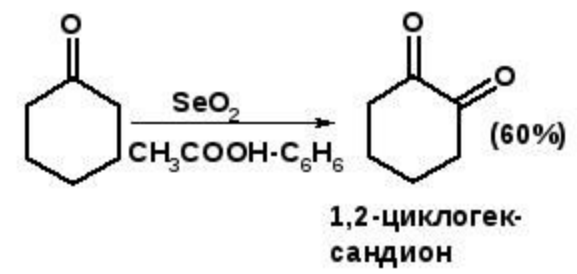
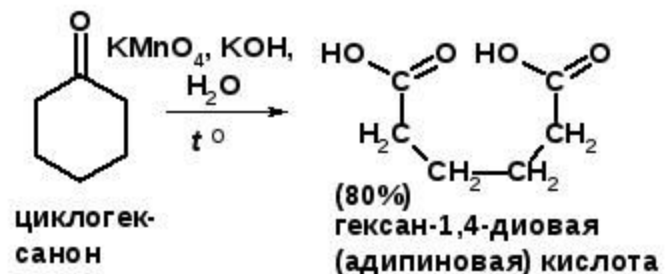
**Окисление альдегидов и кетонов**



**Реакция «серебряного зеркала».**

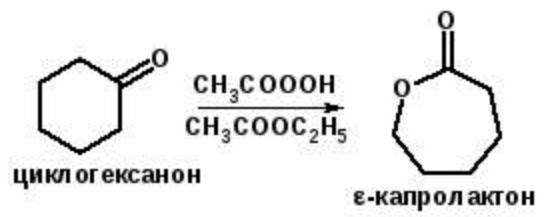
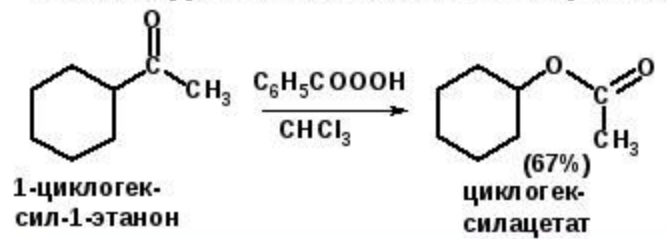
**Окисление в присутствии других функциональных групп:  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и др.**



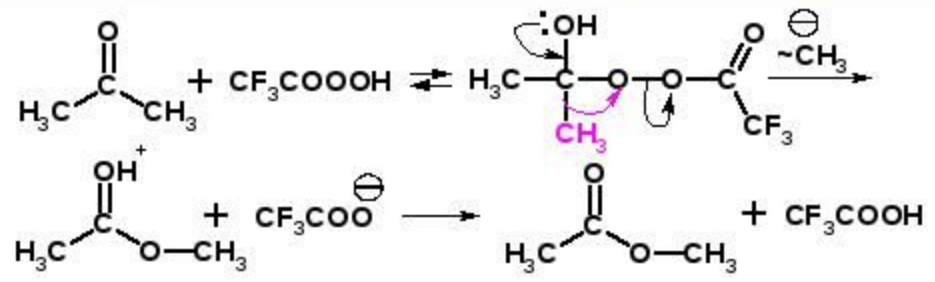


### Реакция Байера-Виллигера

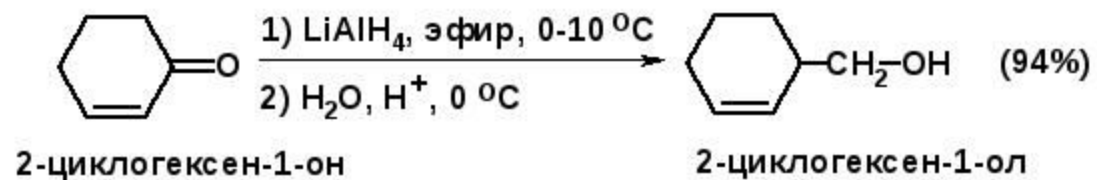
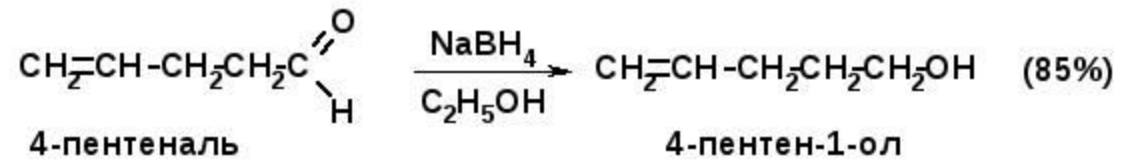
Взаимодействие кетонов с перкислотами



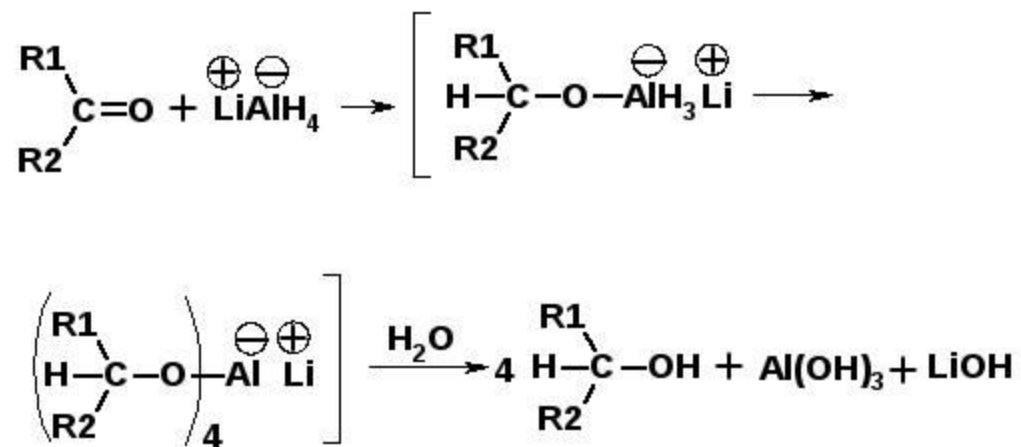
### Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



### Восстановление альдегидов и кетонов

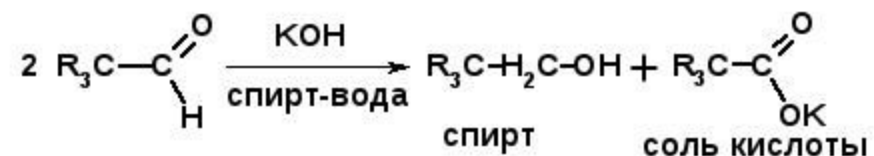
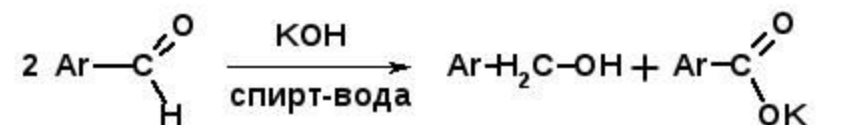


