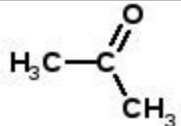
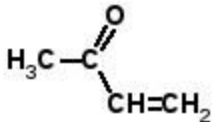


# Карбонильные соединения

## 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

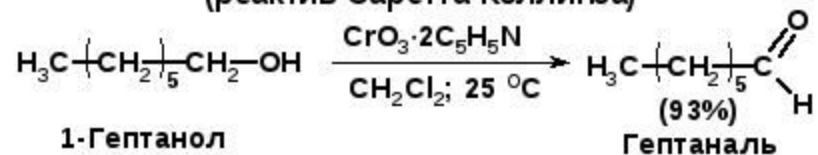
|   |                                | IUPAC                       | Тривиальные названия  |
|---|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
|    | Симметричный, предельный       | Пропанон                    | Ацетон                |
|    | Несимметричный,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

# Способы получения

## Окисление спиртов

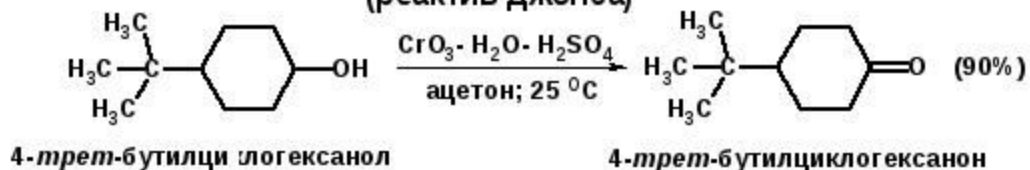
### Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



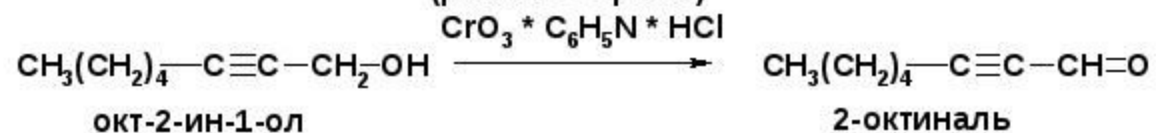
### Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)



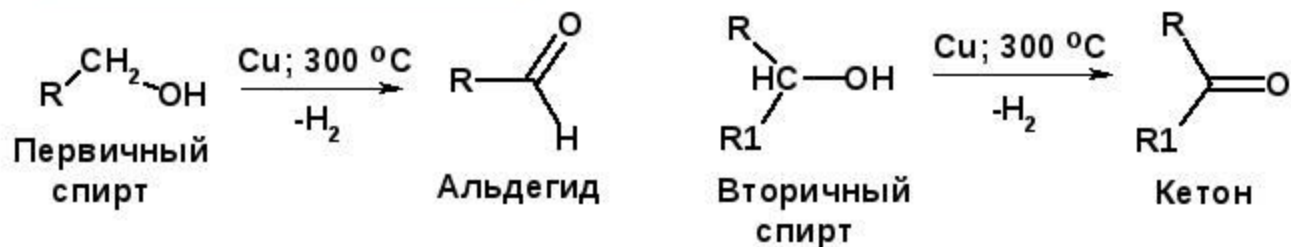
### Непредельные первичные спирты - непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

### Дегидрирование спиртов.

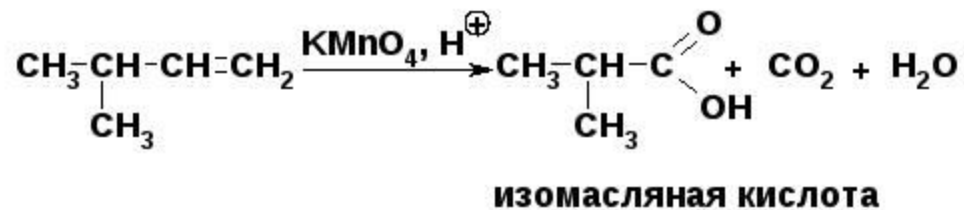
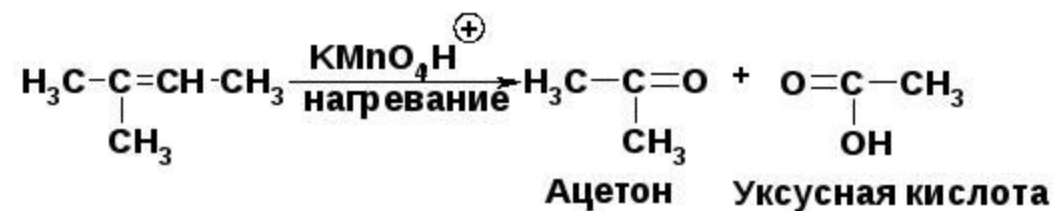


