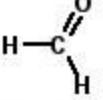
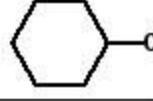
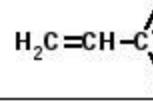
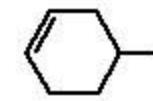
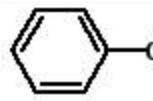
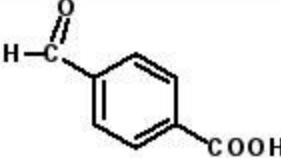
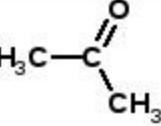
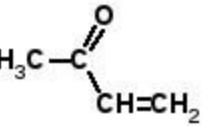
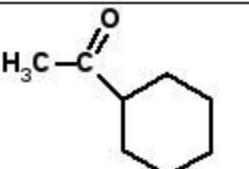
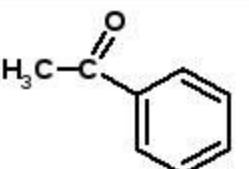
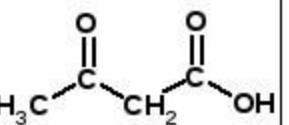


## Карбонильные соединения

### Альдегиды

		IUPAC	Тривиальные названия
	<b>Алифатический, насыщенный</b>	<b>Метаналь</b>	<b>Формальдегид</b>
	<b>Алициклический, насыщенный</b>	<b>Циклогесанкарбальдегид</b>	
	<b>Алифатический, непредельный</b>	<b>Пропеналь</b>	<b>Акролеин</b>
	<b>Алициклический, непредельный</b>	<b>Циклогекс-3-ен-1-карбальдегид</b>	
	<b>Ароматический</b>	<b>Бензальдегид</b>	
	<b>Старшая группа-карбоксильная</b>	<b>4-Формилбензойная кислота</b>	

## Кетоны

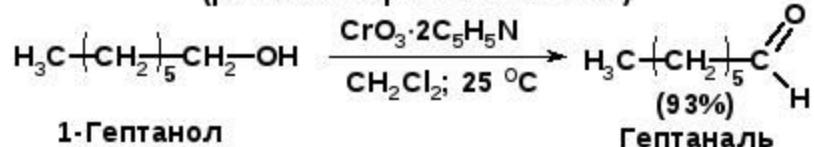
		IUPAC	Тривиальные названия
	<b>Симметричный, предельный</b>	<b>Пропанон</b>	<b>Ацетон</b>
	<b>Несимметричный, непредельный</b>	<b>3-Бутен-2-он</b>	<b>Метилвинилкетон</b>
	<b>Несимметричный, предельный</b>	<b>1-Циклогексил-1-этанон</b>	<b>Метилциклогексилкетон</b>
	<b>Несимметричный, ароматический</b>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

## Способы получения

### Окисление спиртов

#### Первичные спирты - альдегиды

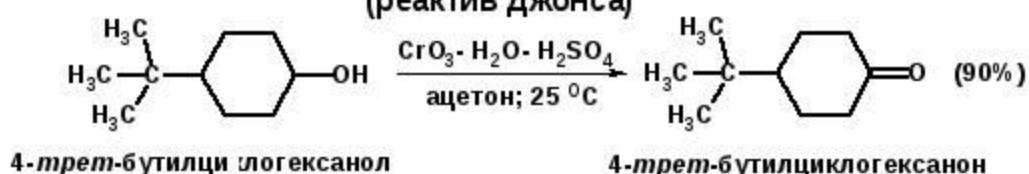
(реактив Саретта-Коллинза)



1-Гептанол

#### Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)

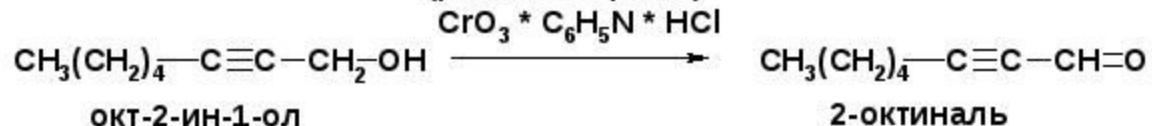


4-*трет*-бутилциклогексанол

4-*трет*-бутилциклогексанон

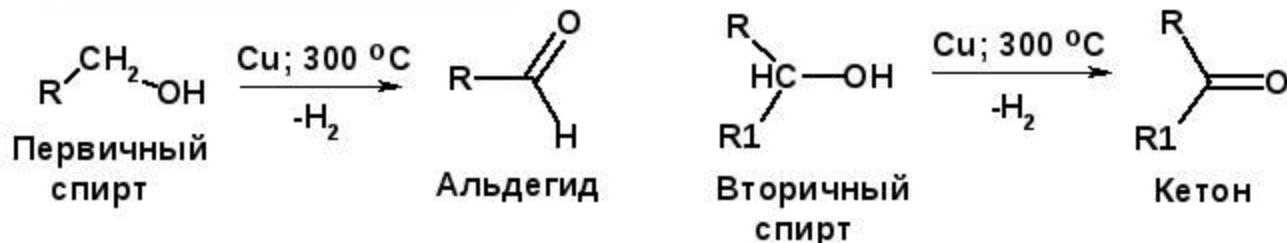
#### Непредельные первичные спирты – непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

### Дегидрирование спиртов.

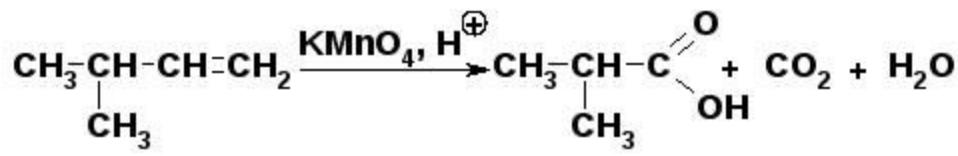
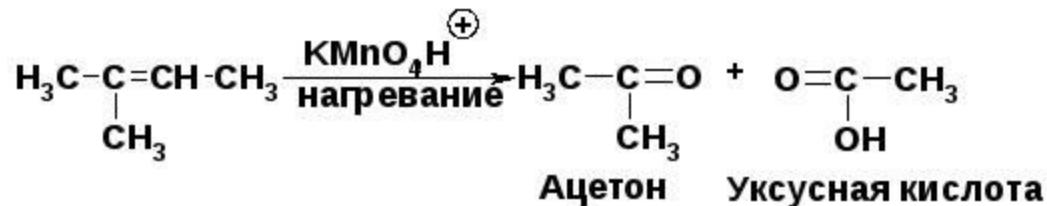


### Окисление алканов

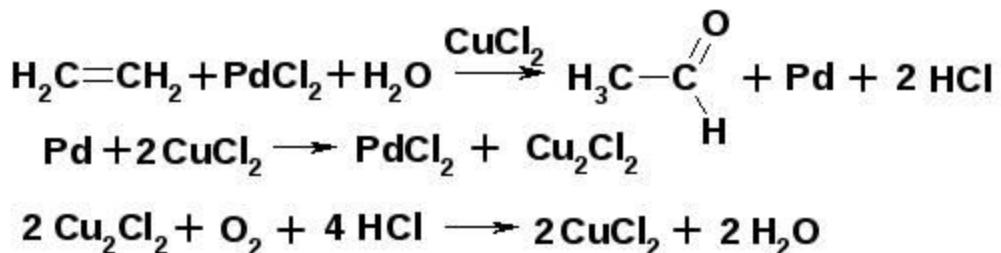
Дизамещенный алкан  $\rightarrow$  два альдегида  $\rightarrow$  две кислоты

Тризамещенный алкан  $\rightarrow$  альдегид и кетон  $\rightarrow$  кислота и кетон

Тетразамещенный алкан  $\rightarrow$  два кетона



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

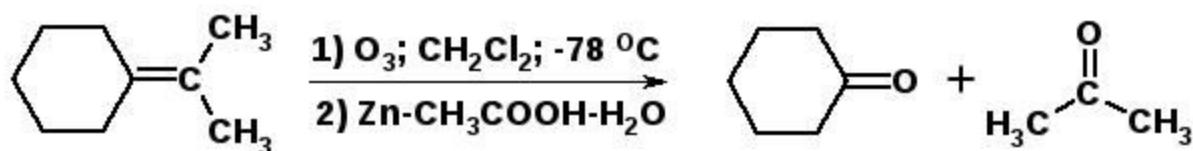
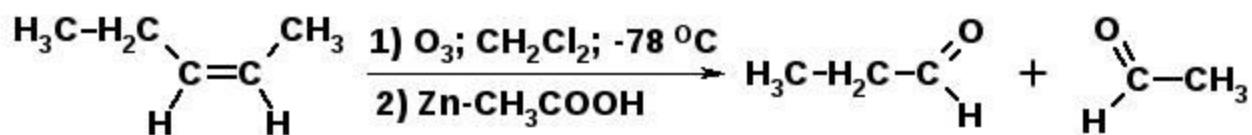


### Озонолиз алkenов

**Дизамещенный алкан – два альдегида**

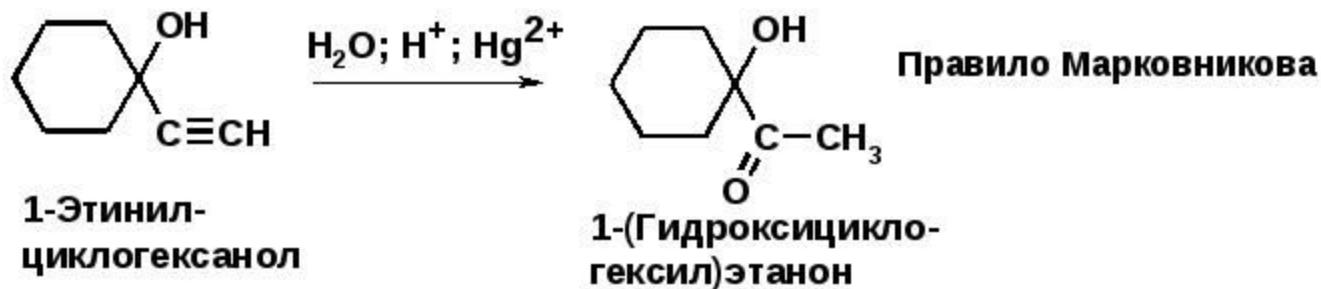
**Тризамещенный алкан – альдегид и кетон**

**Тетразамещенный алкан – два кетона**



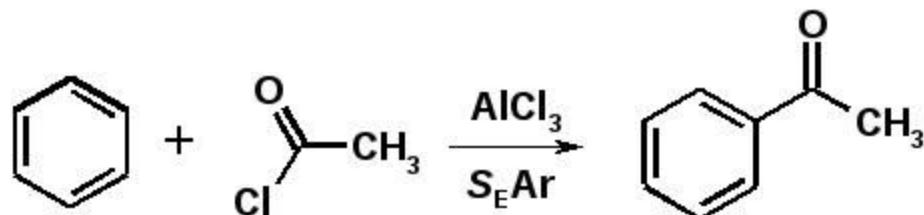
**Изопропилиден-циклогексан**

**Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.**



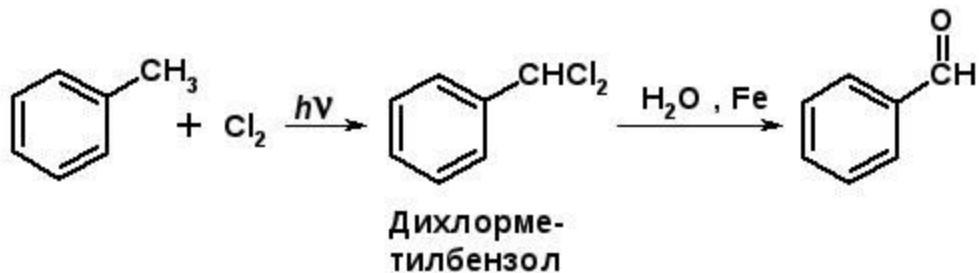
**Ацилирование ароматических соединений.**

**Ароматические кетоны.**



## Гидролиз дигалогенпроизводных

### Ароматические альдегиды

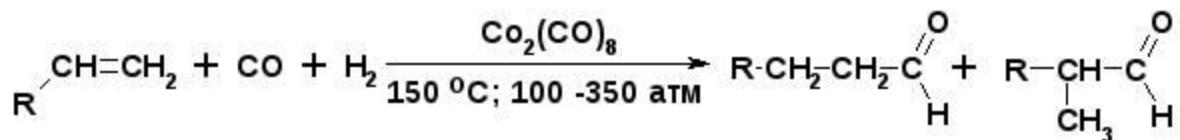


## Окисление ароматических метилпроизводных

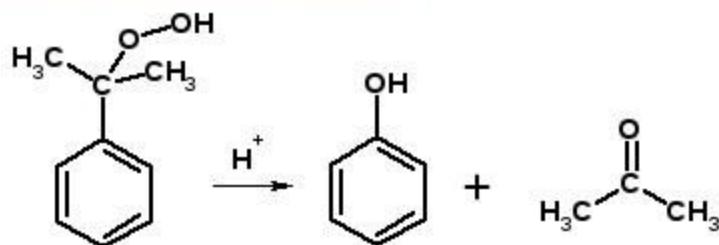


### Гидроформилирование алkenов

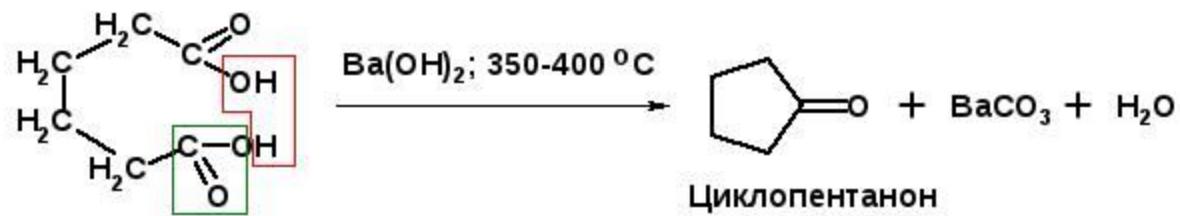
Гомогенный металлокомплексный катализ



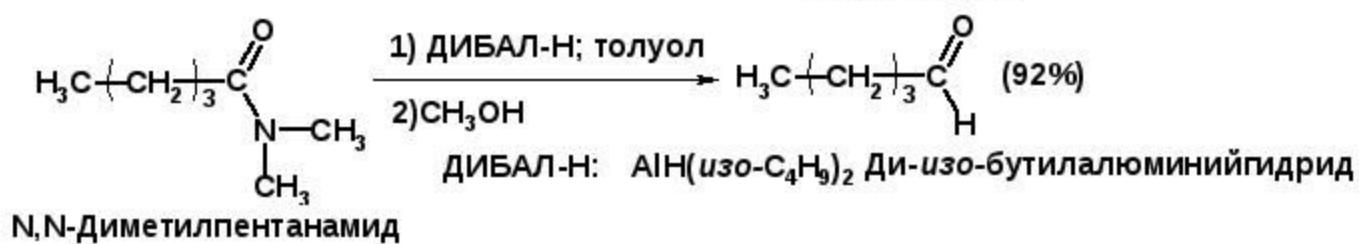
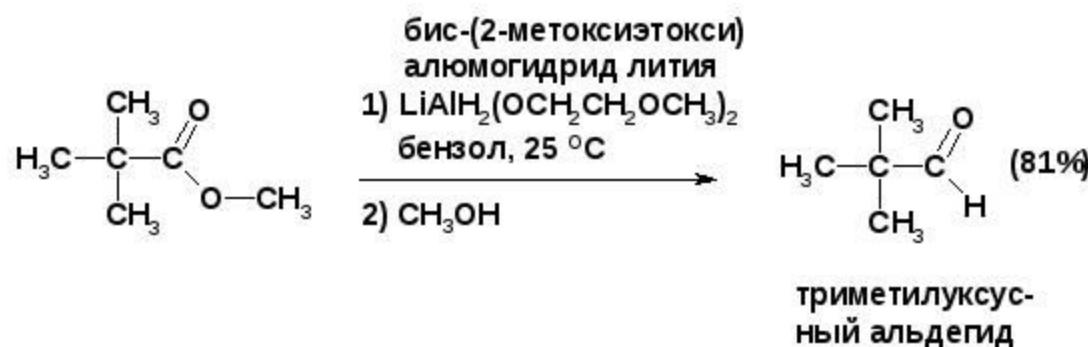
### Реакция Удриса-Сергеева



### Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот

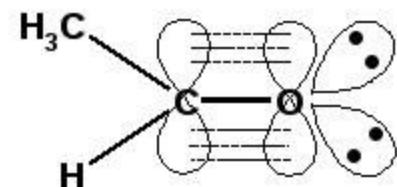
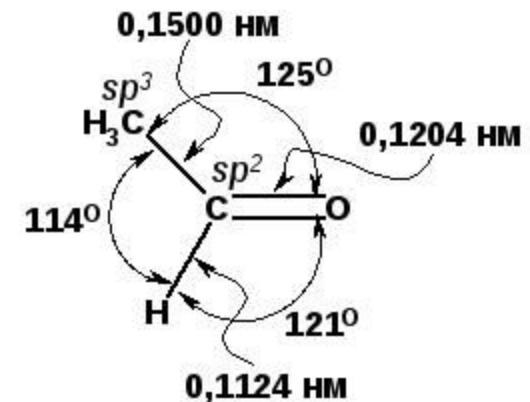


### Восстановление производных карбоновых кислот

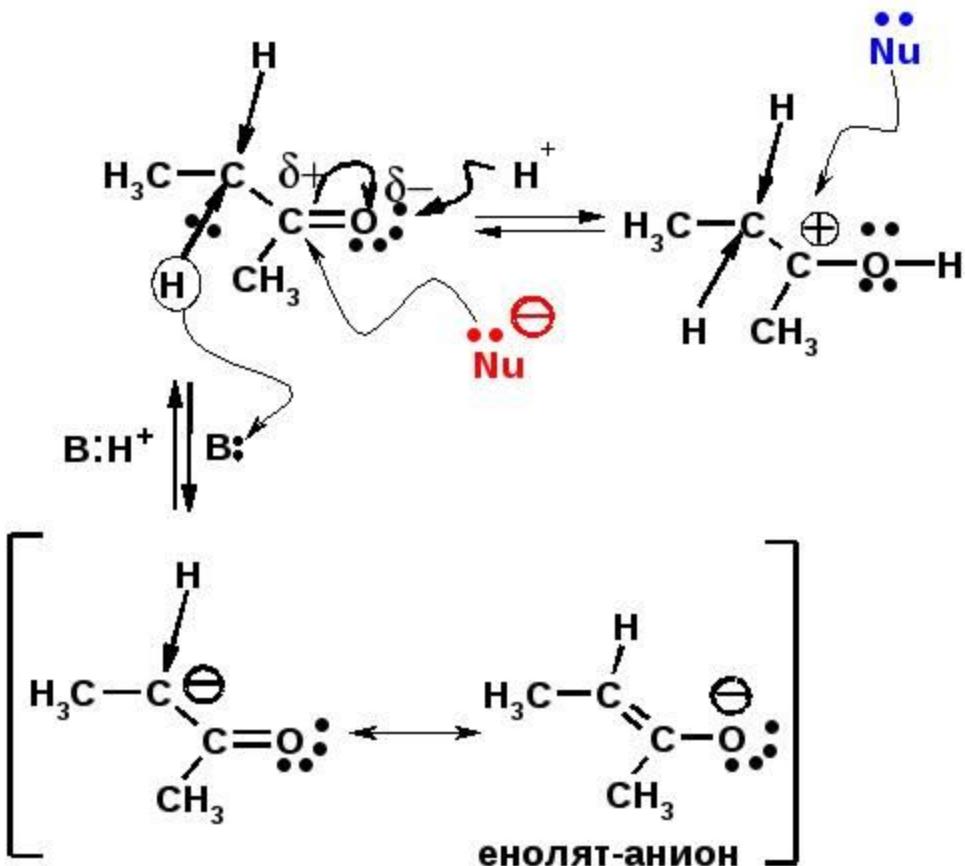


### Физические свойства и строение молекулы.

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



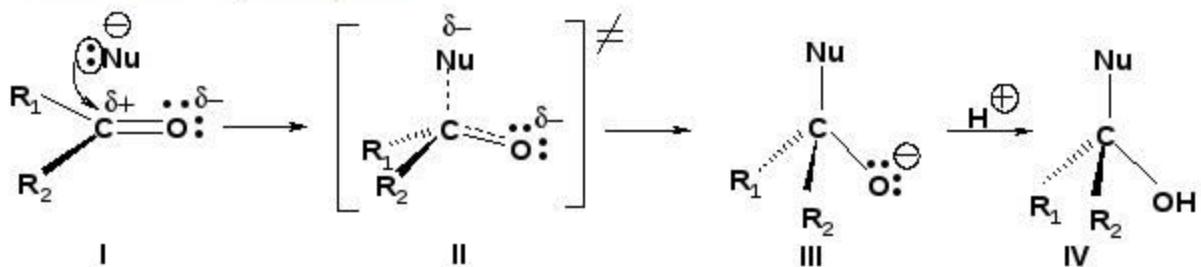
Кислотность, основность, способность к енолизации



## Химические свойства

### Нуклеофильное присоединение $Ad_N^-$

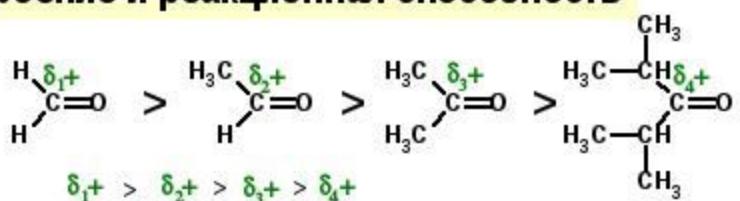
#### Механизм реакции



Плоская  
молекула

Переходное состоя-  
ние близкое к тетра-  
эдрическому

#### Строение и реакционная способность



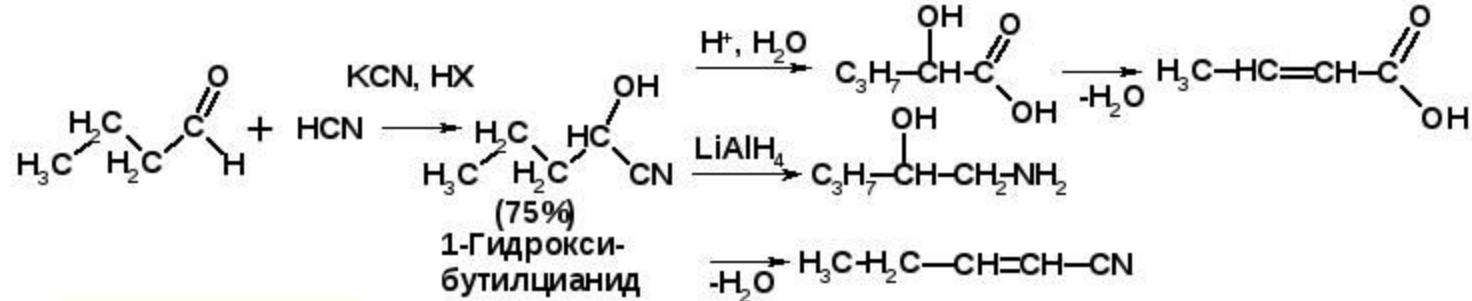
Он ай ўс ай еә әдәләөөттілік е тіттің айында:

Увеличение положительного индуктивного эффекта ацильных групп

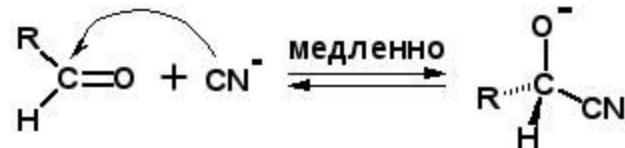
Уменьшение положительного заряда на карбонильном атоме С

Увеличение стерических препятствий для атаки нуклеофила

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



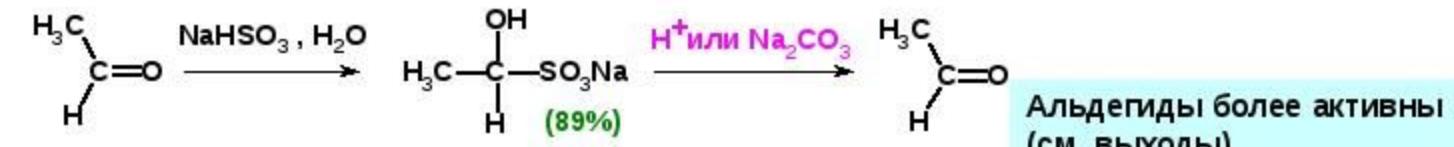
**Механизм Ad<sub>N</sub> 2**



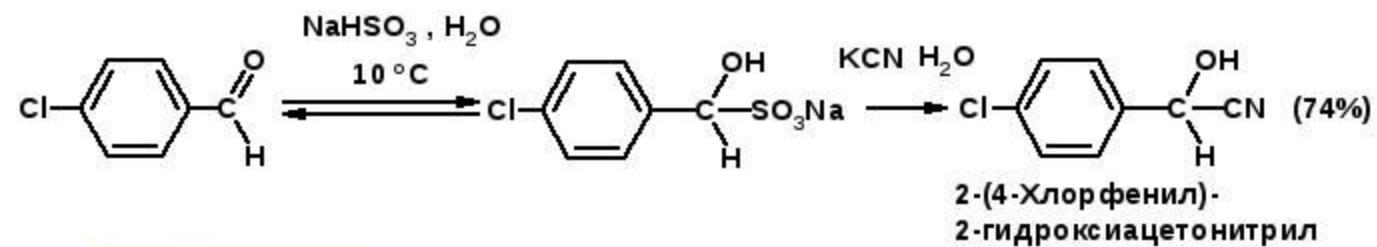
$$v = k[\text{C}_{\text{CO}}][\text{C}_{\text{CN}}^-]$$



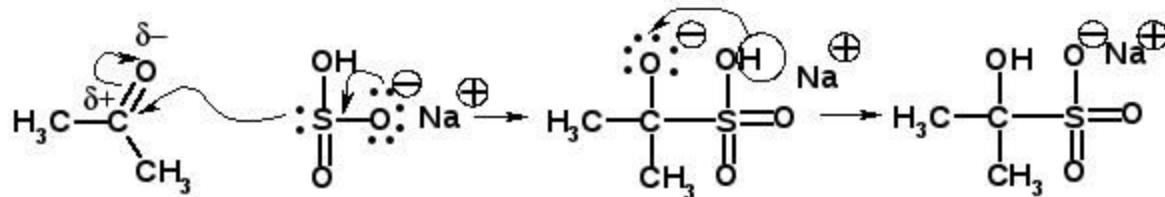
### Присоединение гидросульфит-иона



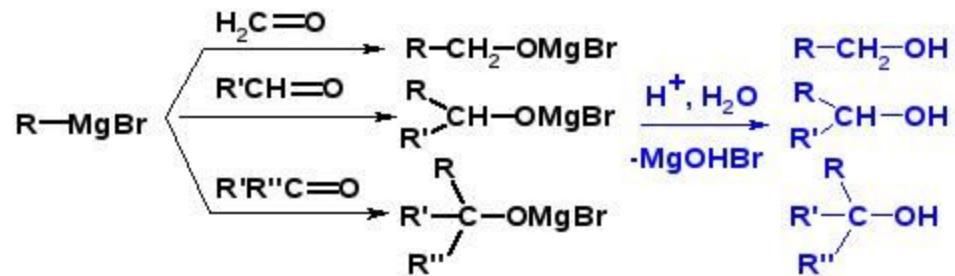
Альдегиды более активны  
(см. выходы).  
NaHSO<sub>3</sub> присоединяют  
только метилкетоны



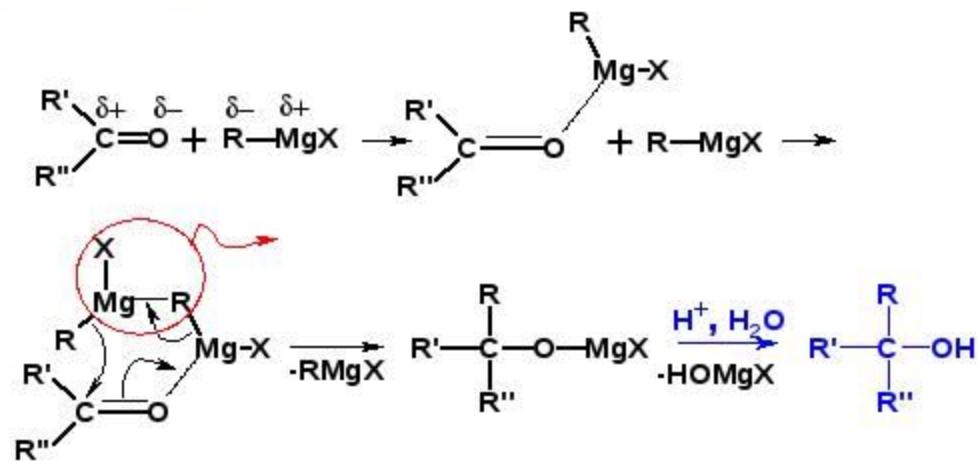
### Механизм Ad<sub>N</sub>



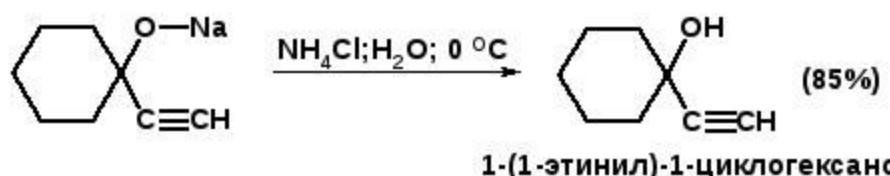
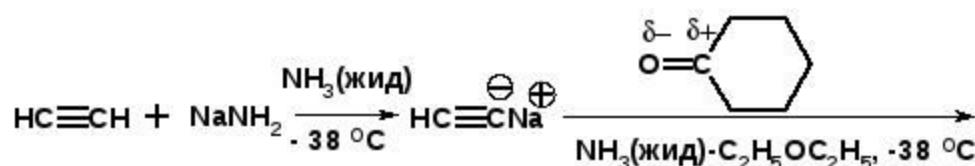
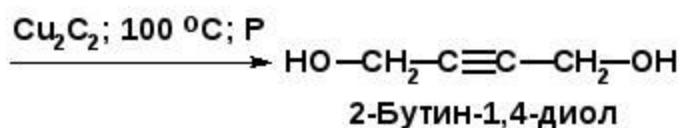
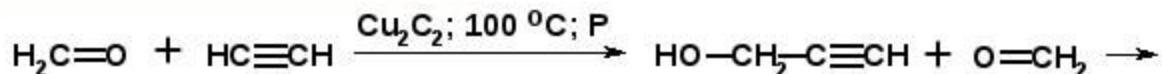
## Реакции с Mg-органическими соединениями



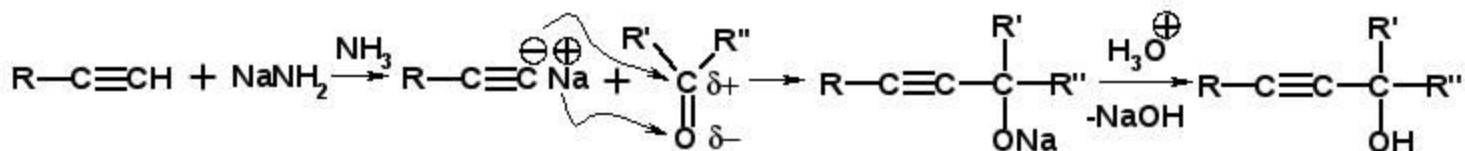
### Механизм



### Реакция с солями алкинов

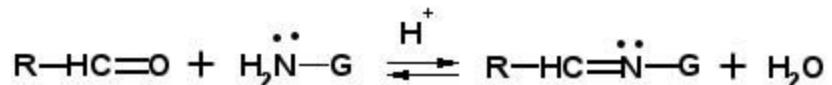


### Механизм $\text{Ad}_N$

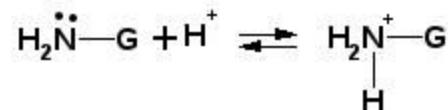
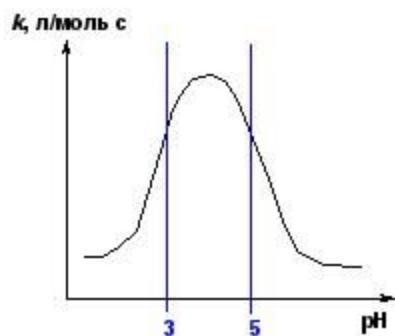
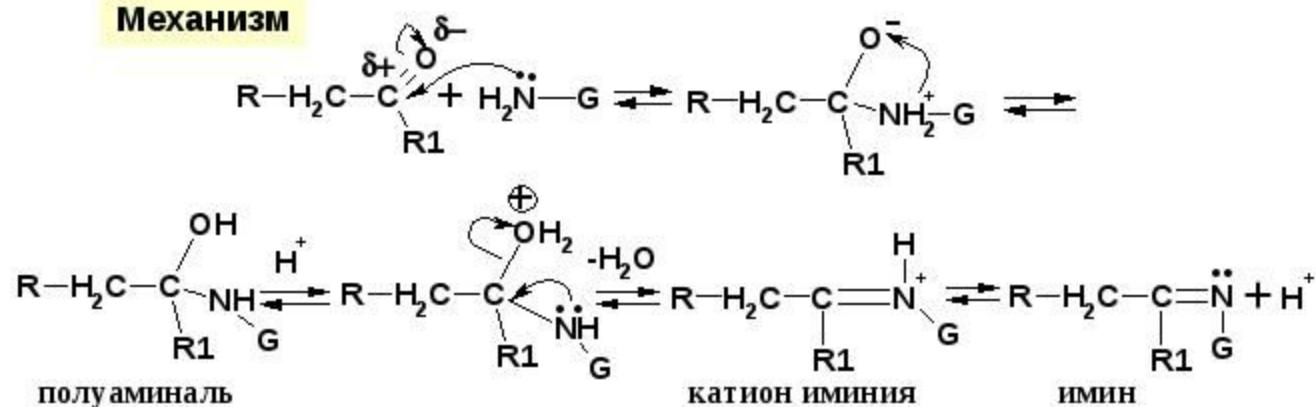


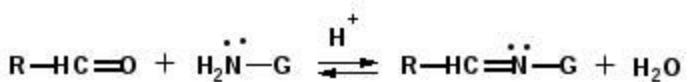
## Нуклеофильное присоединение - отщепление производных амиака.