### Механизм восстановления $\text{LiAlH}_4$

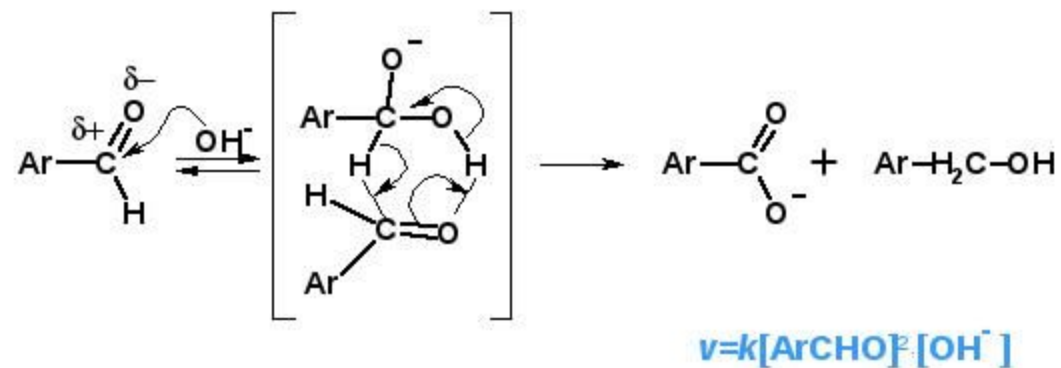


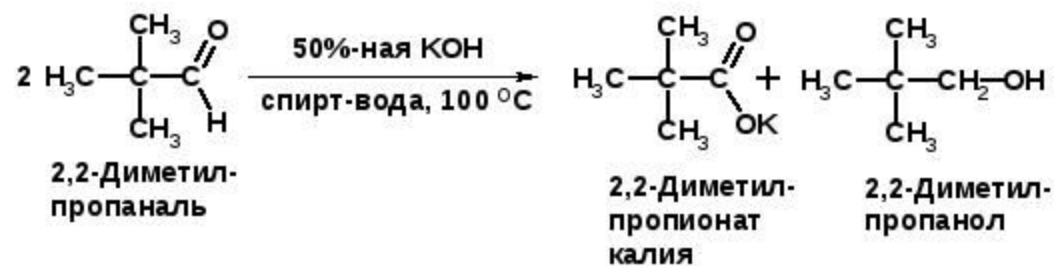
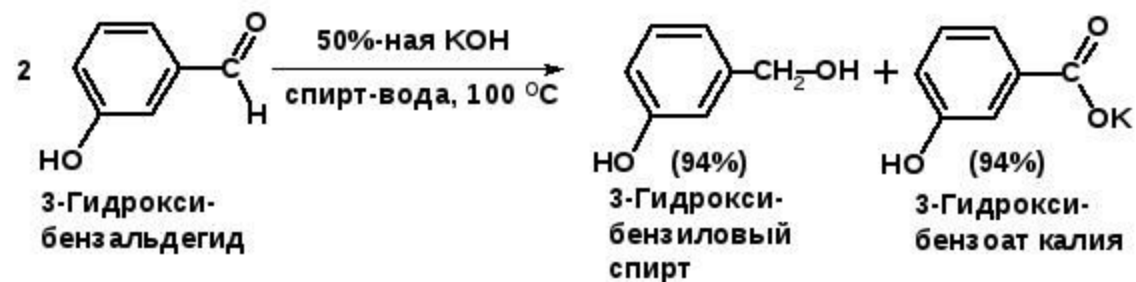
### Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

Альдегиды, не имеющие  $\alpha$ -С-Н-связей, в присутствии щелочи подвергаются реакции диспропорционирования:



### Механизм

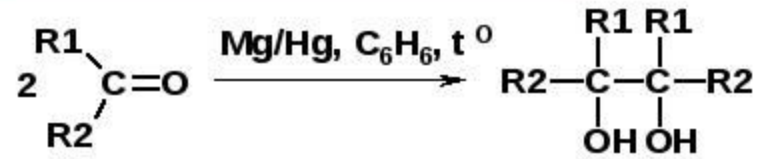




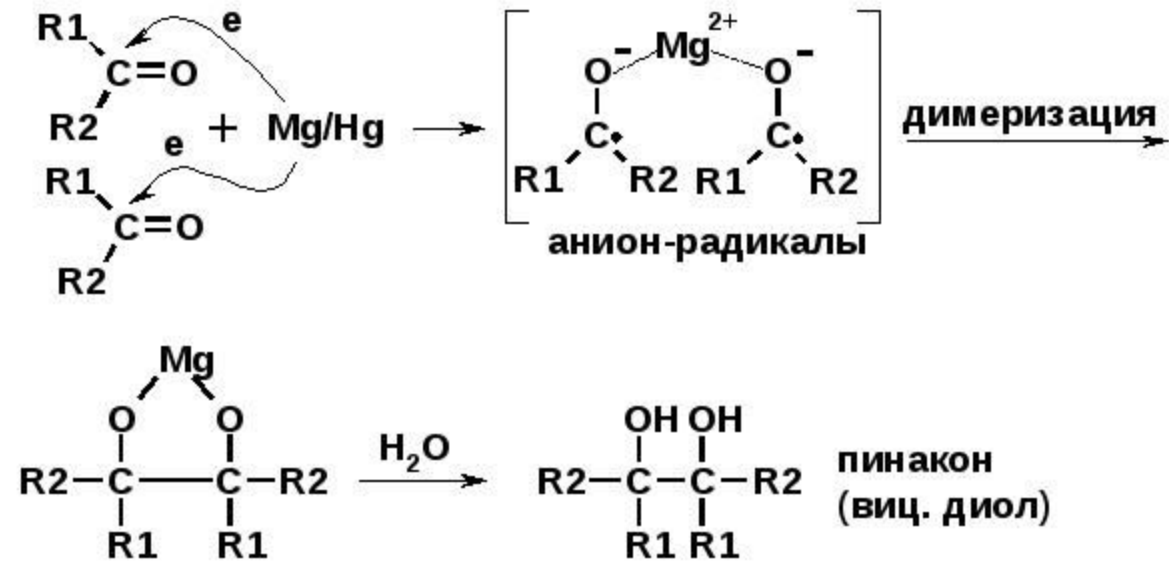
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



### Восстановление до пинаконов



### Механизм



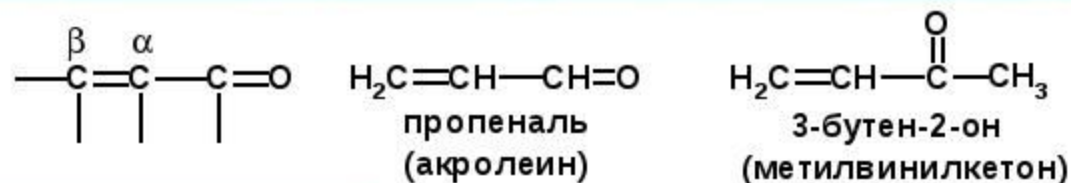


## Непредельные альдегиды и кетоны

### Непредельные не сопряженные альдегиды и кетоны



### Непредельные сопряженные ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенные) альдегиды и кетоны

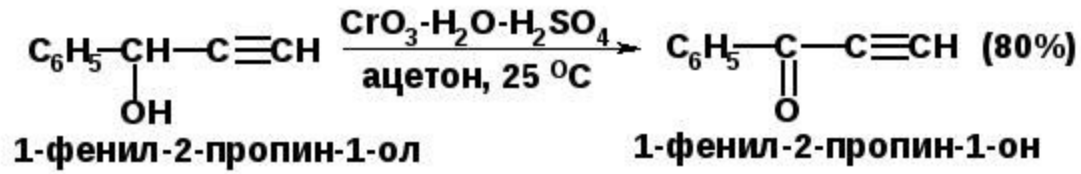
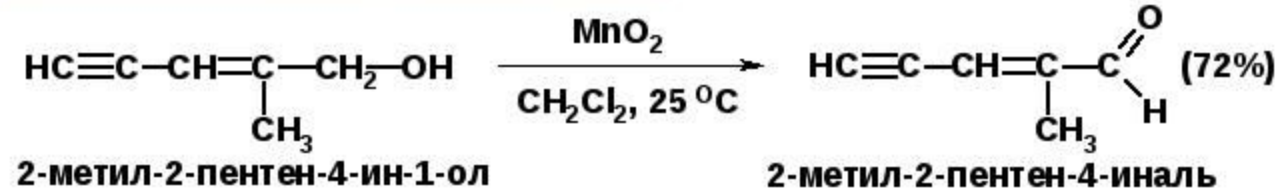