### Окисление алкенов

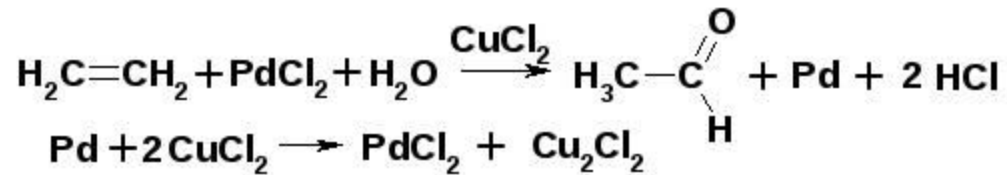
Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



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

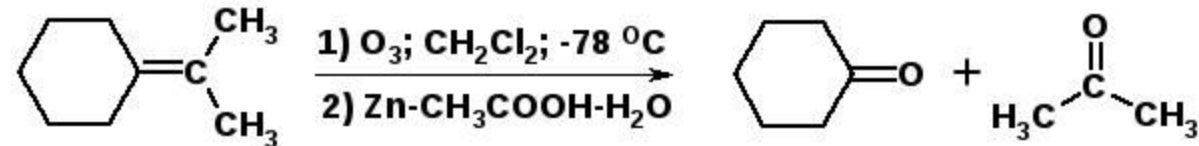
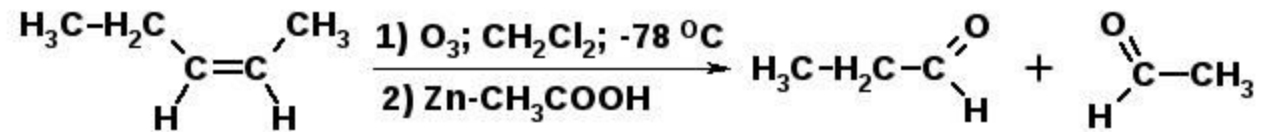


#### Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

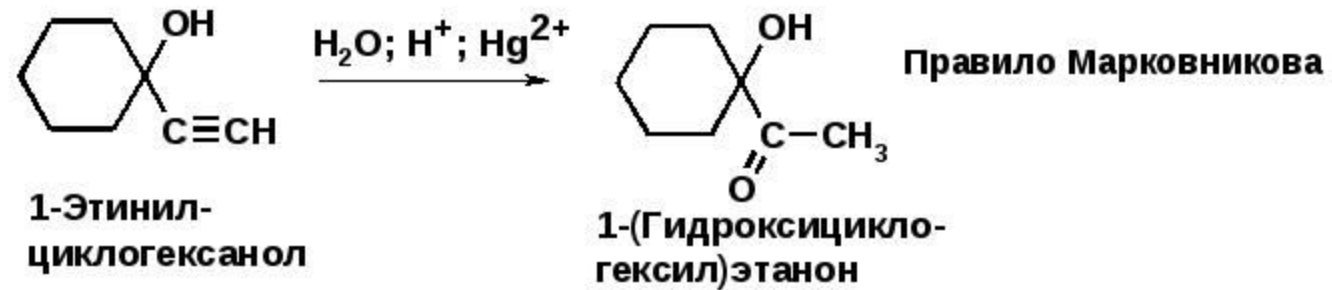
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