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

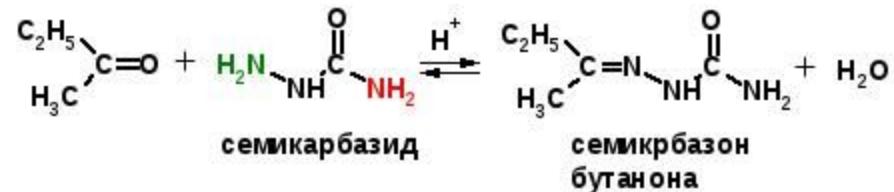
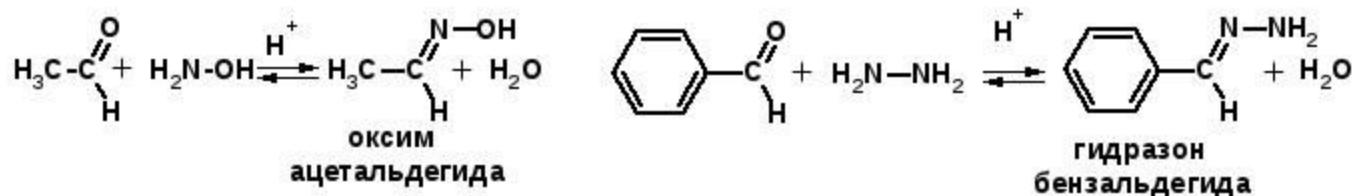
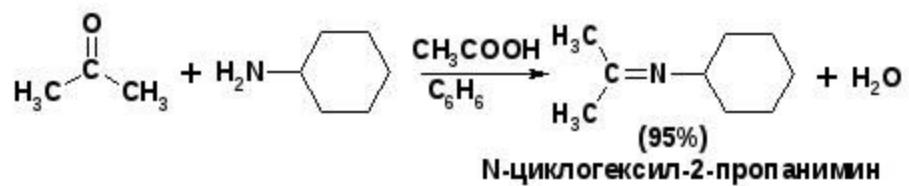


### Механизм

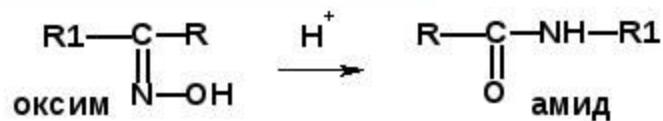




Нуклеофил	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{G}$	Продукт взаимодействия	$R-\text{CH}\equiv\ddot{\text{N}}-\text{G}$
Гидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{NH}_2$	Гидразон	$R-\text{CH}\equiv\ddot{\text{N}}-\text{NH}_2$
Фенилгидразин	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{HNC}_6\text{H}_5$	Фенилгидразон	$R-\text{CH}\equiv\ddot{\text{N}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$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



## Перегруппировка Бекмана



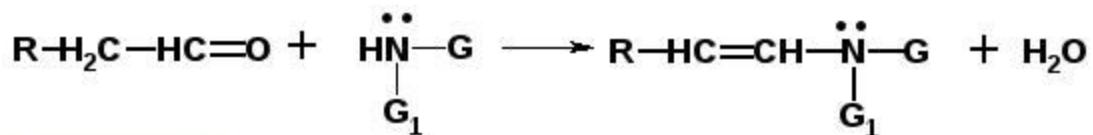
### Механизм реакции



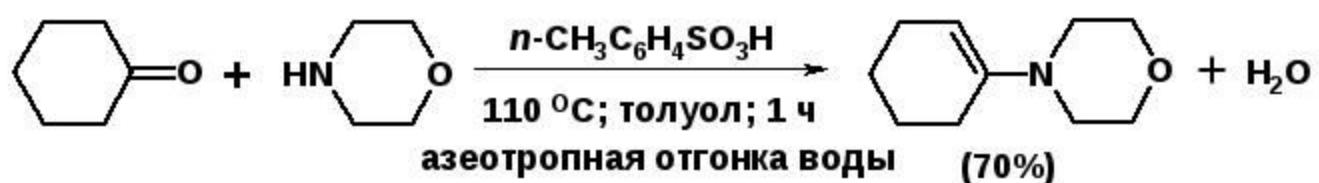
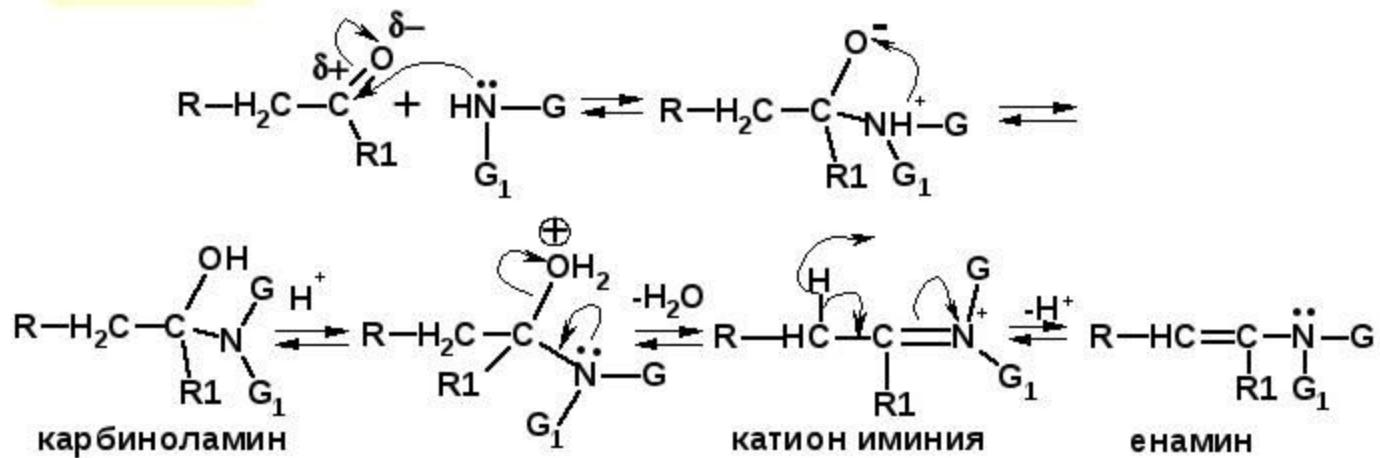
### Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



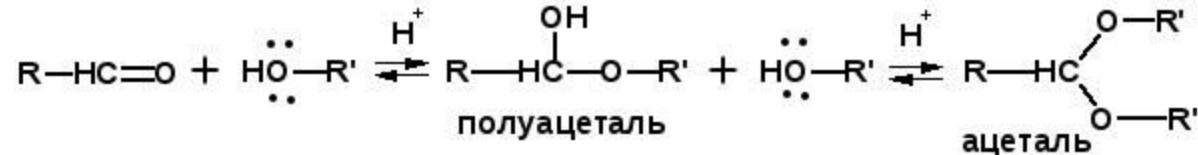
**Вторичные амины превращаются в енамины**



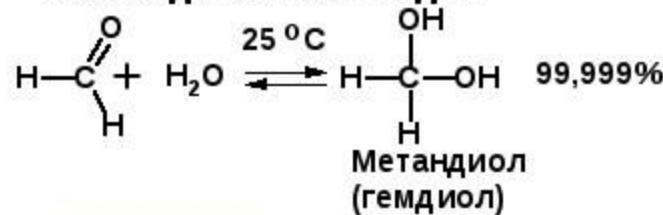
**Механизм**



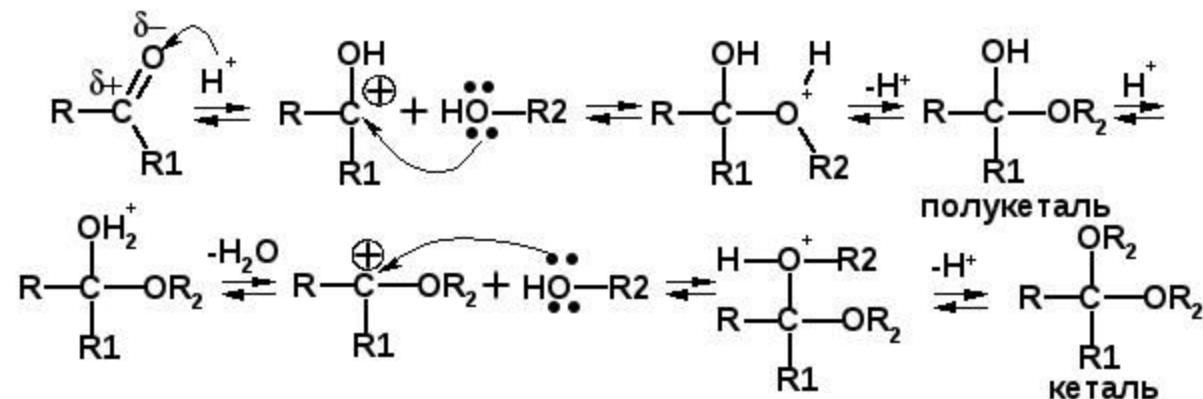
### Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