### Способы получения

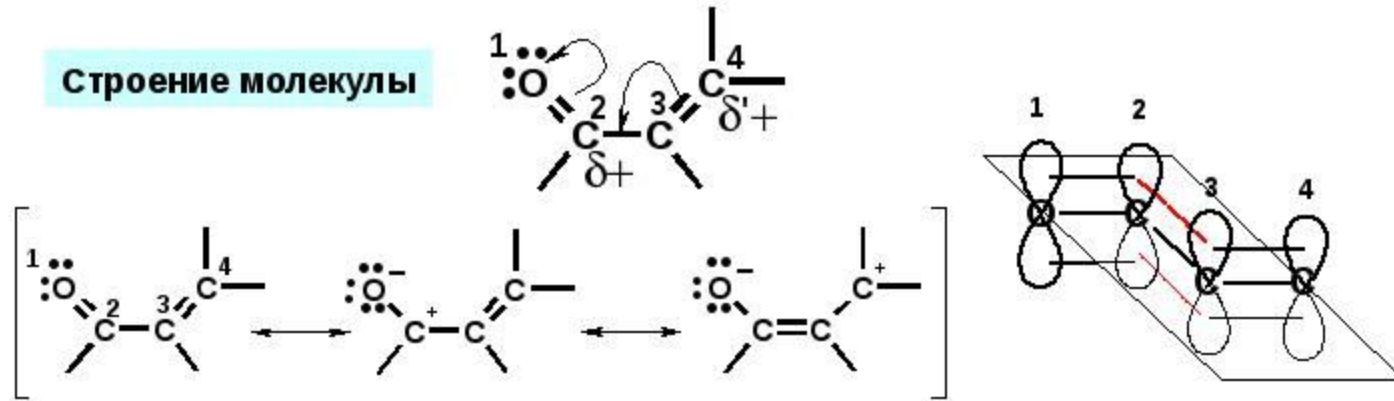
#### Кротоновая конденсация

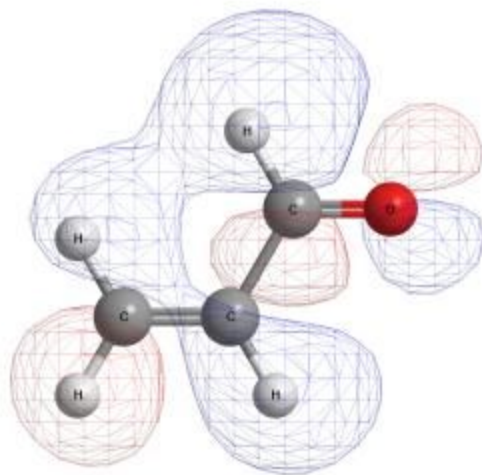


### Окисление ненасыщенных спиртов



### Строение молекулы

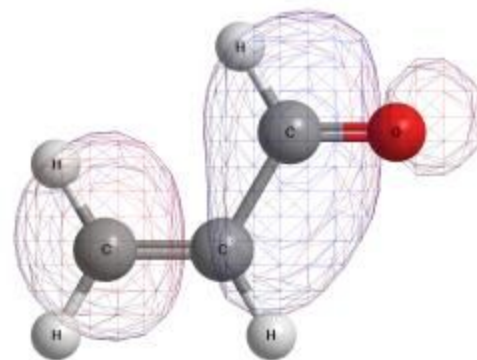




**ВЗМО**

Следствие сопряжения:

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



**НСМО**

## Химические свойства

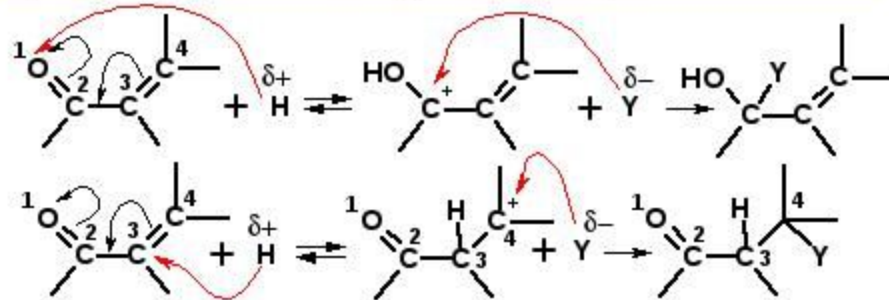
### Сопряженное присоединение

Присоединение по C=C связи

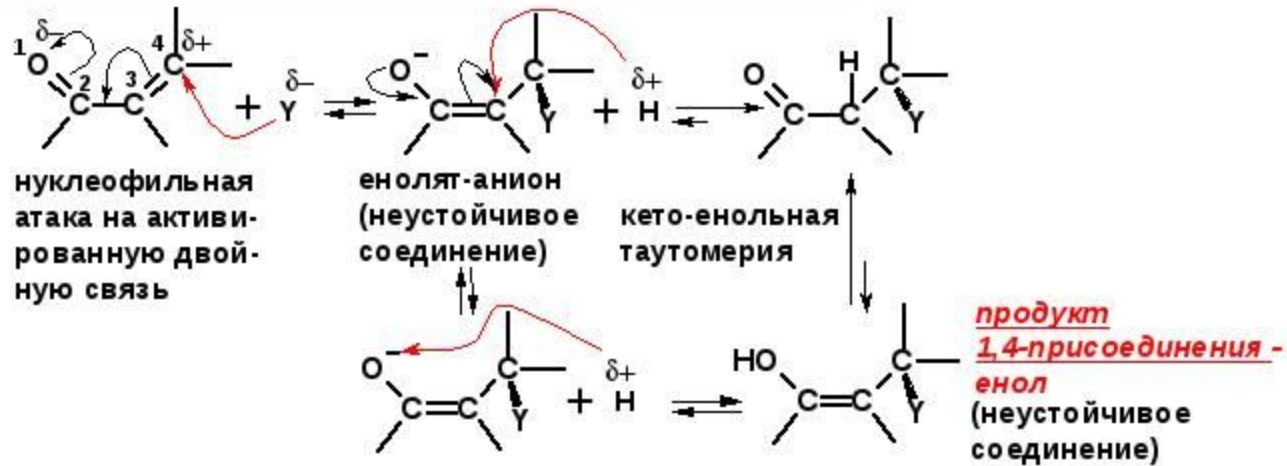
Присоединение по C=O связи

Сопряженное присоединение

#### 1,2-Присоединение к $\alpha,\beta$ -ненасыщенным енонам

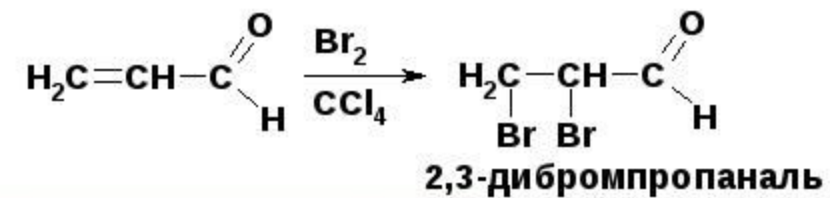


#### 1,4-Присоединение к $\alpha,\beta$ -ненасыщенным енонам

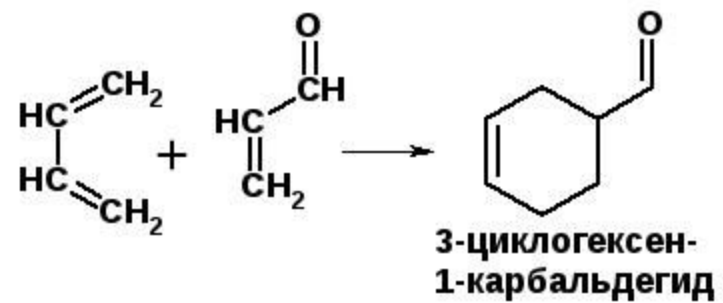


## 1,2-Присоединение по С=C связи

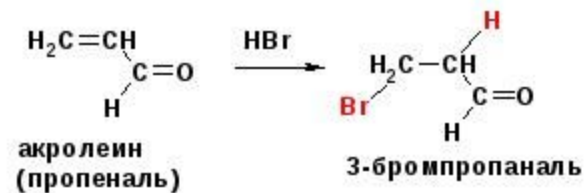
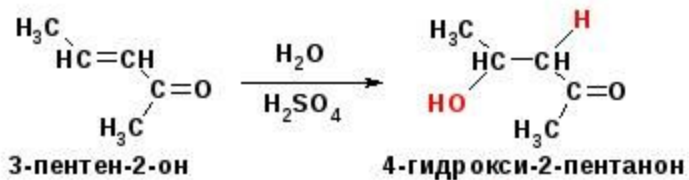
### Галогенирование



### Реакция Дильса-Альдера

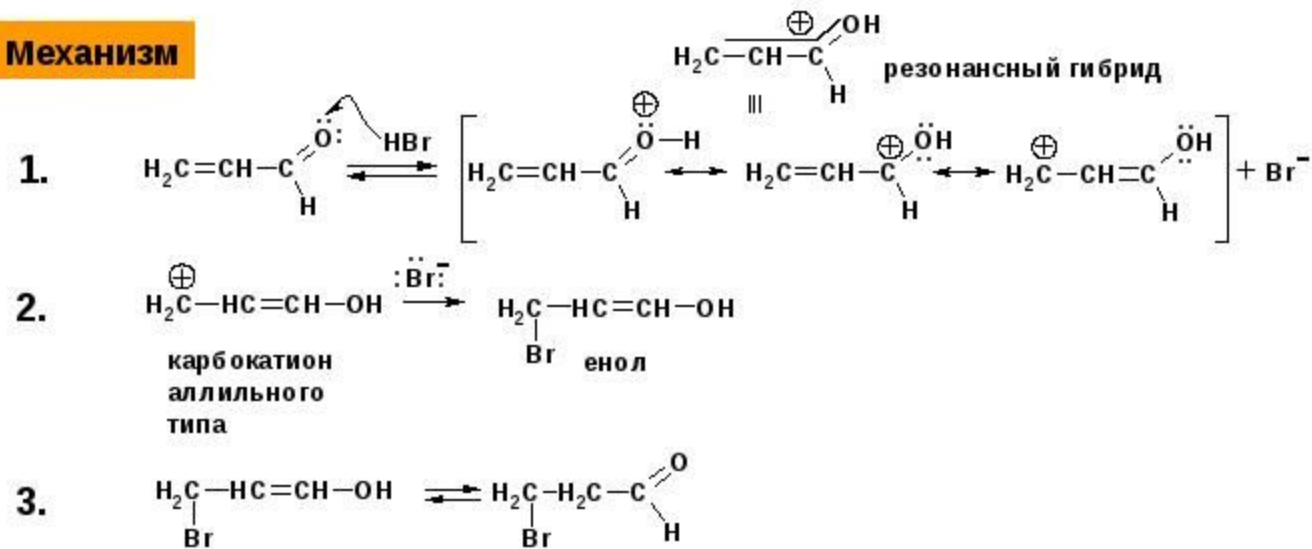


## 1,4-Присоединение электрофильных реагентов



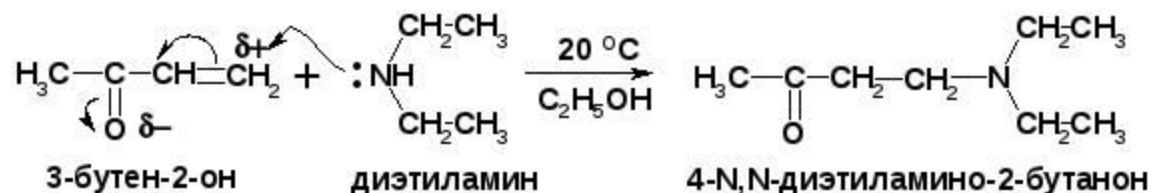
**HCl, HBr, H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/H<sup>+</sup> присоединяются «против» правила Марковникова**

### Механизм



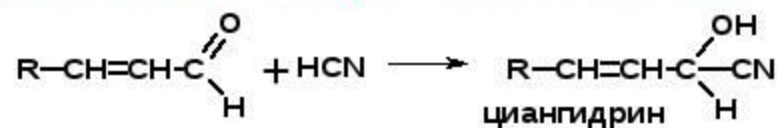
## 1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

### Присоединение аминов

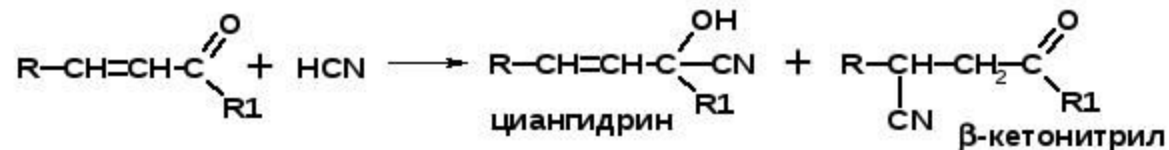


### Присоединение HCN

Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи.