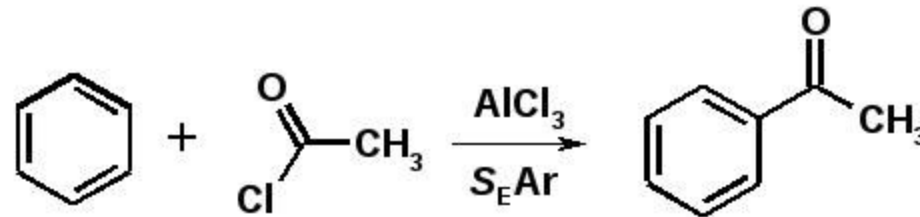
Изопропилиден-  
циклогексан

### Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



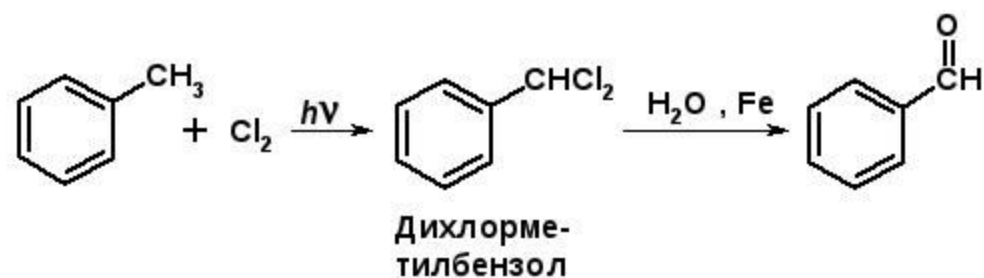
### Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