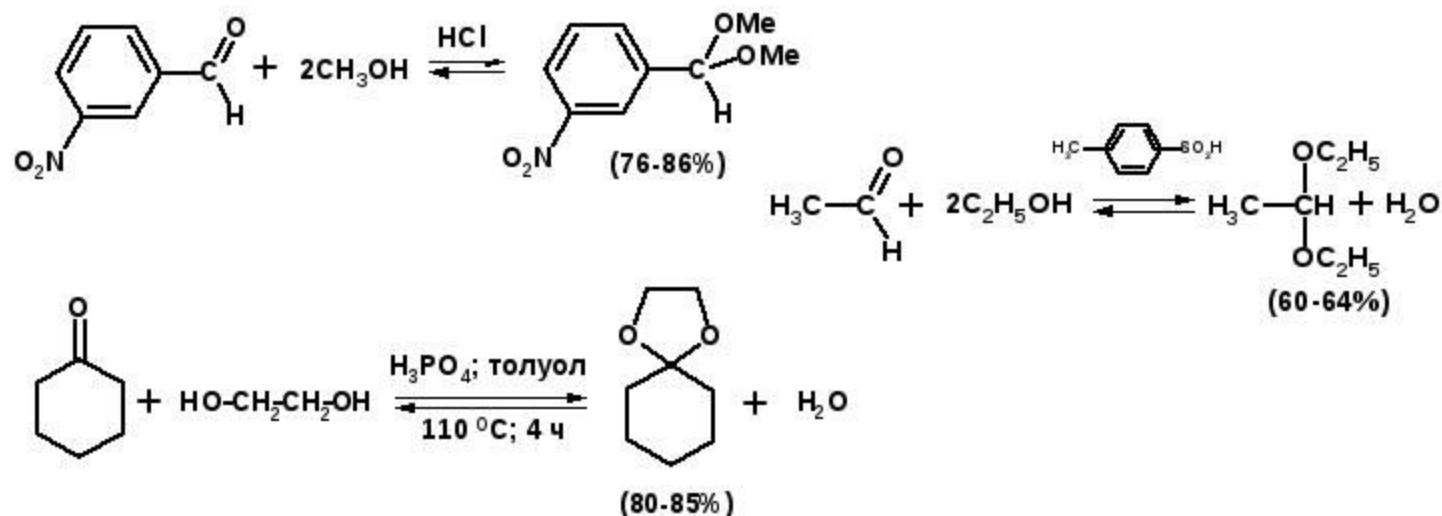


### Взаимодействие с водой

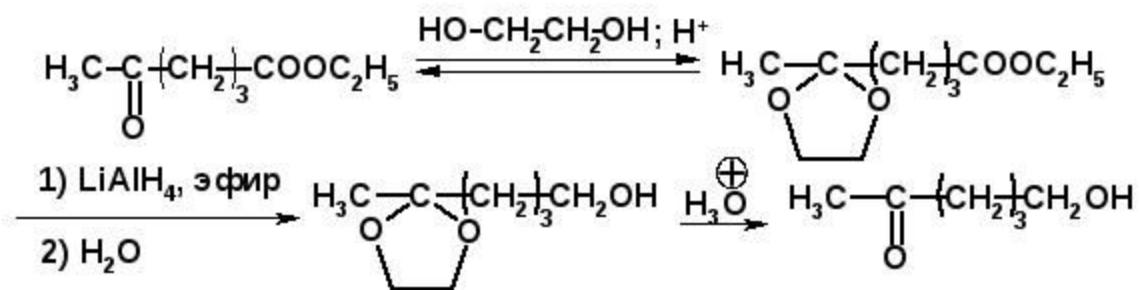


### Механизм

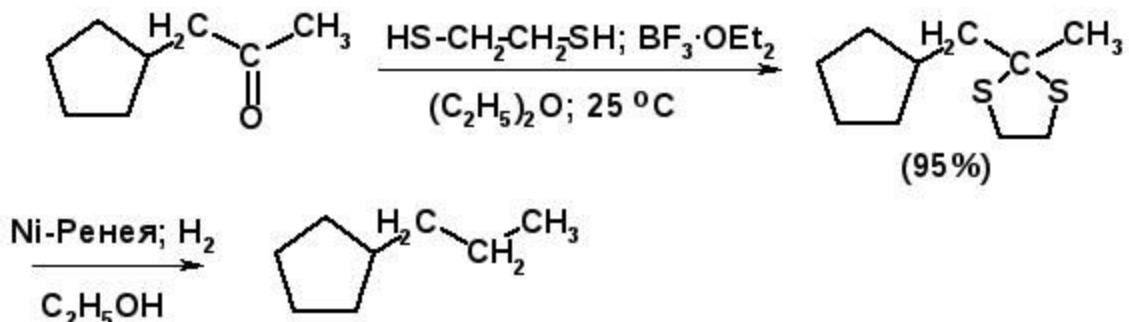




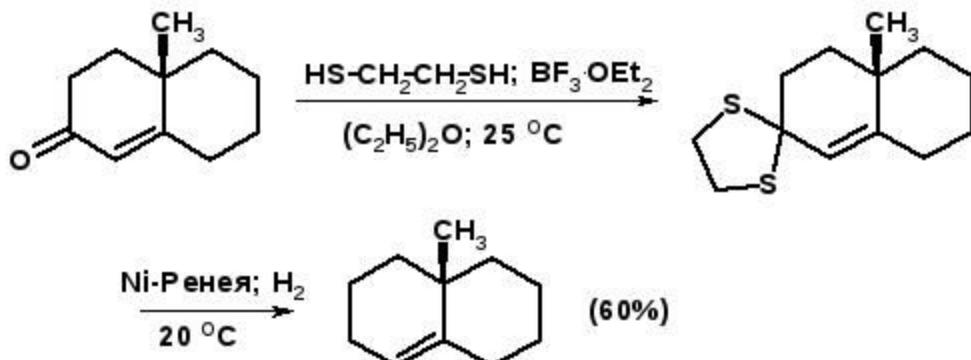
### Захист карбонильної групи



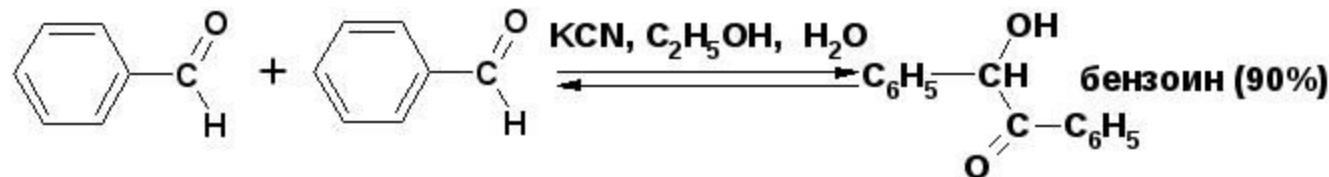
## Тиоацетали и тиокетали



## Превращение карбонильной группы в метиленовую



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

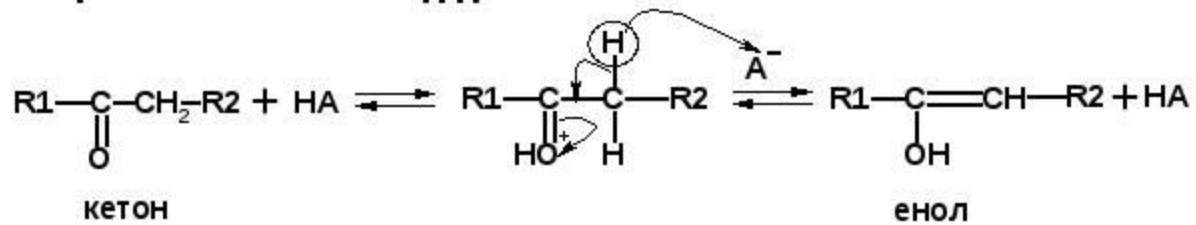


### Механизм.

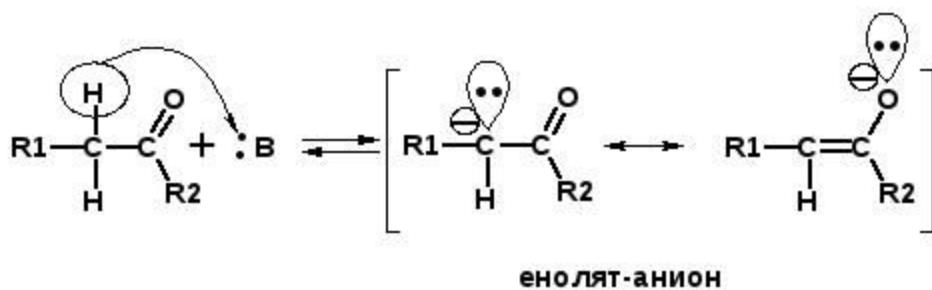


## Кето-енольная таутомерия

Образование енола под действием кислоты



Образование енолят-аниона под действием основания



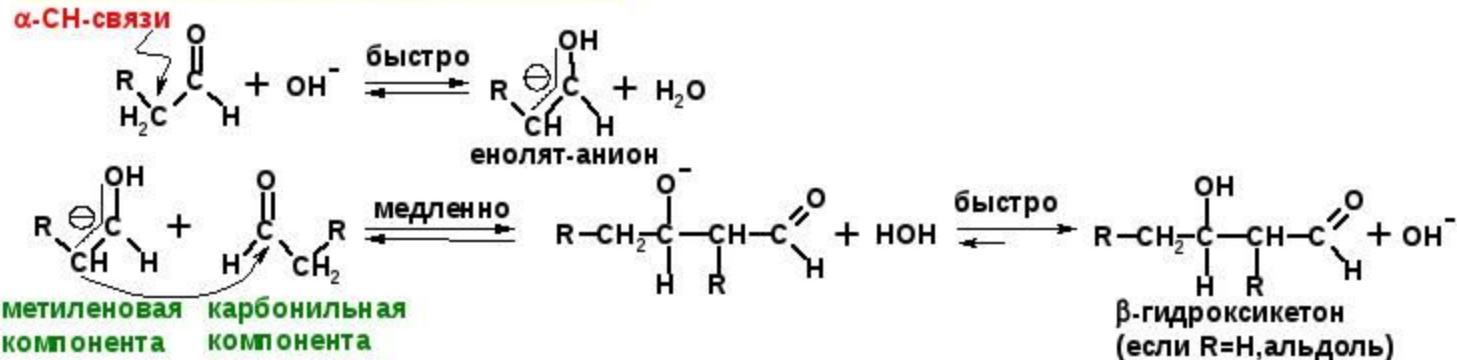
Енолят-анион намного более активен, чем енол

## Реакции с участием енолов и енолят-анионов

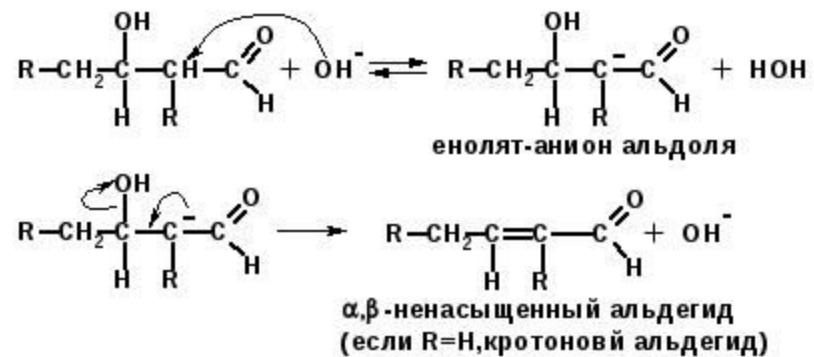
### Альдольная и кротоновая конденсация

#### Альдольная конденсация.

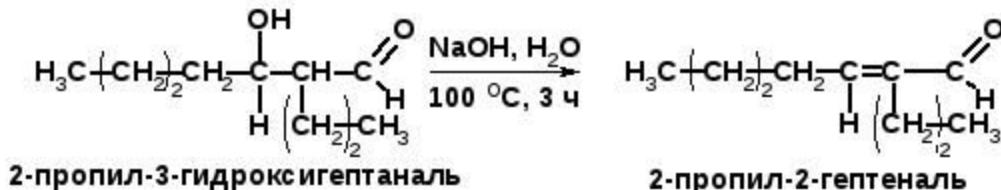
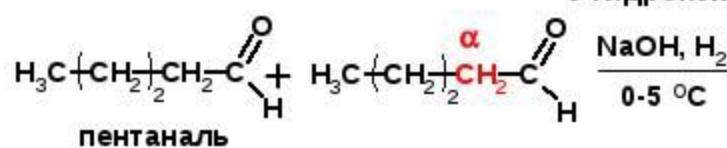
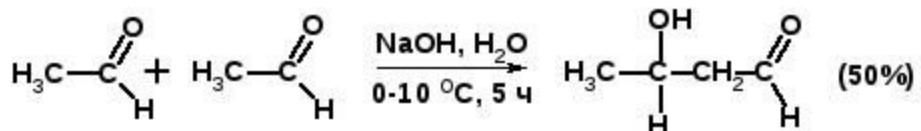
Механизм. Катализ основанием.



### Кротоновая конденсация

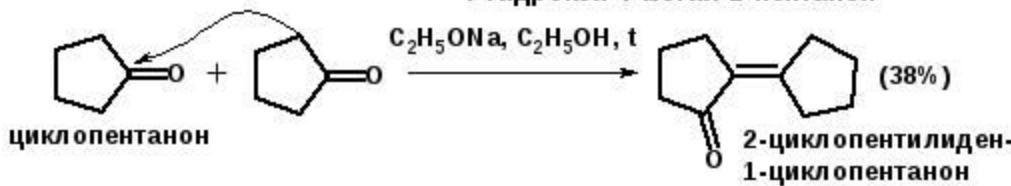
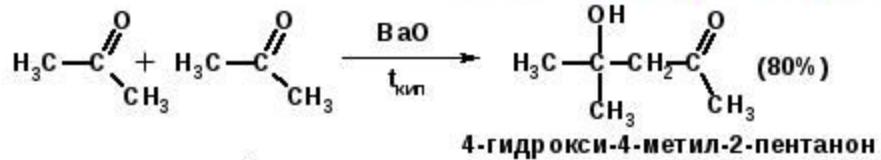


**Альдольная и кротоновая конденсации.  
Примеры реакций.**



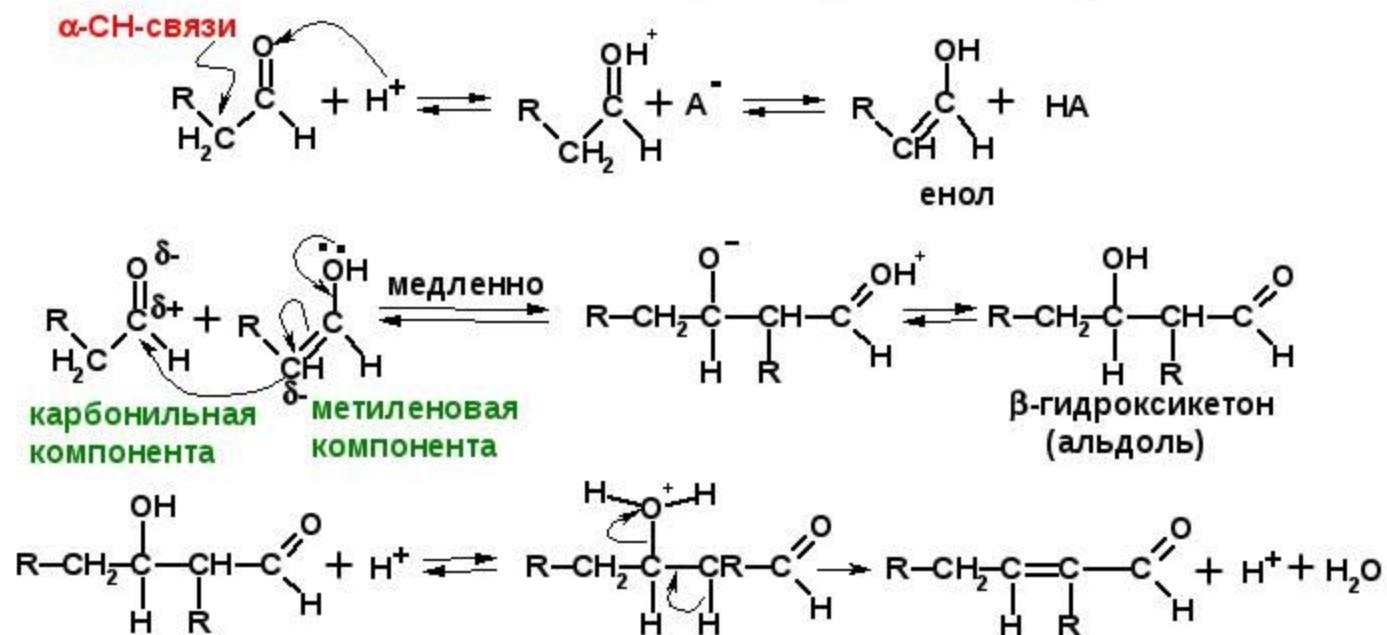
**Конденсация кетонов.**

**Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.**

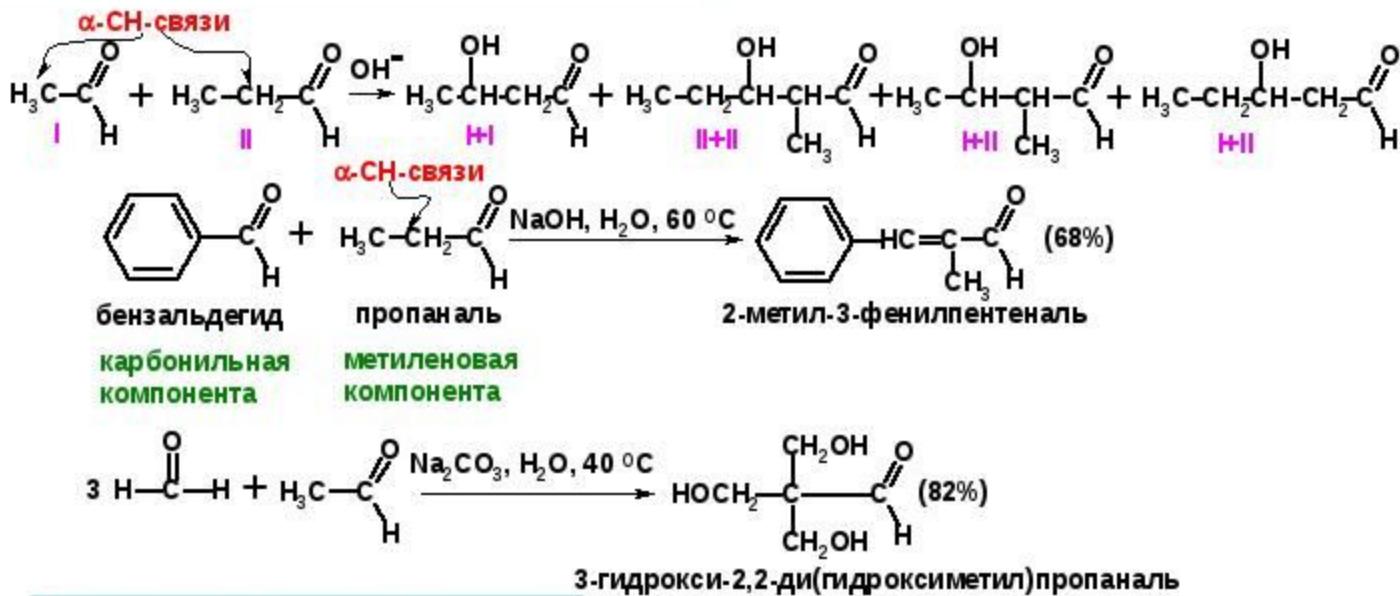


**Катализ кислотой.  
Альдольная конденсация.  
Механизм.**

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



### Перекрестная альдольная конденсация



### Реакция Кляйзена – Шмидта.

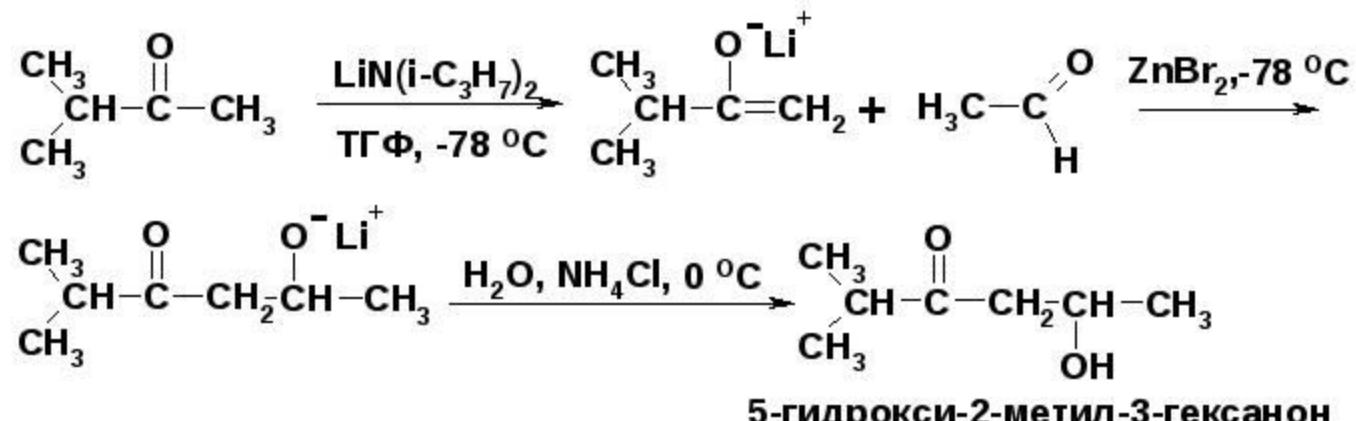


Синтез ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизованных сопряжением с ароматическим ядром