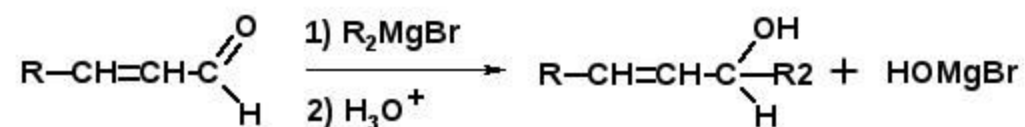
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)



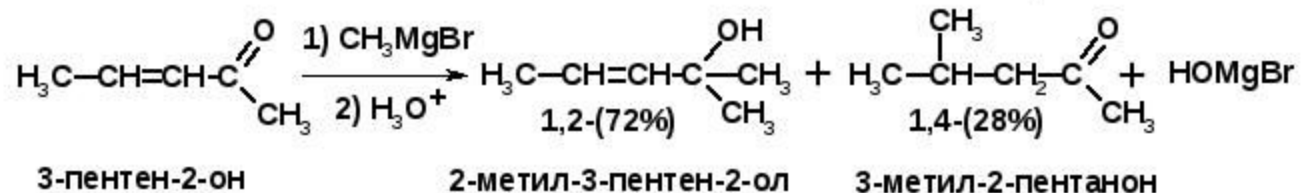
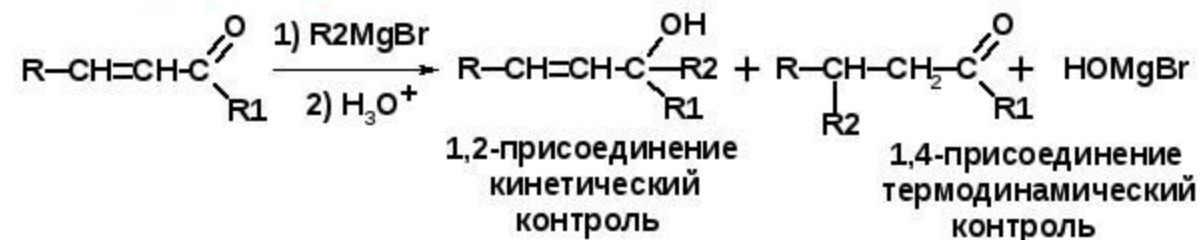


## Присоединение реактивов Гриньяра

Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи

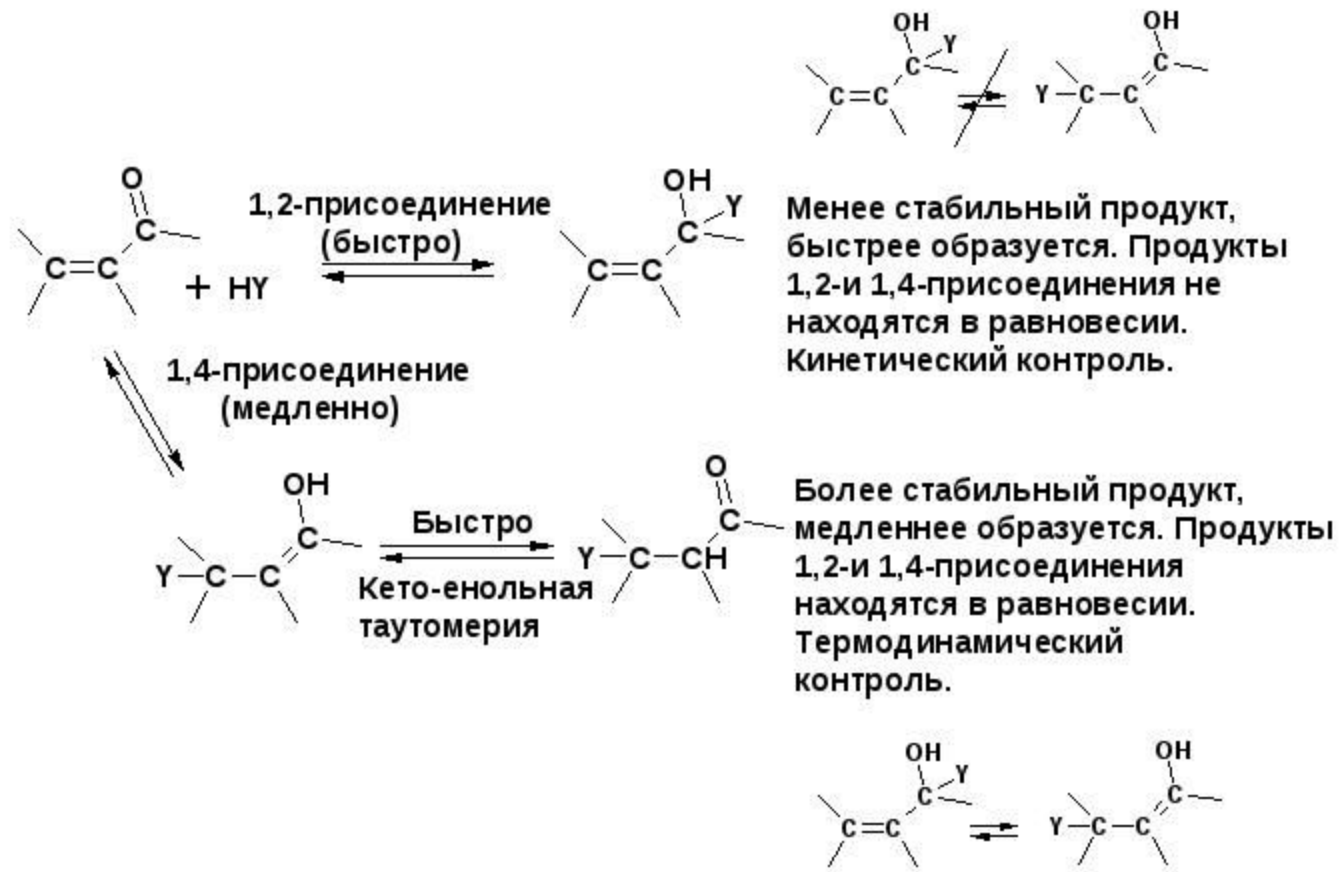


Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения



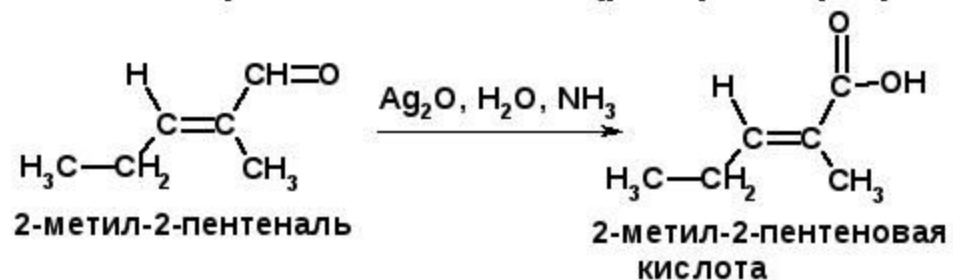


## Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



## Окисление

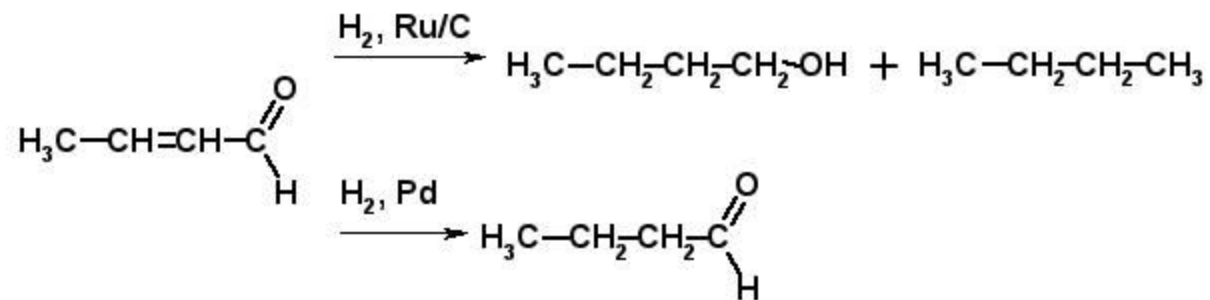
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