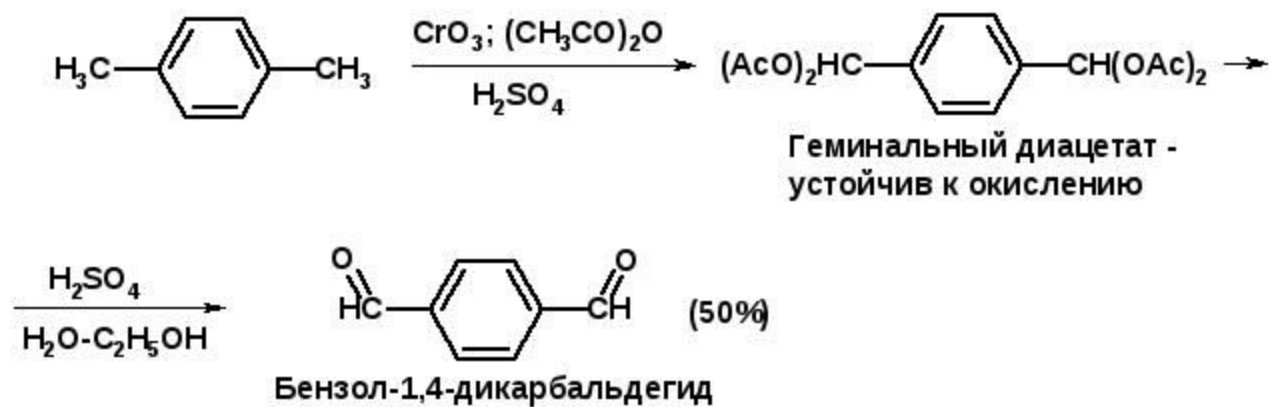


## Гидролиз дигалогенпроизводных

### Ароматические альдегиды

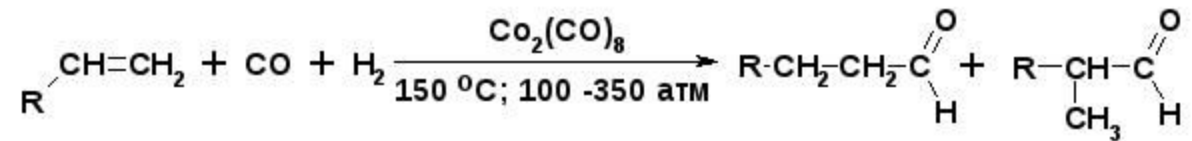


## Окисление ароматических метилпроизводных

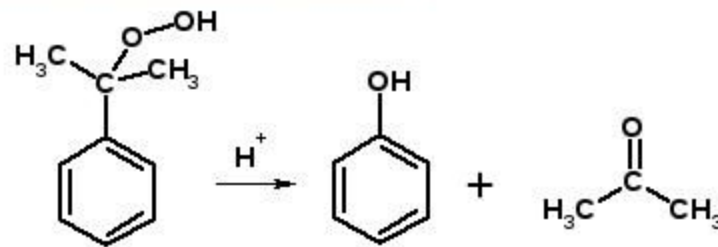


## Гидроформилирование алкенов

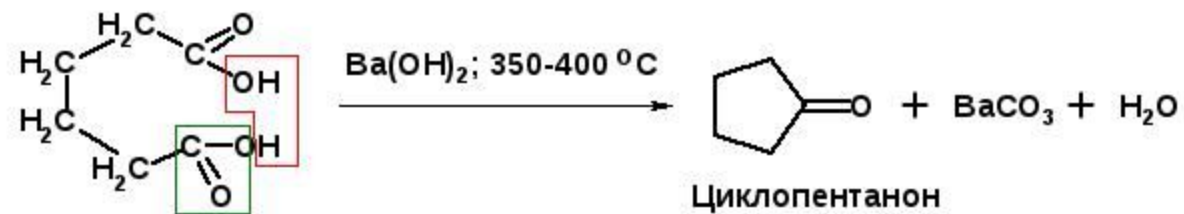
Гомогенный металлокомплексный катализ



## Реакция Удриса-Сергеева

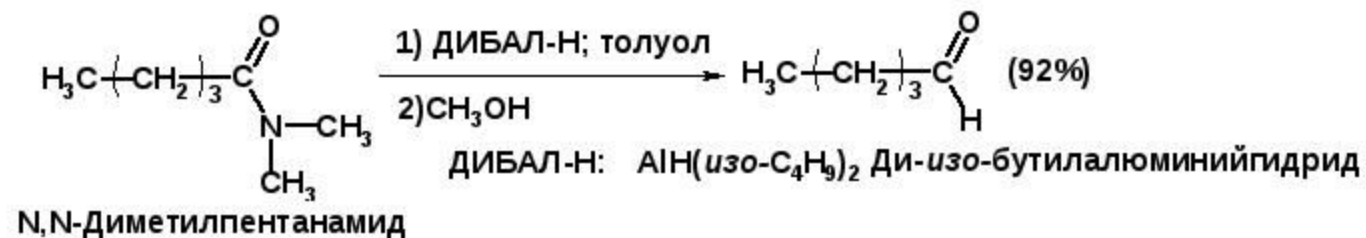
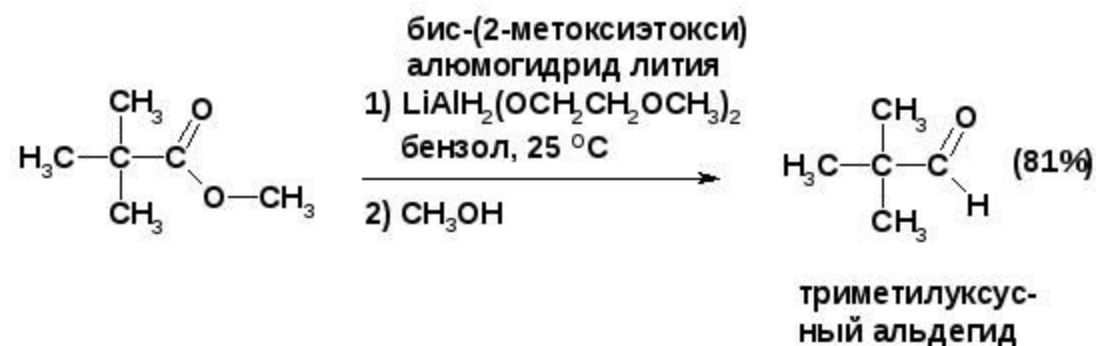
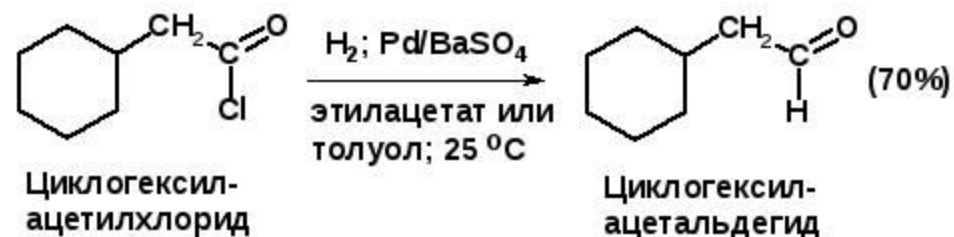


## Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот



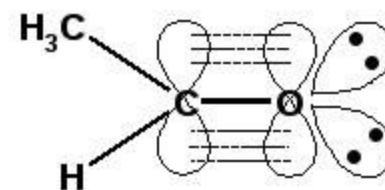
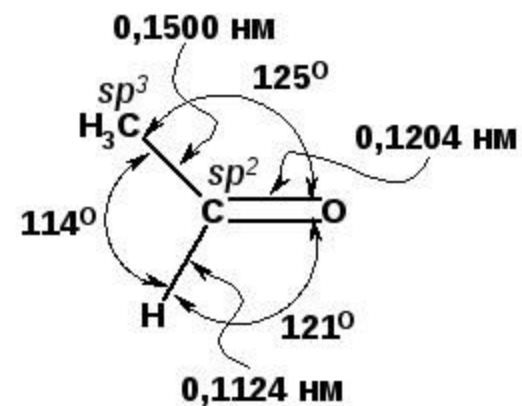


## Восстановление производных карбоновых кислот

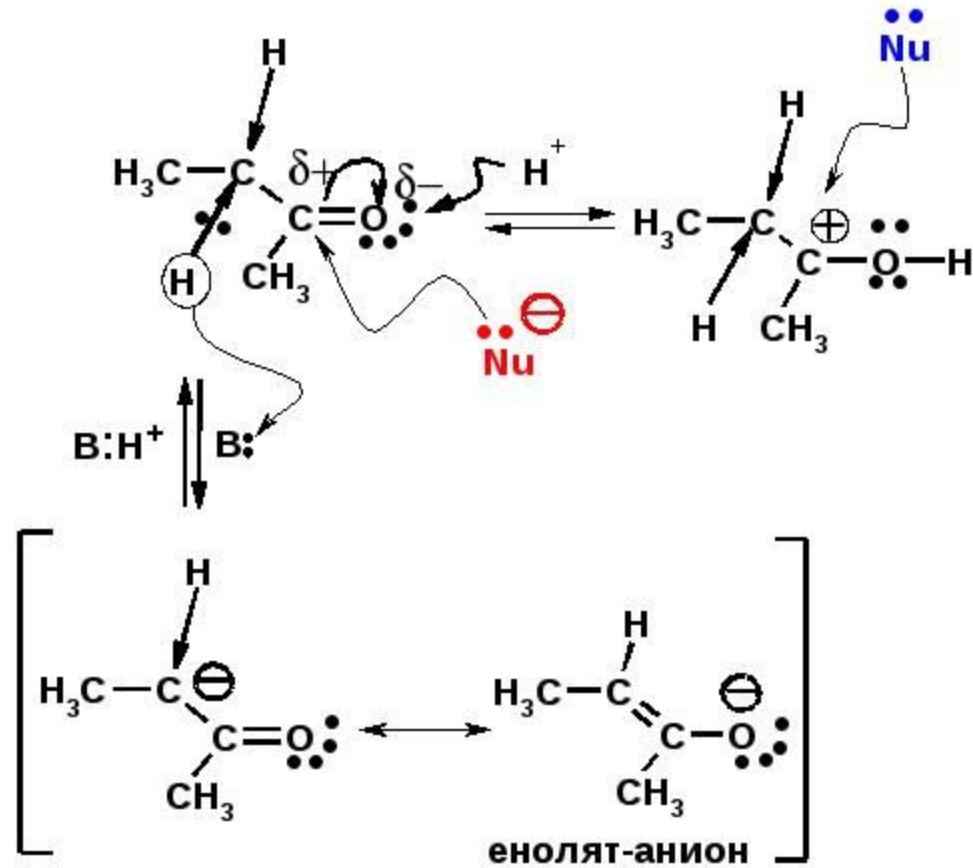


**Физические свойства и строение молекулы.**

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



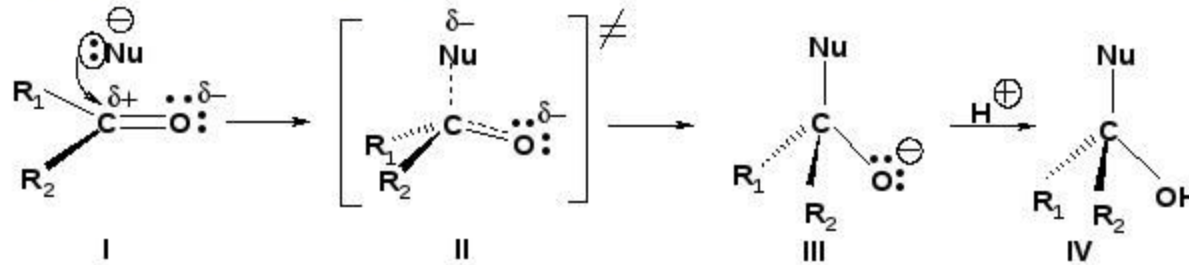