Реакции, родственные альдольной конденсации

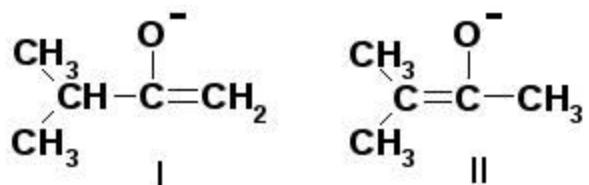
Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	$\alpha\text{-CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Уксусный ангидрид	 Хорчая кислота реакция Пиркина
	$\alpha\text{-CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ Дизэтилмалоноевый эфир	 Дизэтилбензилidenмалонат реакция Кнебелагея
	$\alpha\text{-CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ Уксусостиловый эфир	 Этилбензилиденациетат
	$\alpha\text{-CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ $\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты	 Этилбензилиденациетат
	$\alpha\text{-CH}_3-\text{N}^+-\text{O}^-$ Нитрометан	 1-Нитро-2-фенилэтен

## Региоселективная перекрестная альдольная конденсация

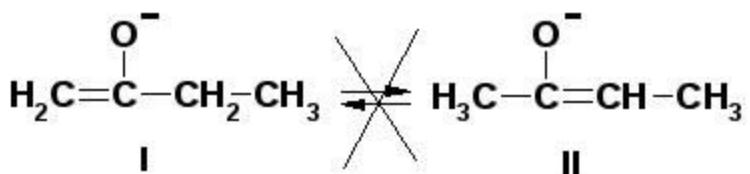
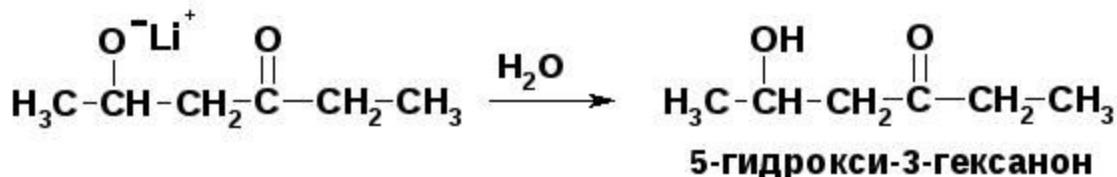
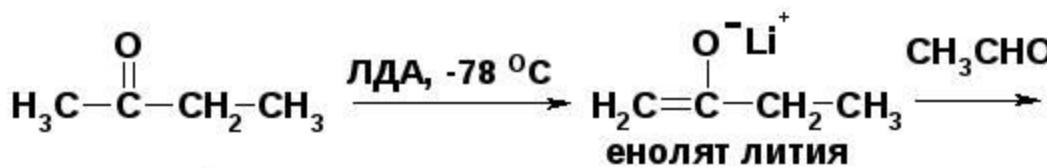


$\text{LiN(i-C}_3\text{H}_7)_2$  - литийдизопропиламид (ЛДА)

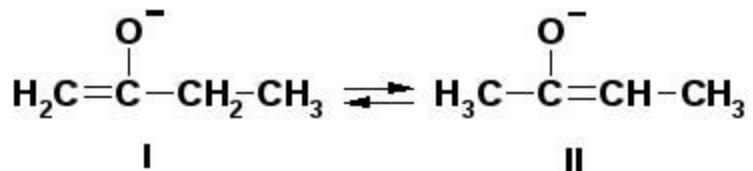
$pK_a(\text{HN(i-C}_3\text{H}_7)_2)=40$ ,  $pK_a(\text{альдегида})=17-18$ ,  $pK_a(\text{кетона})=19-20$



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



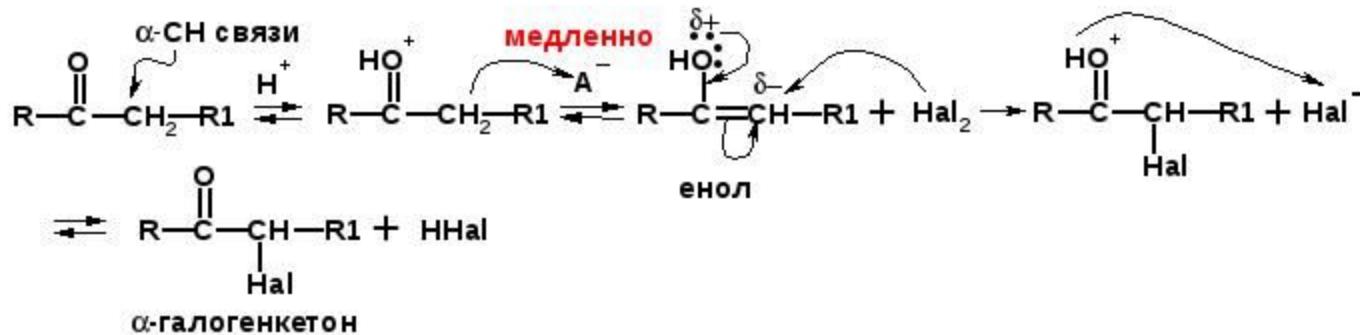
В условиях кинетического контроля два изомерных енолята не превращаются друг в друга. Соотношение продуктов определяется соотношением енолятов. Преимущественно образуется енолят I и продукт на его основе.



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

## Галогенирование

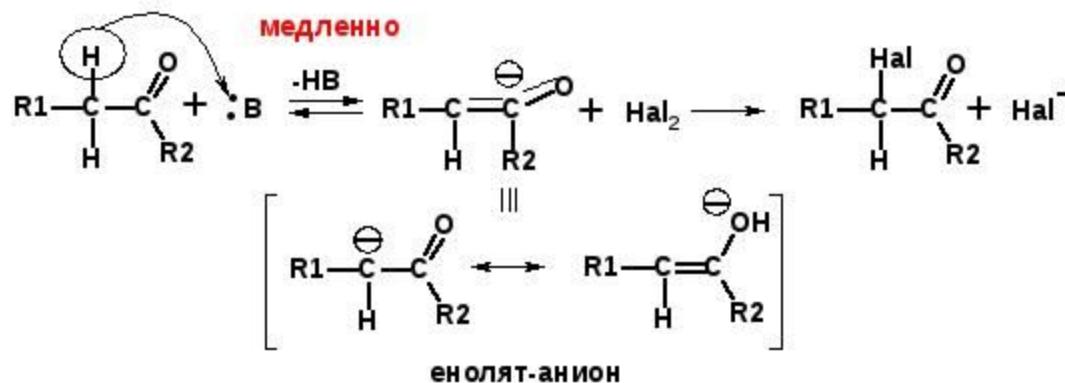
### Катализ кислотой



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

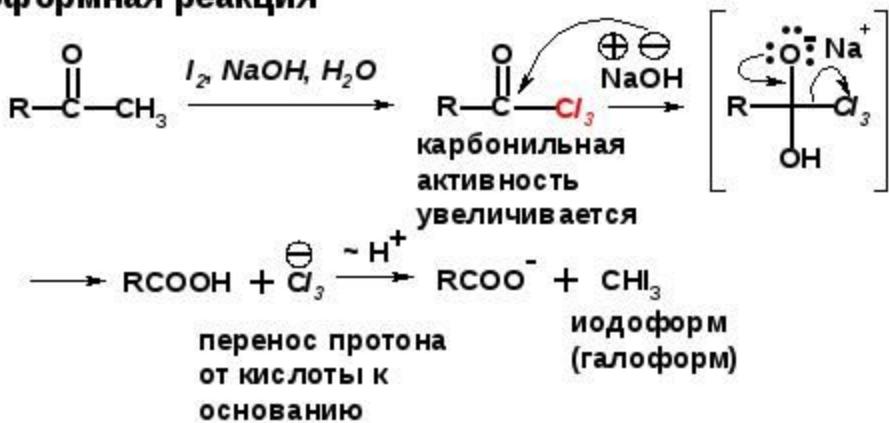


### Катализ основанием

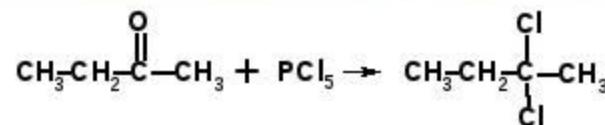
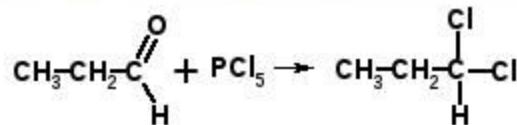


В щелочной среде возможно введение в  $\alpha$ – трех атомов галогена

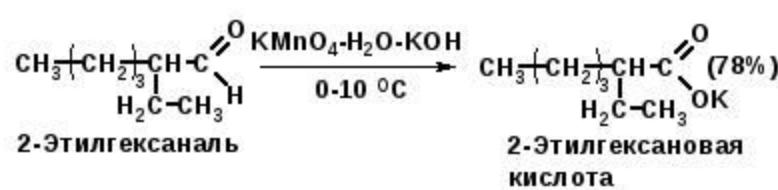
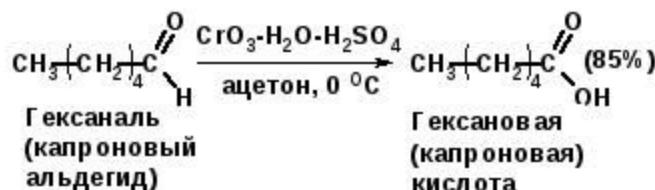
### Галоформная реакция



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



### Окисление альдегидов и кетонов



### Реакция «серебряного зеркала».

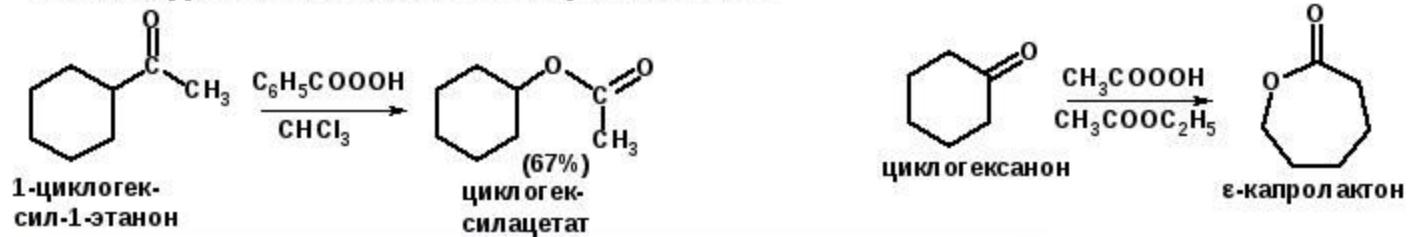
Окисление в присутствии других функциональных групп:  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и др.



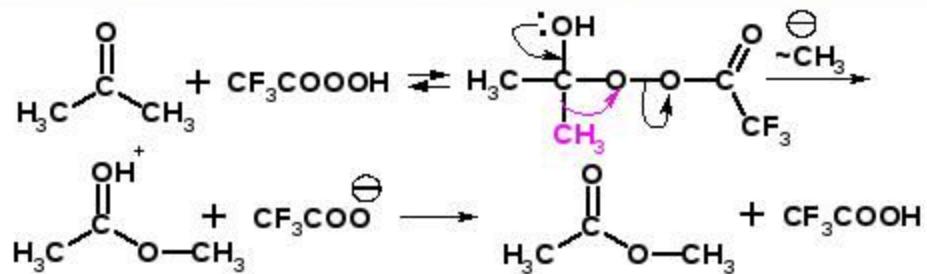


### Реакция Байера-Виллигера

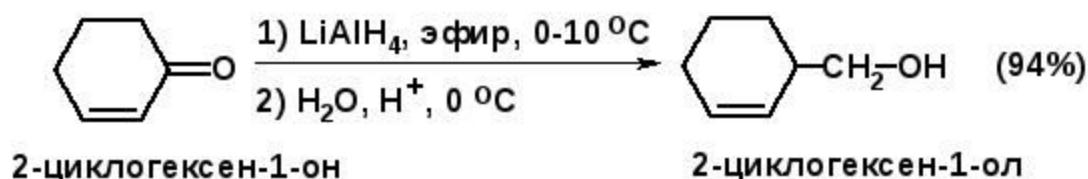
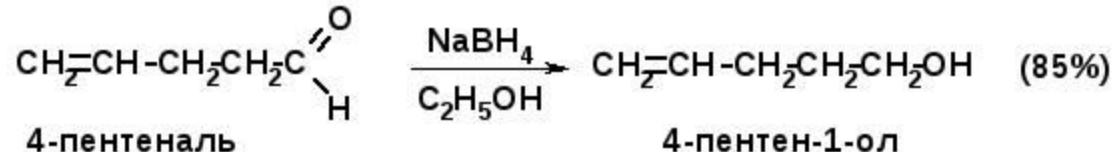
Взаимодействие кетонов с перкислотами



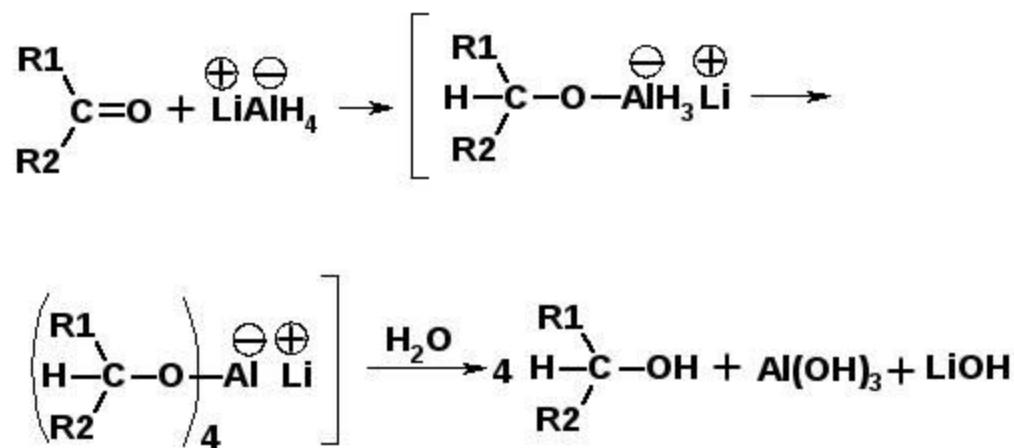
**Механизм: анионотропная миграция алкильной группы**



### Восстановление альдегидов и кетонов

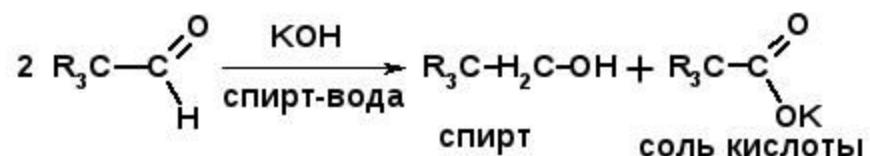
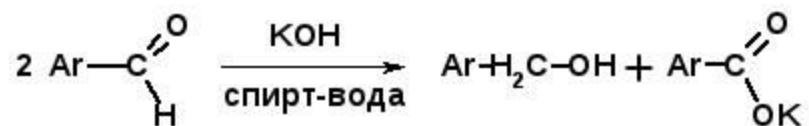