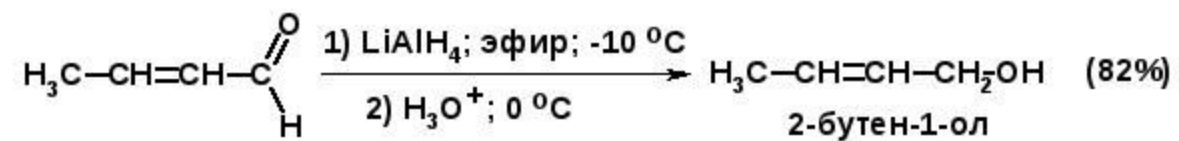
**В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.**

## Восстановление

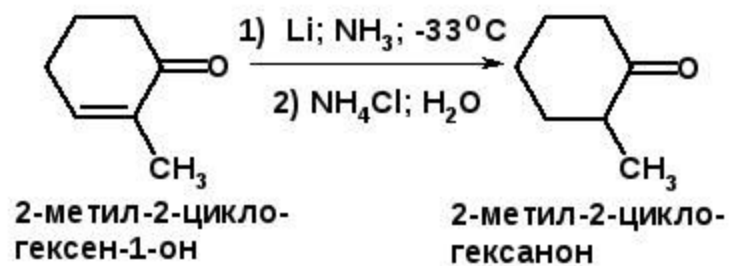
Каталитическое восстановление



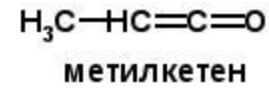
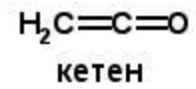
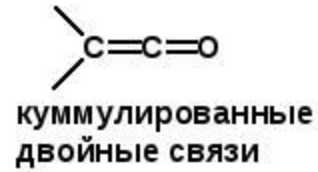
**Селективное восстановление C=O группы.  
Восстановители LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>**



**Селективное восстановление C=C группы.  
Восстановители Li / NH<sub>3</sub>; Na / Hg, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O.**

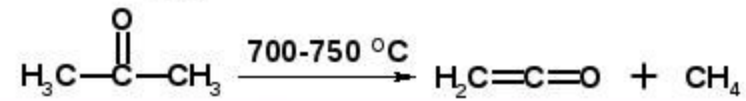
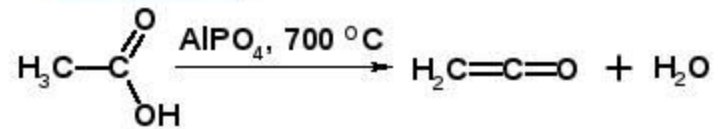


## Кетены

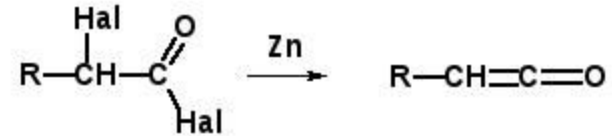
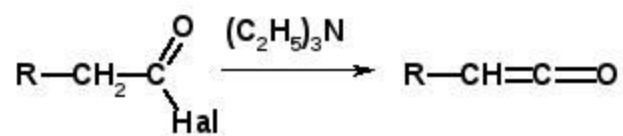


## Способы получения

### Пиролиз

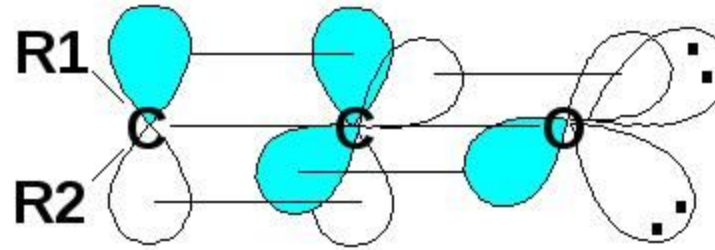
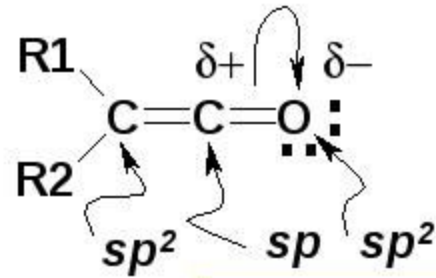


## Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



## Физические свойства и строение молекулы

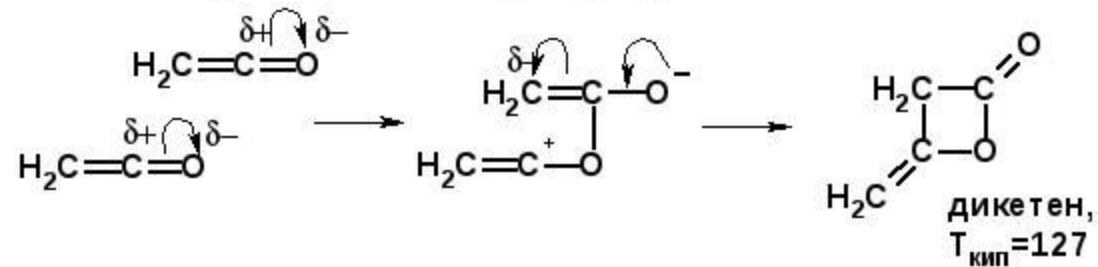
Кетен - газ,  $T_{\text{кип}} = -41\text{ }^{\circ}\text{C}$



## Химические свойства

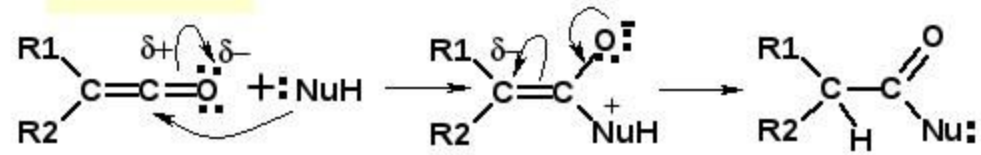
### Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

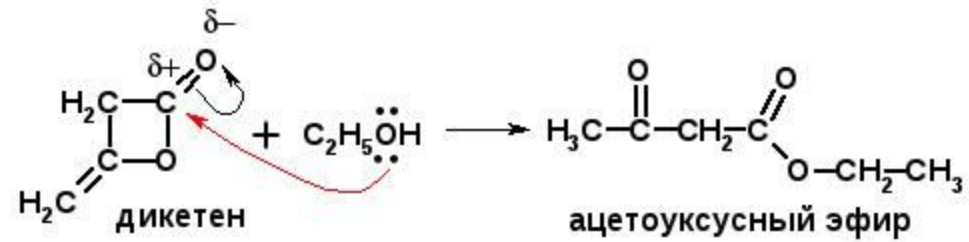
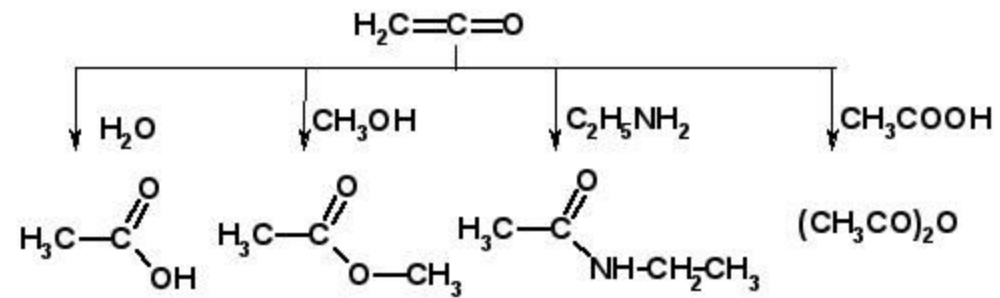