Кислотность, основность, способность к енолизации



# Химические свойства

## Нуклеофильное присоединение $Ad_N$

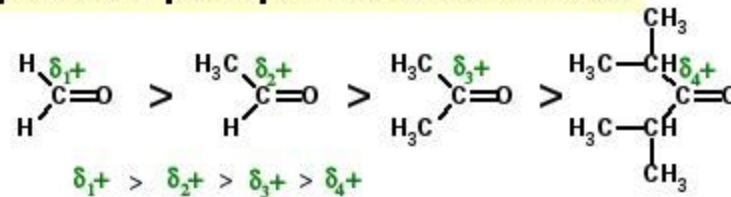
### Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

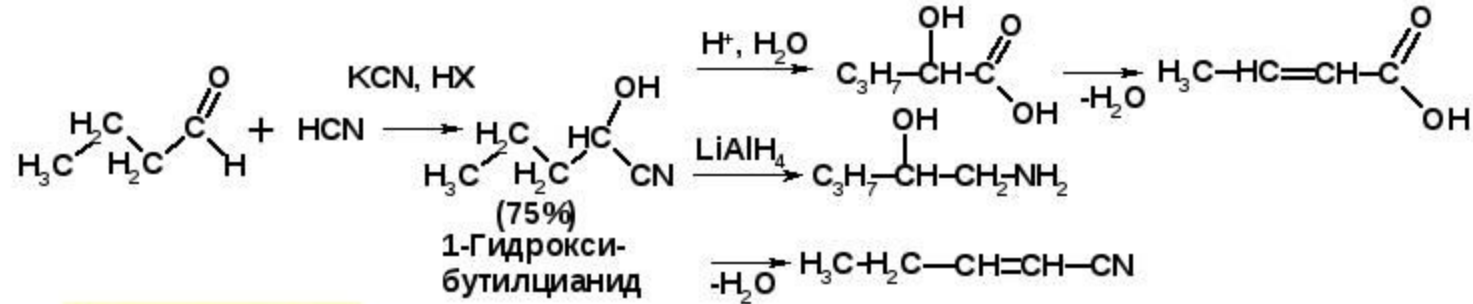
### Строение и реакционная способность



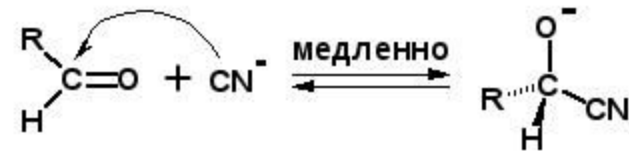
*Όι αι υο αι εα δααδωει ι ι ι ε πι ι πι αι ι πο ε:*