### Механизм восстановления $\text{LiAlH}_4$

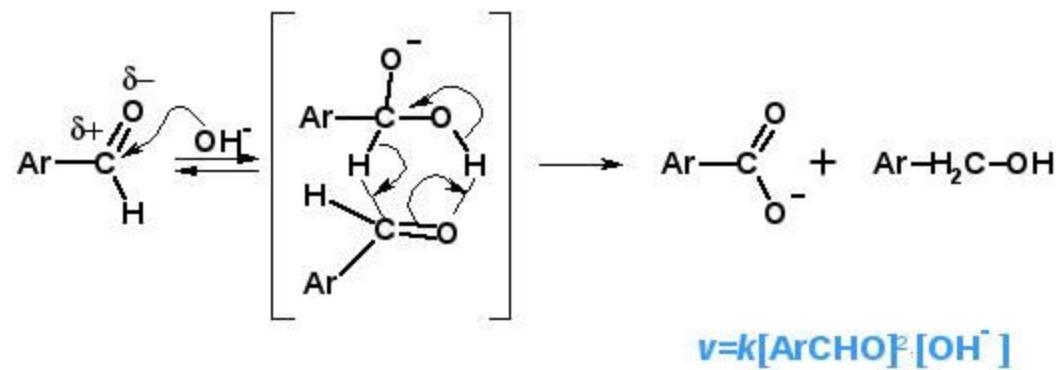


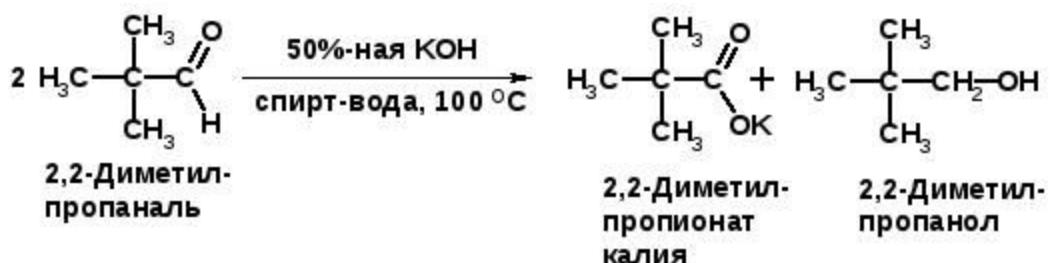
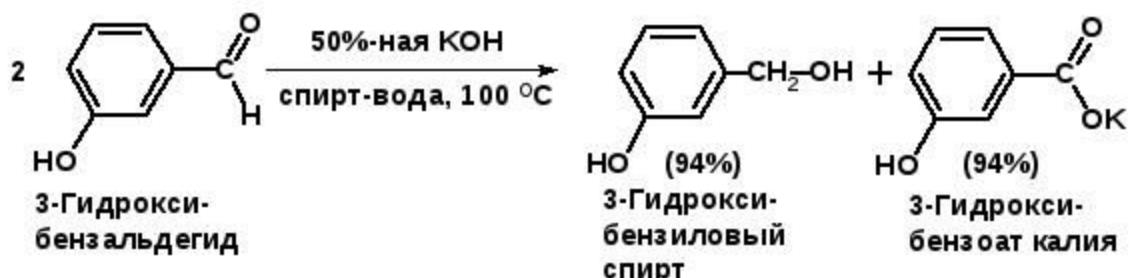
### Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

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



#### Механизм

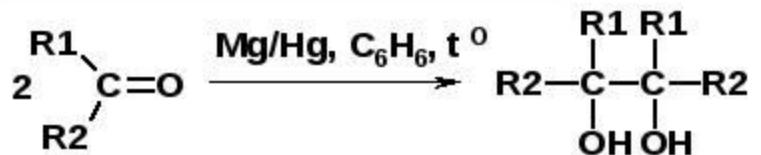




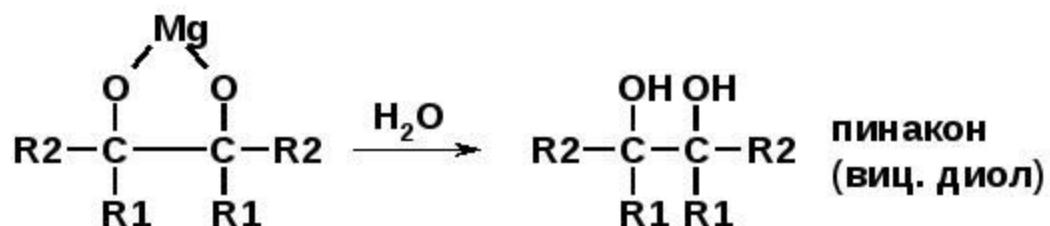
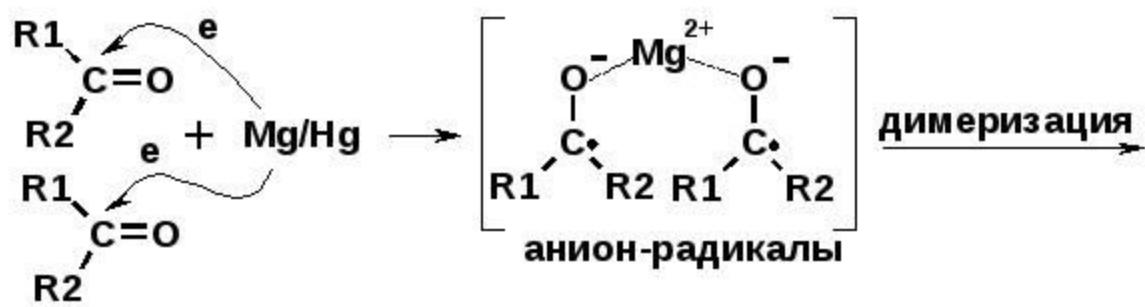
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



### Восстановление до пинаконов



### Механизм

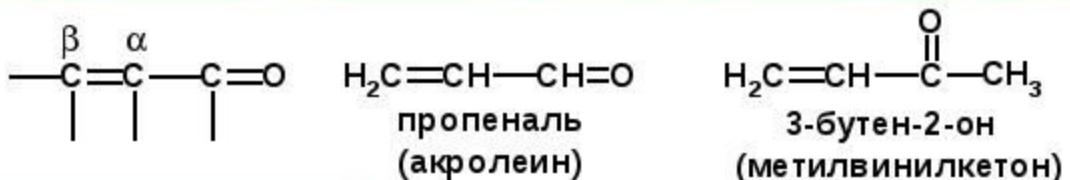


## Непредельные альдегиды и кетоны

### Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны



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

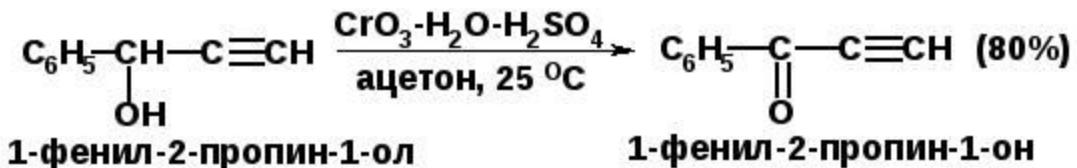
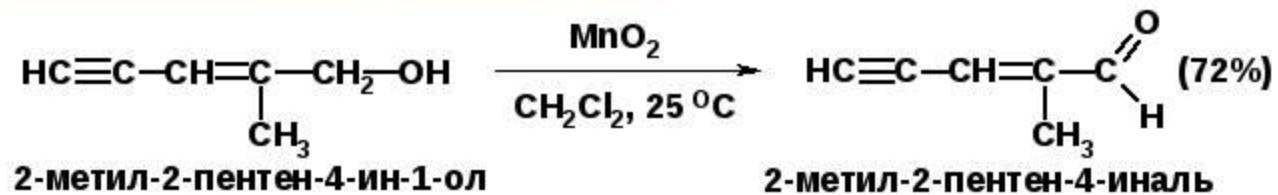


### Способы получения

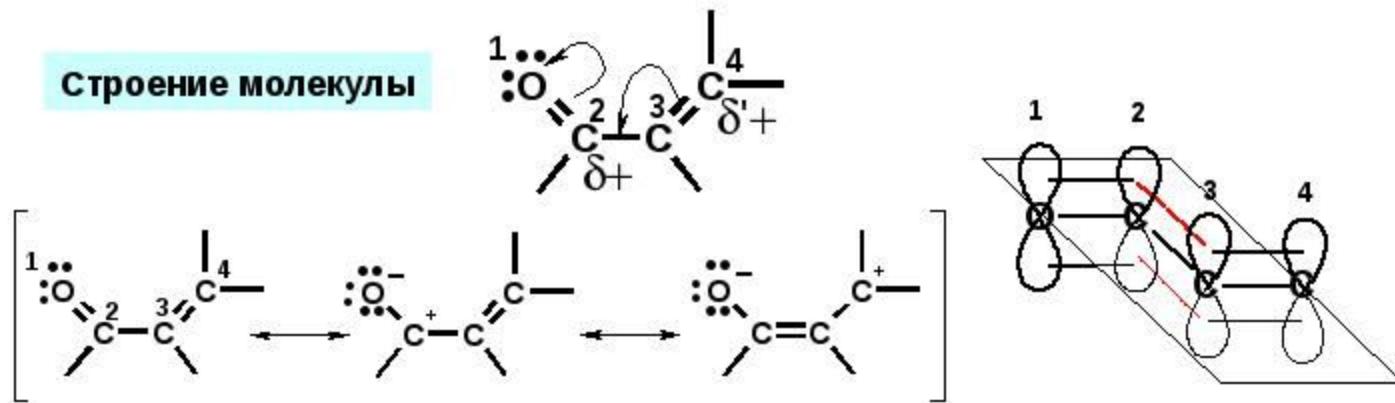
#### Кротоновая конденсация

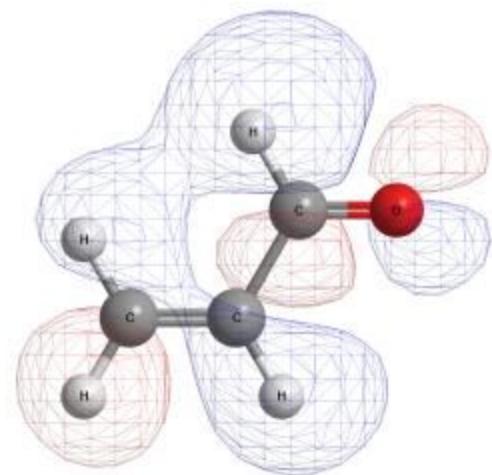


### Окисление ненасыщенных спиртов



### Строение молекулы

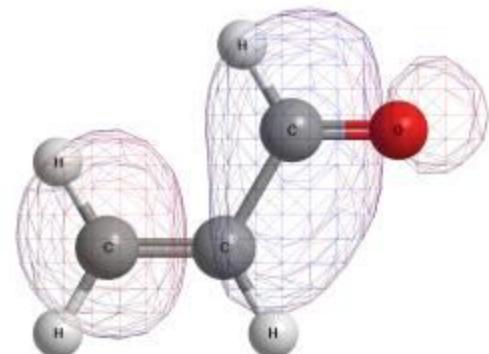




**В3МО**

Следствие сопряжения:

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



**НСМО**

## Химические свойства

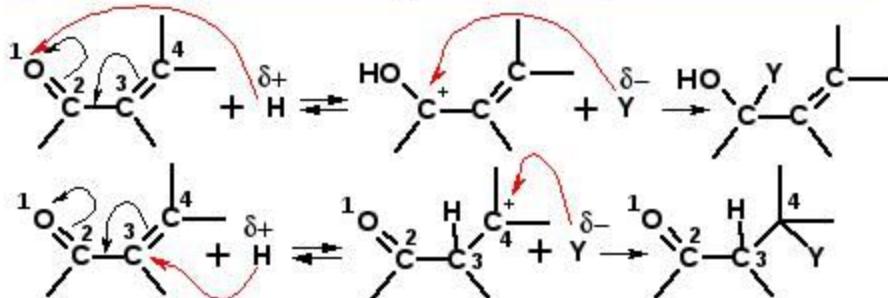
### Сопряженное присоединение

Присоединение по C=C связи

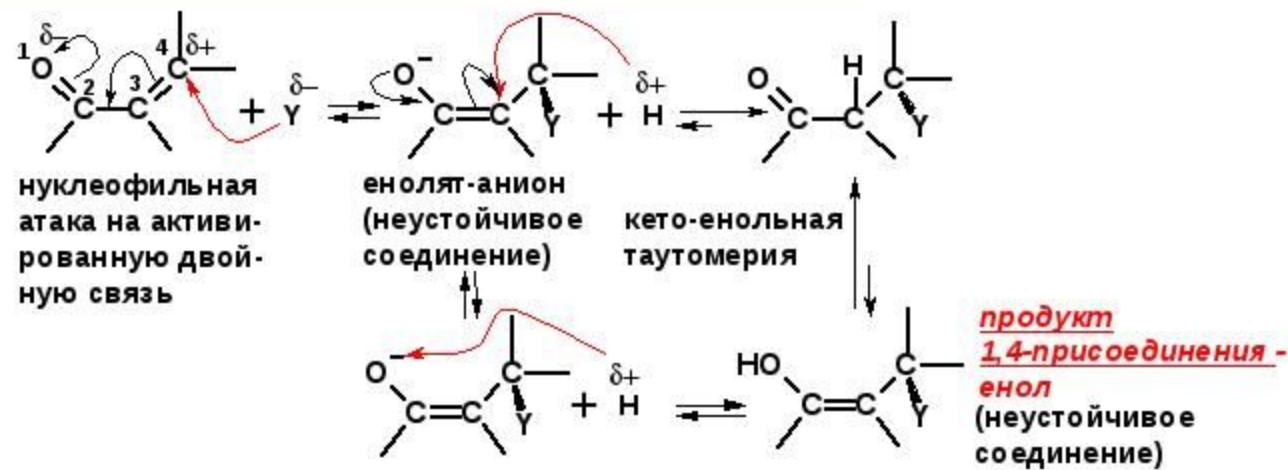
Присоединение по C=O связи

Сопряженное присоединение

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

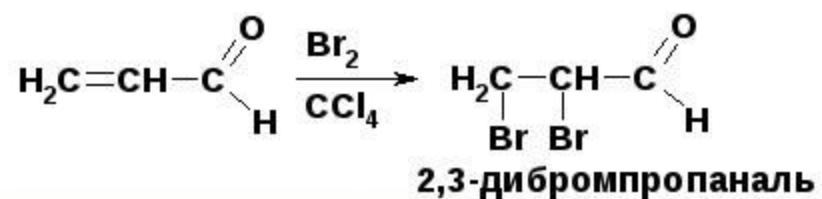


### 1,4-Присоединение к $\alpha,\beta$ -ненасыщенным еонам

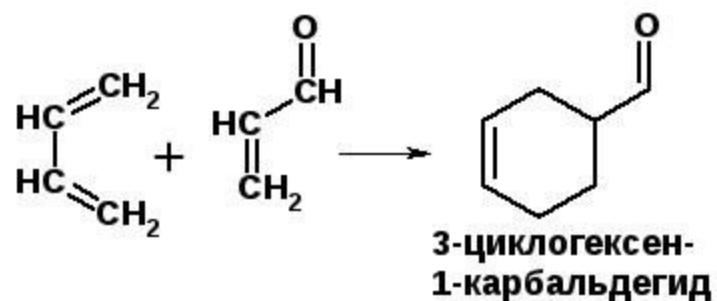


## 1,2-Присоединение по C=C связи

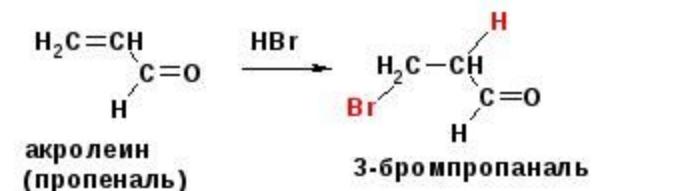
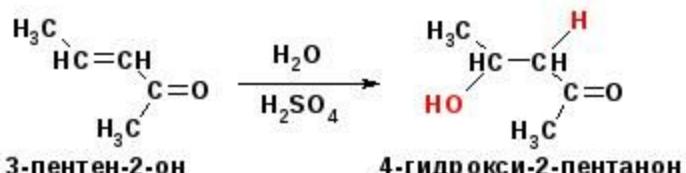
### Галогенирование