## Реакции с нуклеофилами

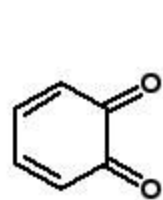
### Механизм



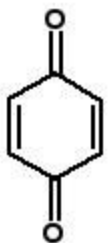
### Примеры реакций



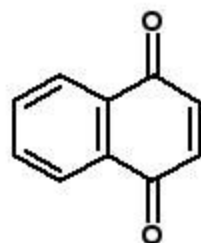
## Хиноны



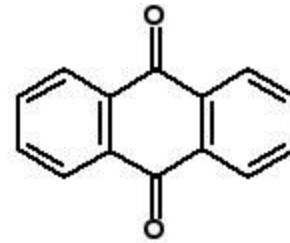
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



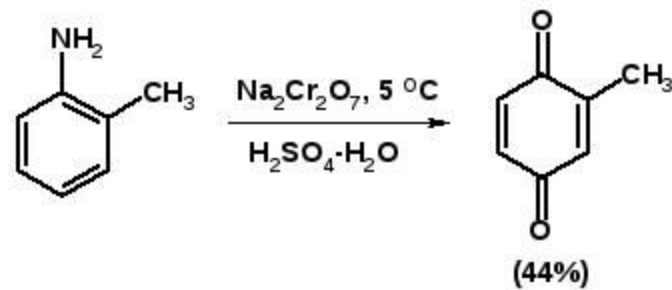
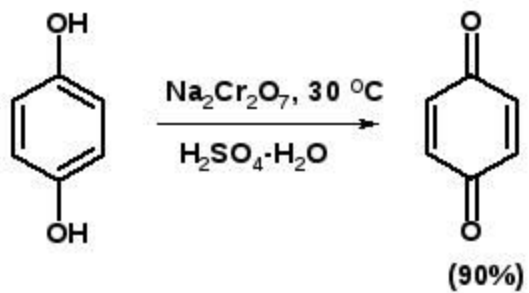
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

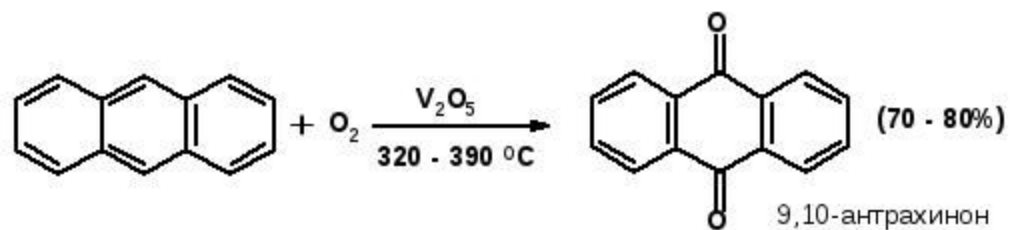
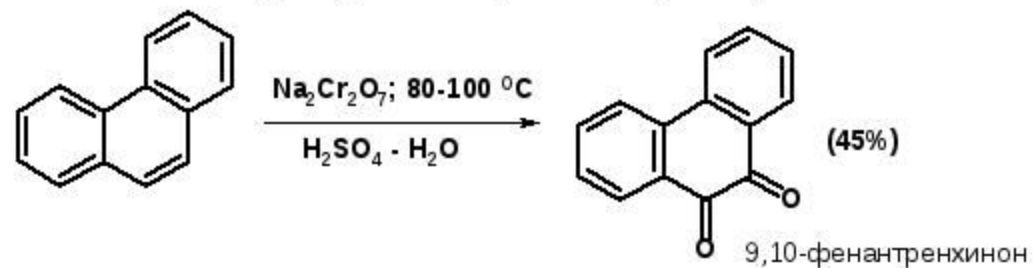
### Способы получения