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

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



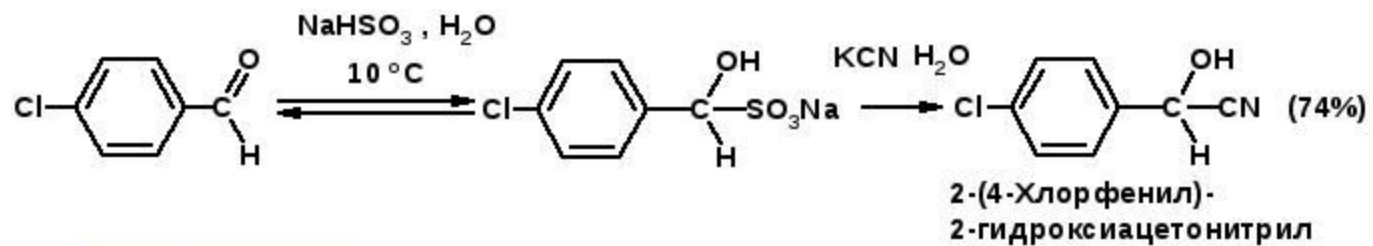
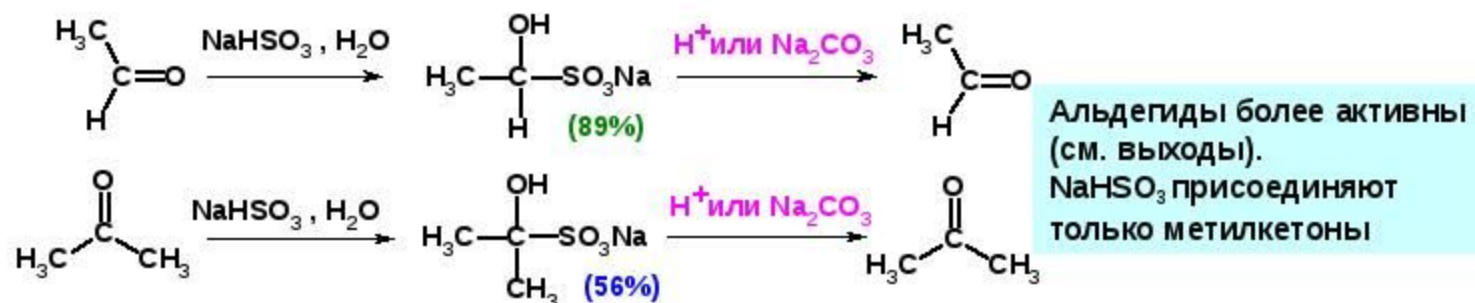
**Механизм  $A_{N2}$**



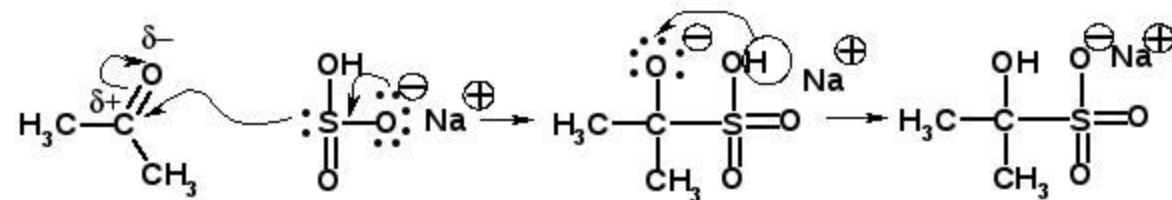
$$v = k[\text{C}_{\text{C=O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