### Реакция Дильса-Альдера

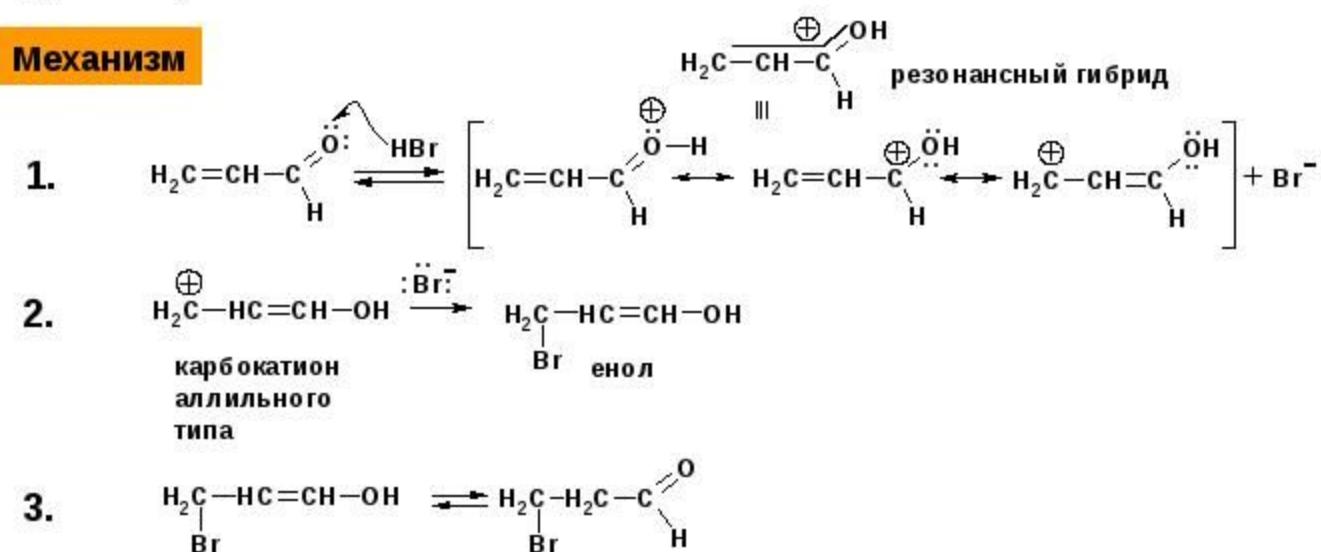


## 1,4-Присоединение электрофильных реагентов



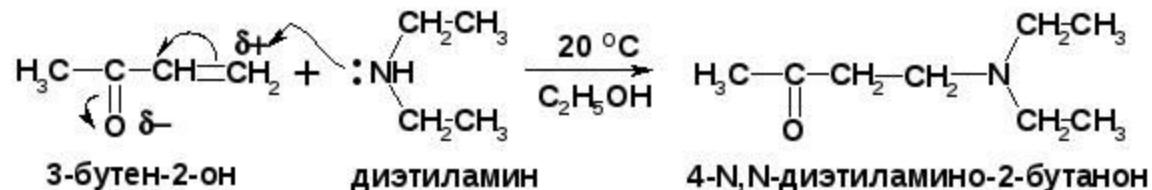
**HCl, HBr, H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/H<sup>+</sup>**  
присоединяются «против»  
правила Марковникова

### Механизм



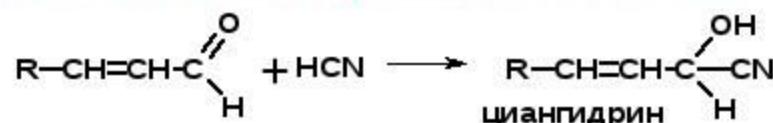
## 1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

### Присоединение аминов

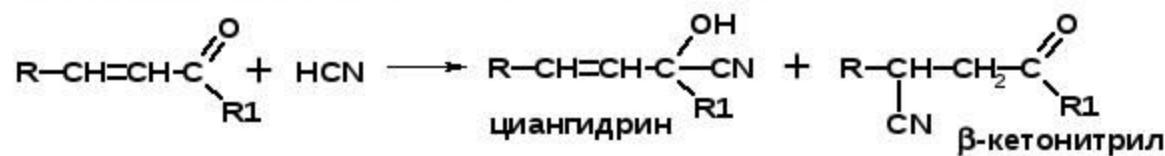


### Присоединение HCN

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

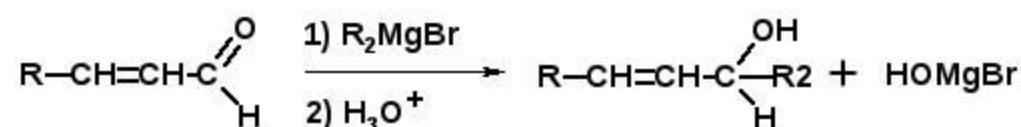


Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стericкие затруднения)

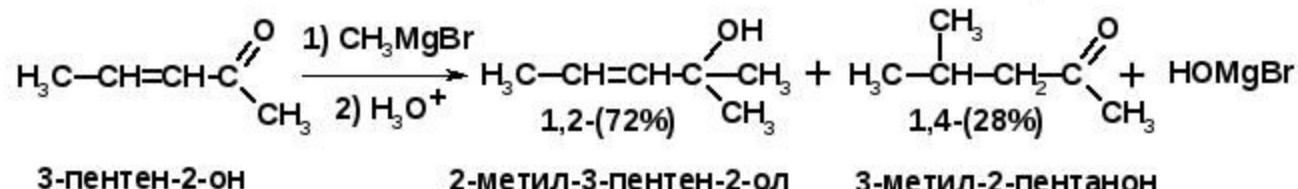
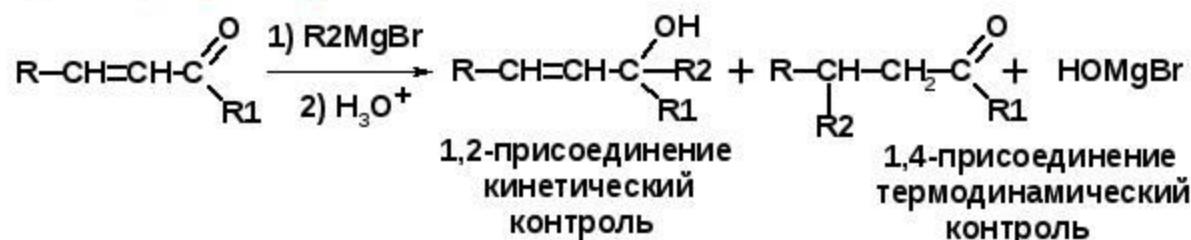


## Присоединение реактивов Гриньяра

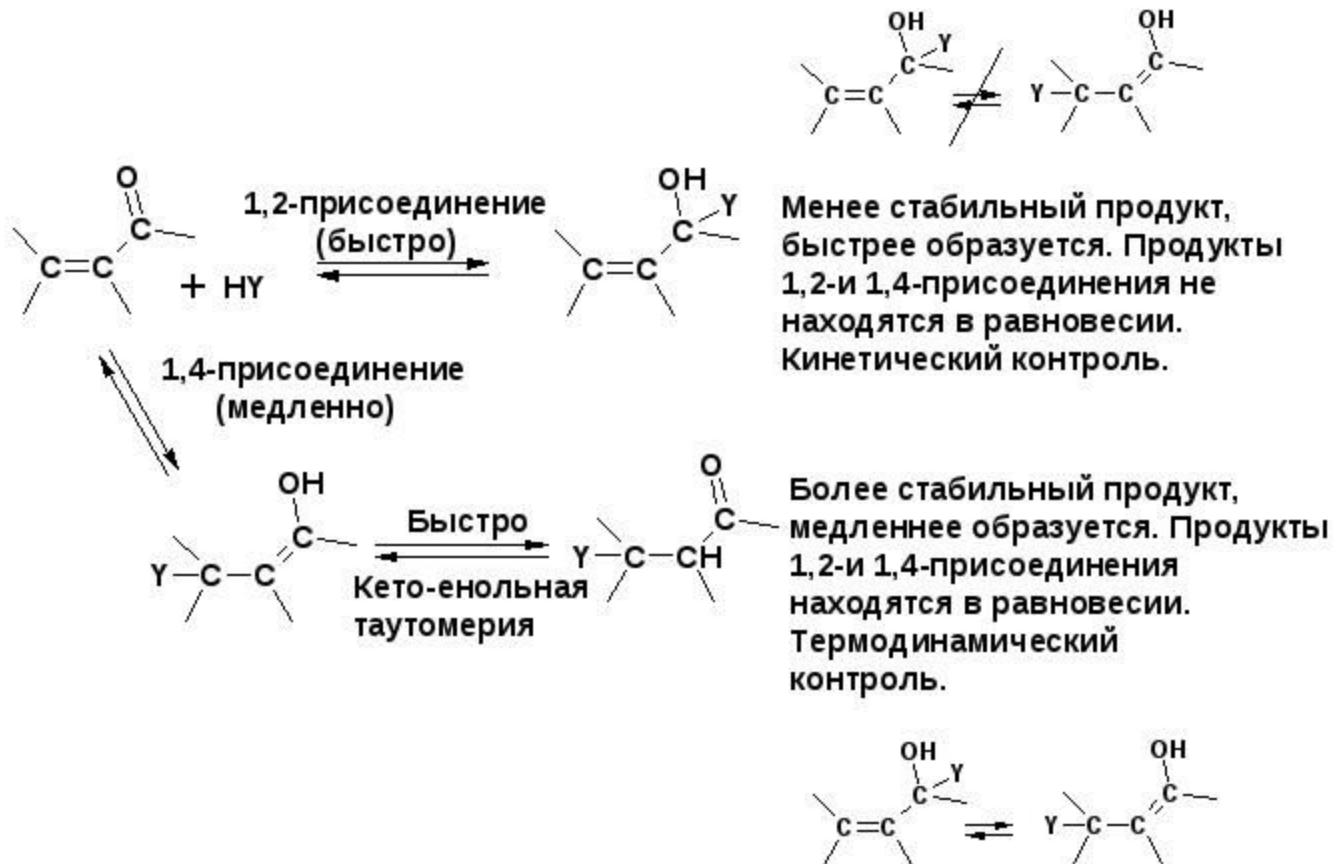
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



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

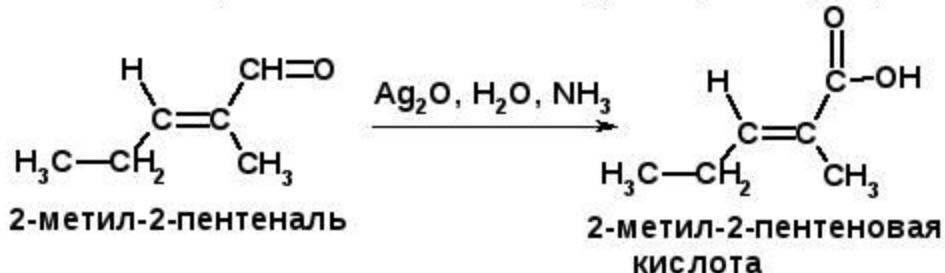


## Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



## Окисление

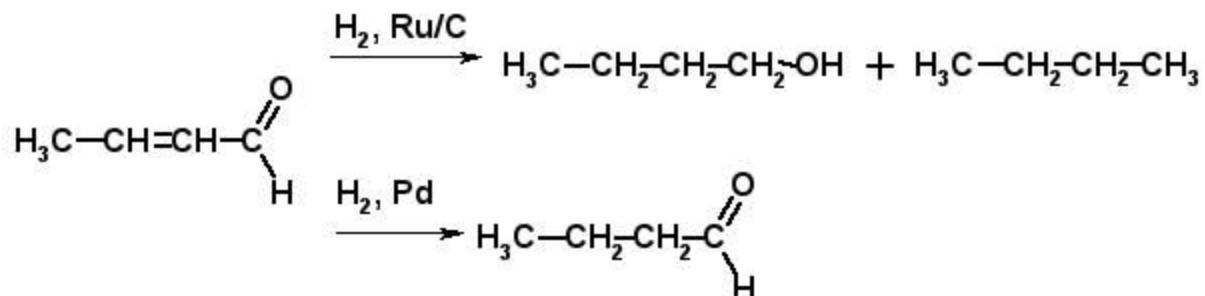
Окисление реагентом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



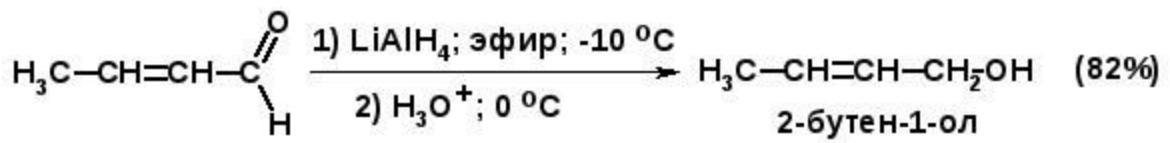
В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.

## Восстановление

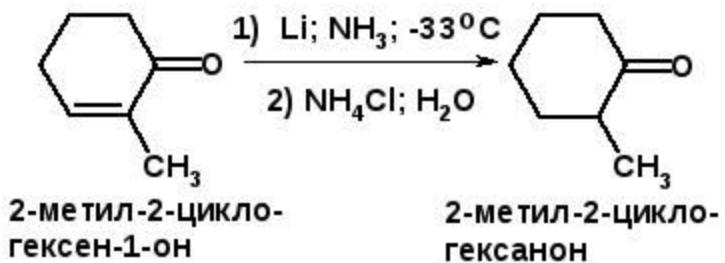
Катализитическое восстановление



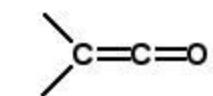
**Селективное восстановление C=O группы.  
Восстановители LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>**



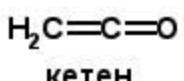
**Селективное восстановление C=C группы.  
Восстановители Li / NH<sub>3</sub>; Na / Hg, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O.**



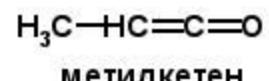
## Кетены



куммулированные  
двойные связи



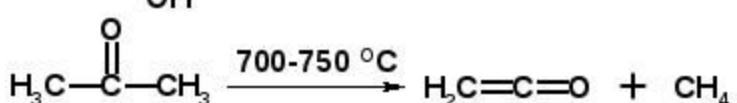
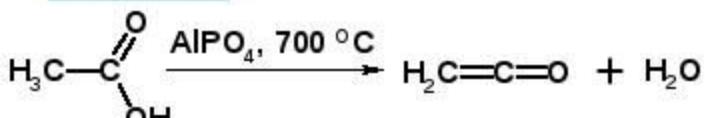
кетен



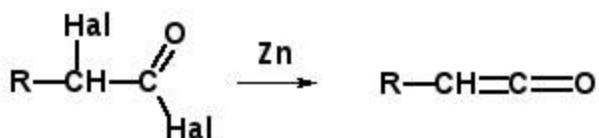
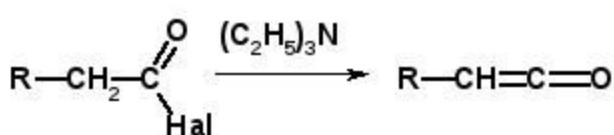
метилкетен

## Способы получения

### Пиролиз

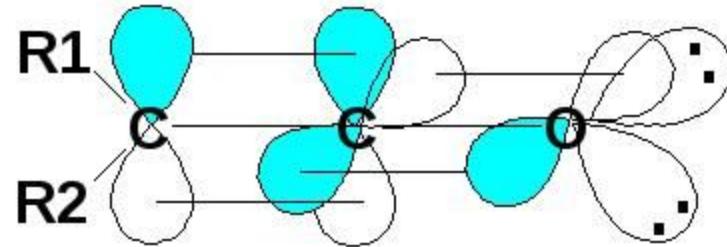
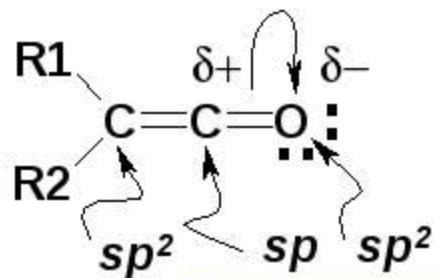


### Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



## Физические свойства и строение молекулы

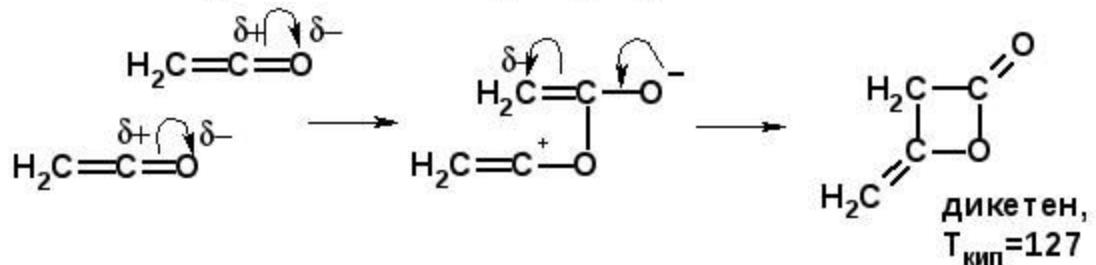
Кетен – газ,  $T_{\text{кип}} = -41^{\circ}\text{C}$



## Химические свойства

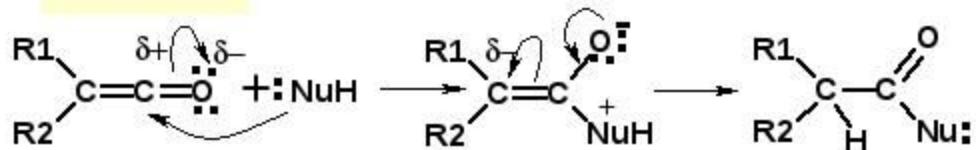
### Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

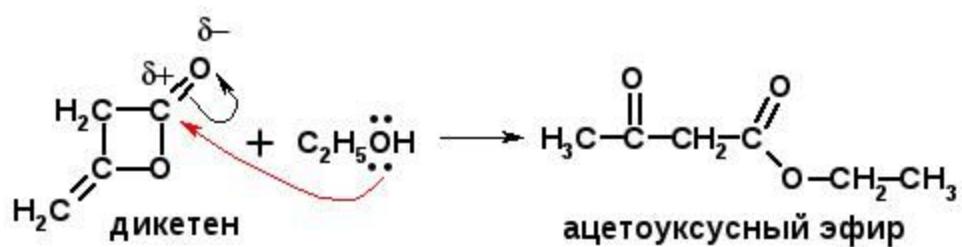
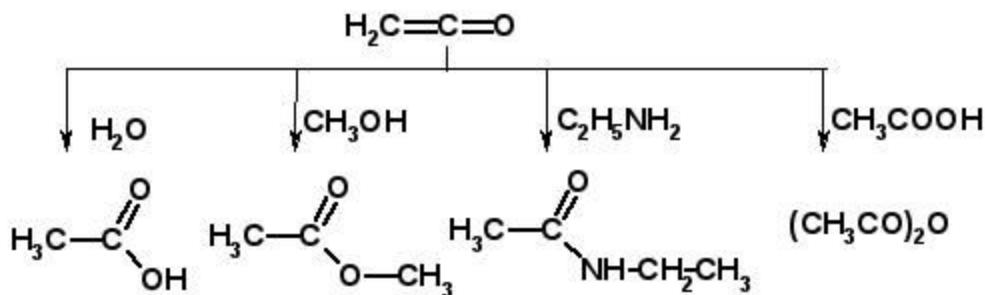


## Реакции с нуклеофилами

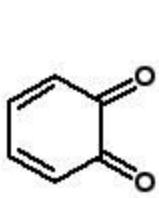
### Механизм



### Примеры реакций



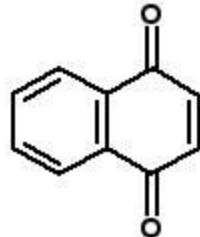
## Хиноны



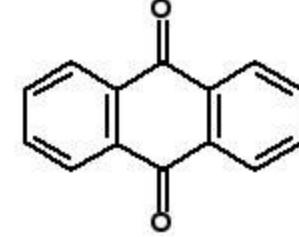
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



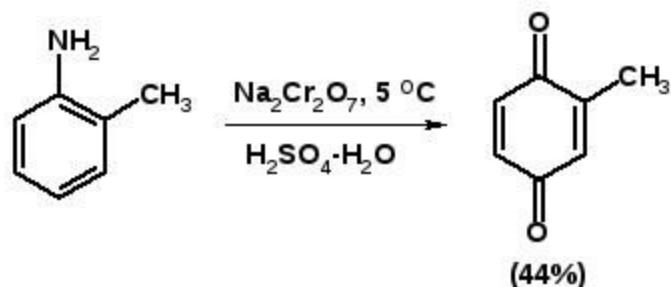
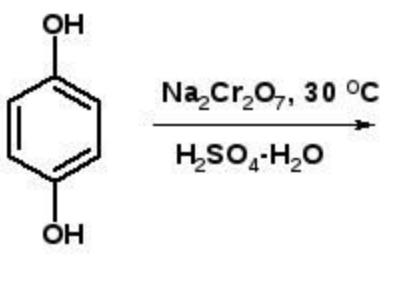
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

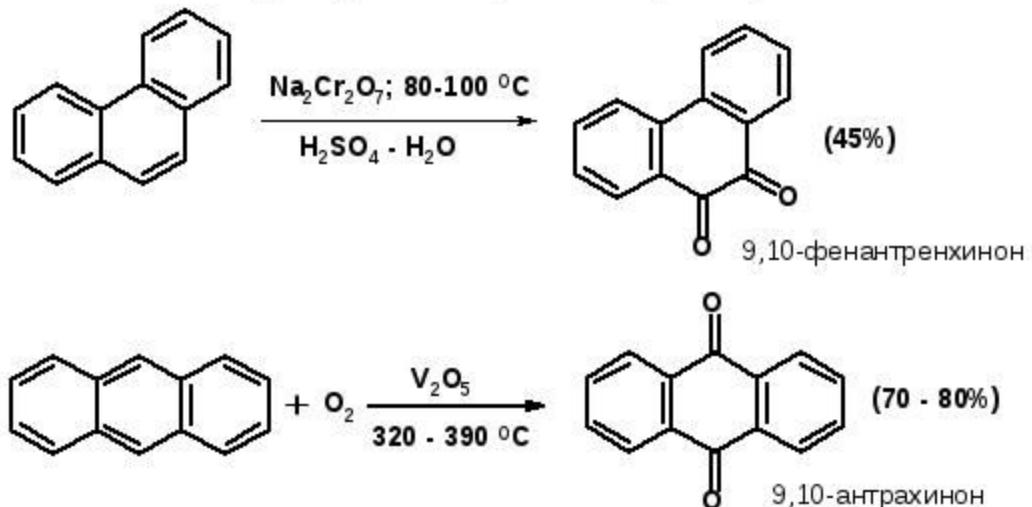
## Способы получения

### Реакция окисления фенолов и аминов

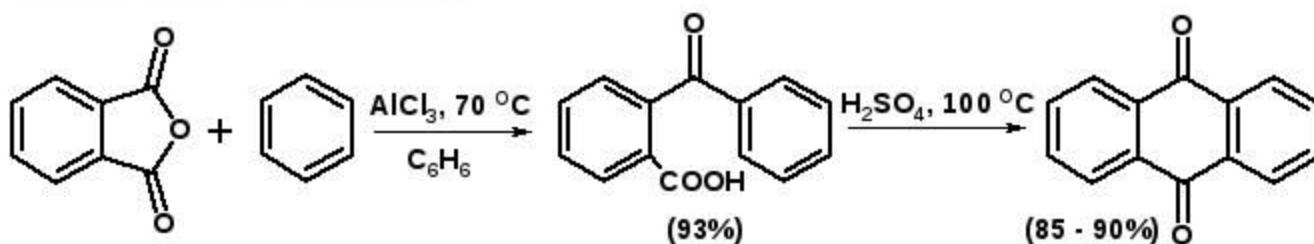


## Окисление полициклических ароматических углеводородов

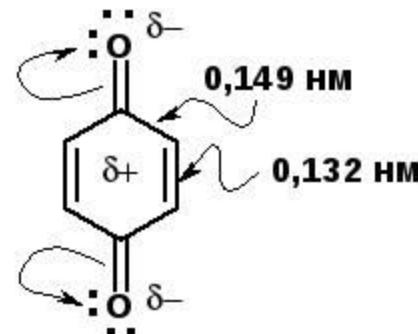
Промышленный метод получения антрахинона и фенантренхинона



## Ацилирование бензола



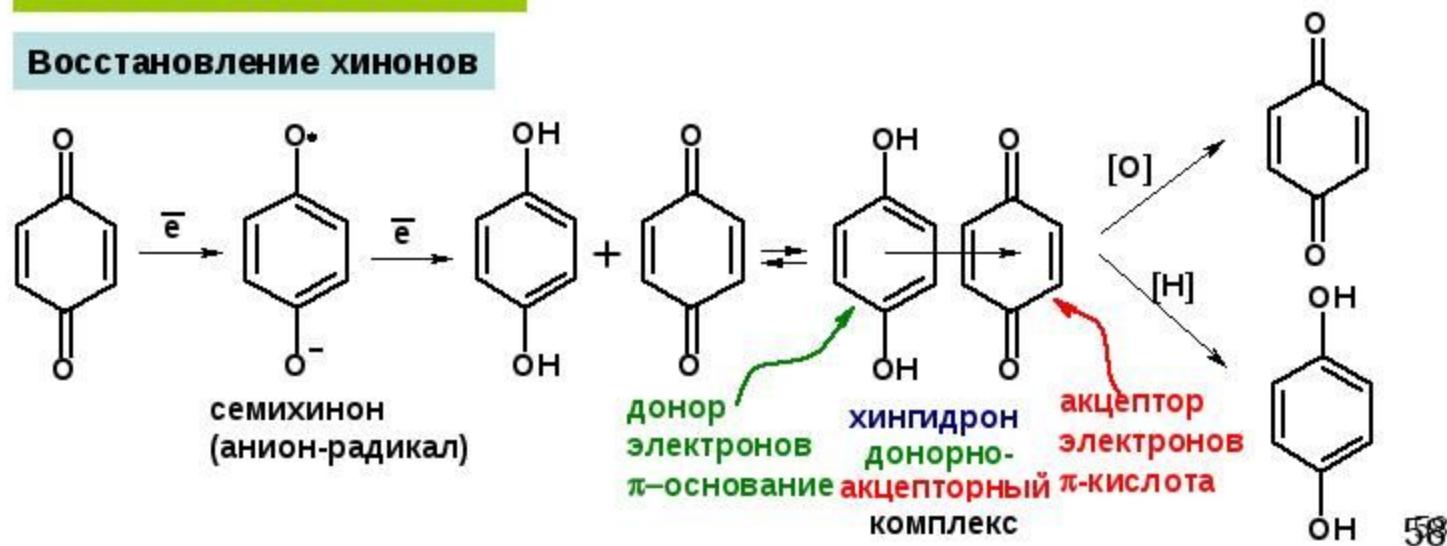
## Строение молекулы



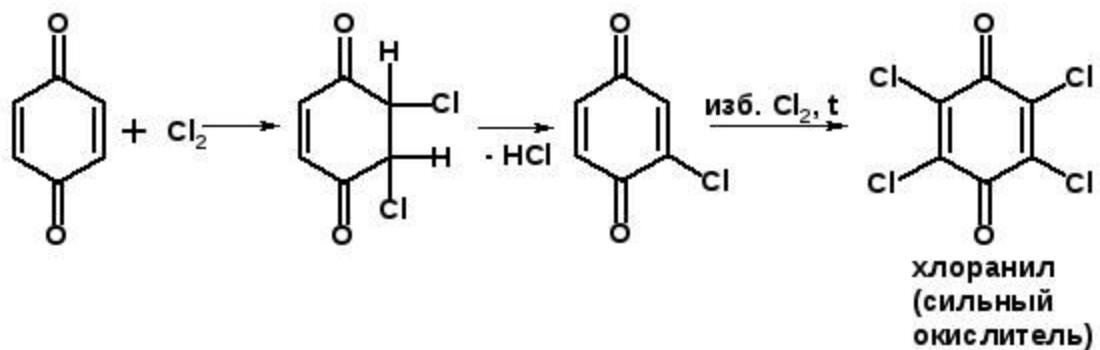
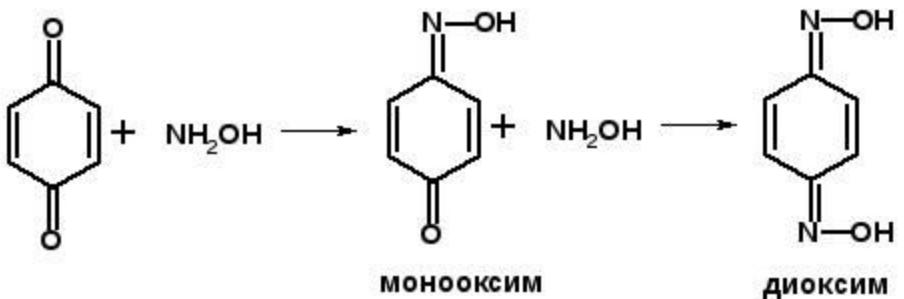
Хиноны –  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны

## Химические свойства

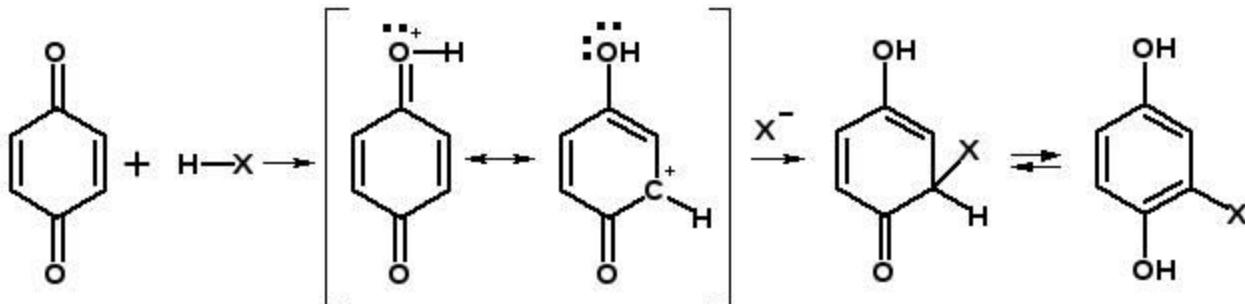
### Восстановление хинонов



## 1,2-Присоединение

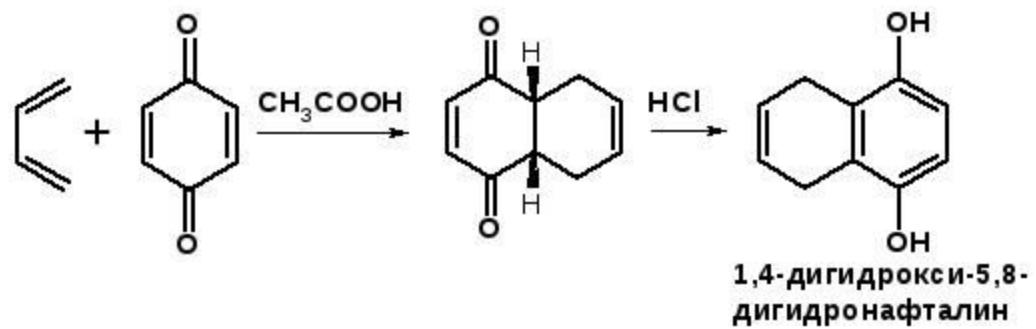


### 1,4-Присоединение



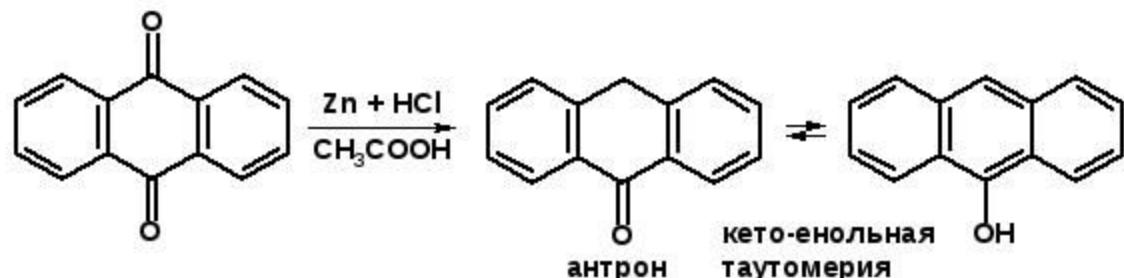
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$

### Реакция Дильса-Альдера



1,4-дигидрокси-5,8-  
дигидронапталин

### Восстановление антрахинона



### Электрофильное замещение