### Реакция окисления фенолов и аминов

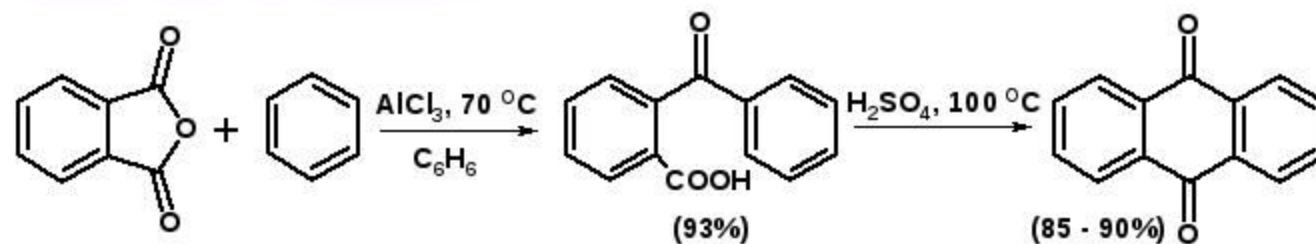


## Окисление полициклических ароматических углеводородов

Промышленный метод получения антрахинона и фенантренина

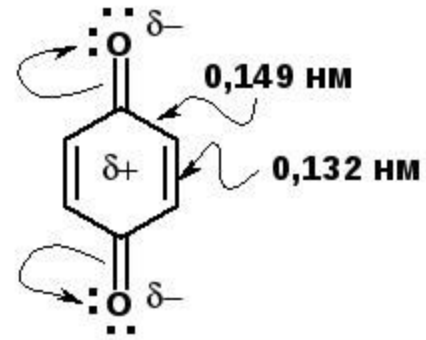


## Ацилирование бензола





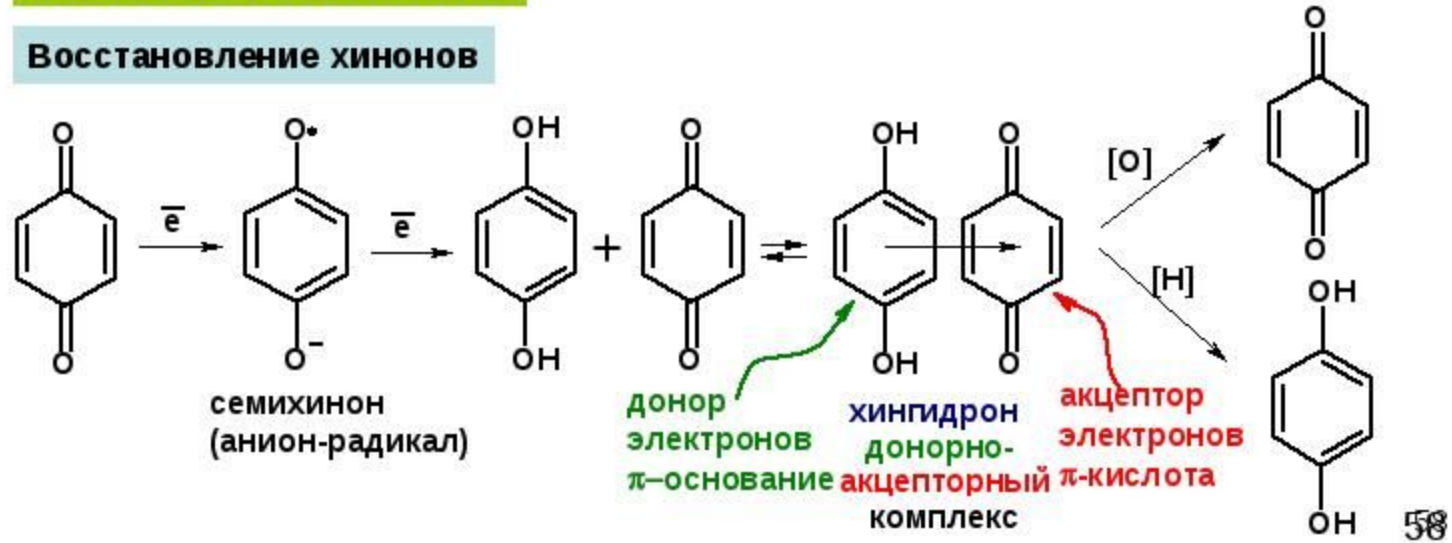
## Строение молекулы



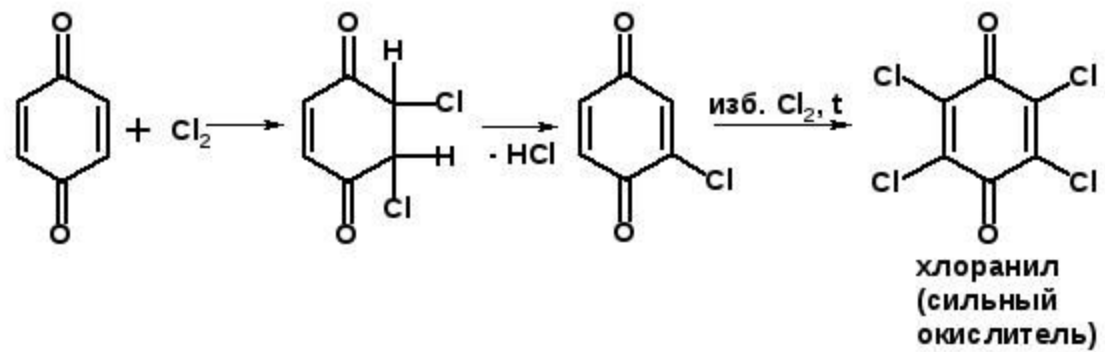
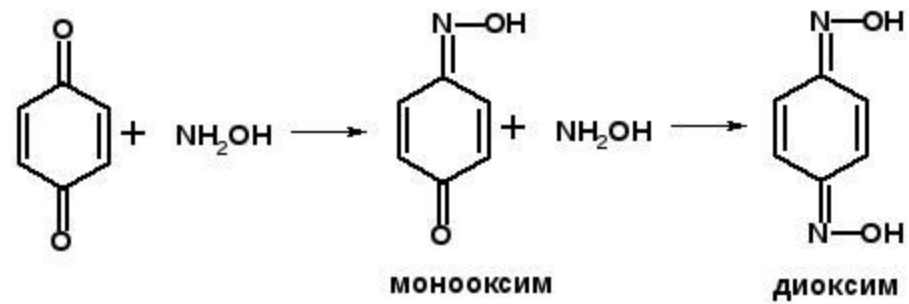
Хиноны –  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны

## Химические свойства

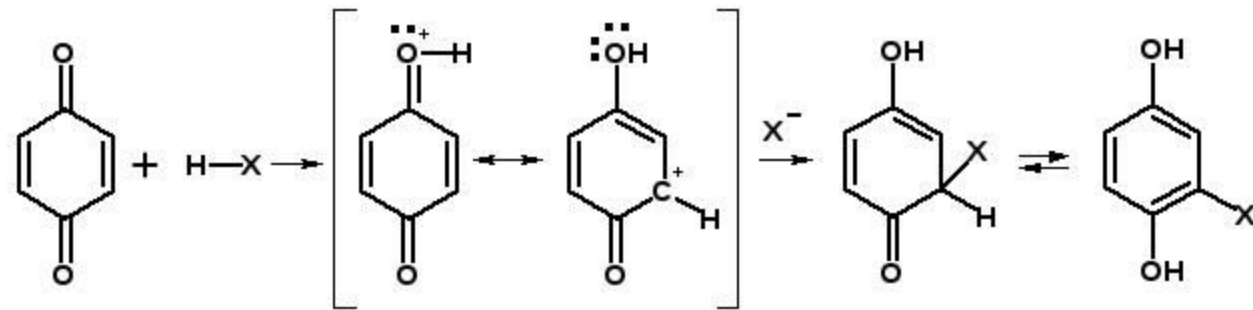
### Восстановление хинонов



## 1,2-Присоединение

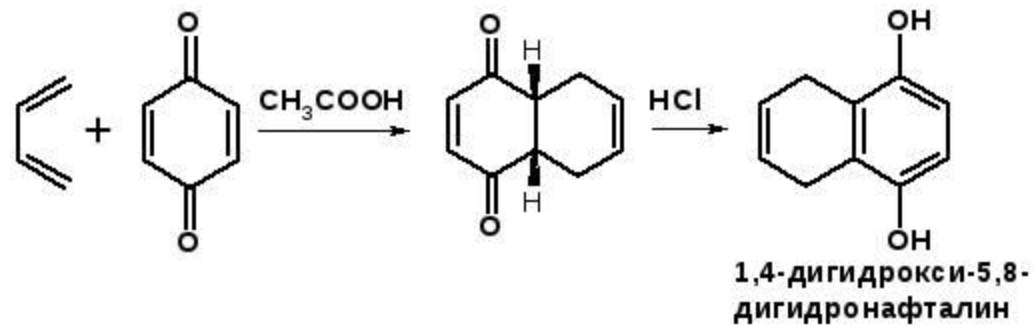


### 1,4-Присоединение

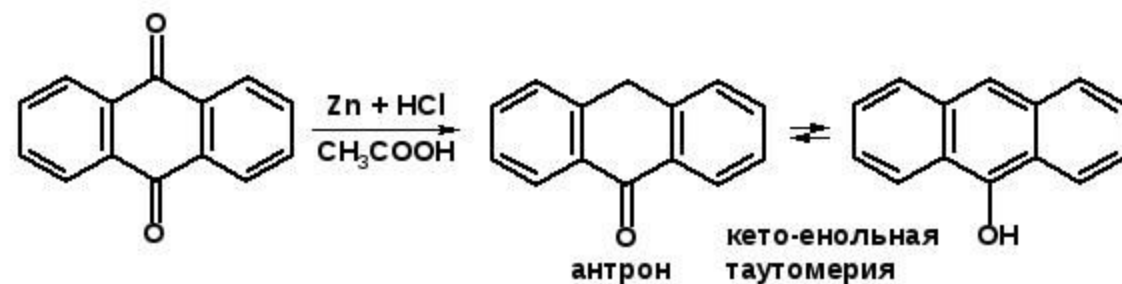


X = Cl, Br, CH<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH

### Реакция Дильса-Альдера



### Восстановление антрахинона



### Электрофильное замещение