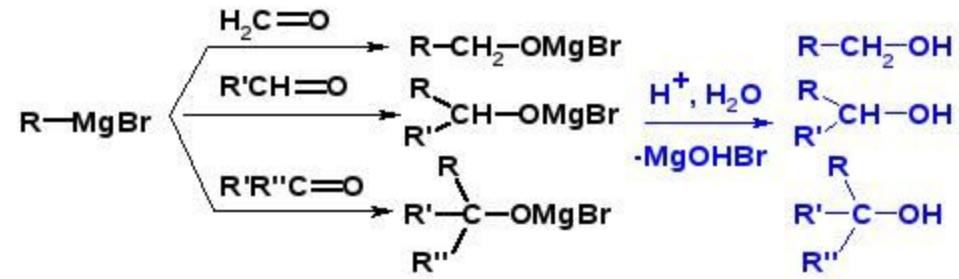
### Присоединение гидросульфит-иона



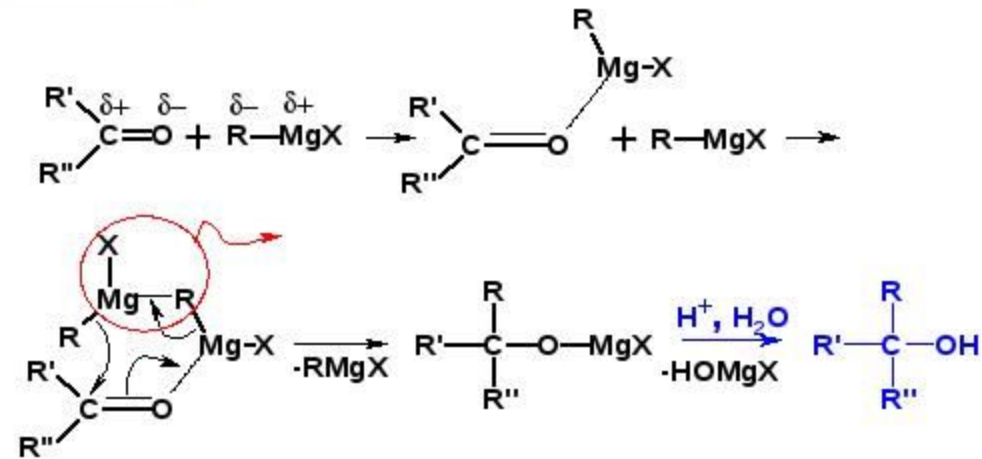
### Механизм Ad<sub>N</sub>



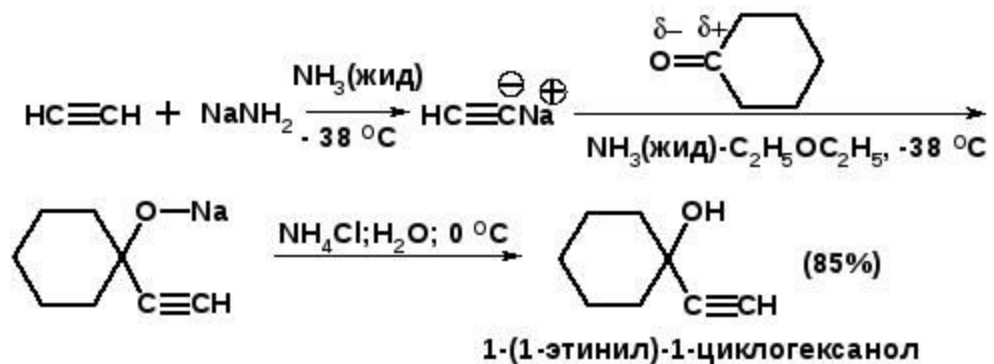
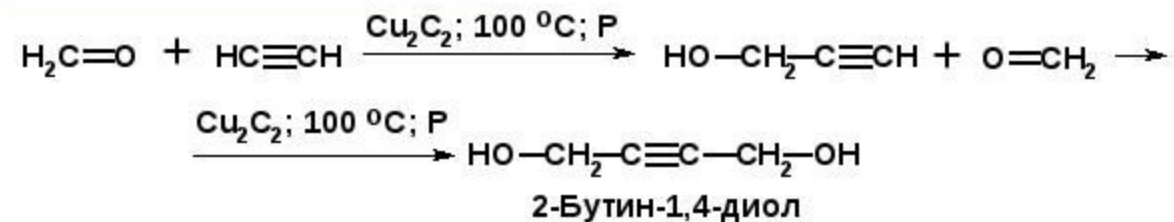
## Реакции с Mg-органическими соединениями



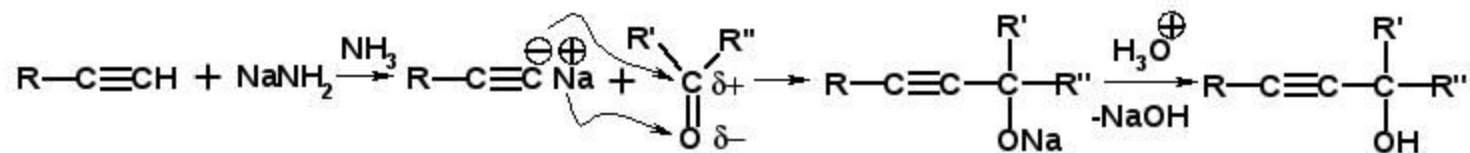
## Механизм



### Реакция с солями алкинов



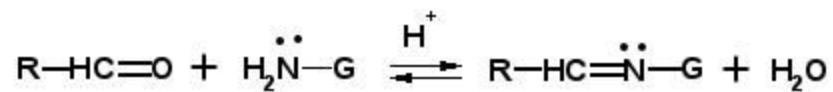
### Механизм $Ad_N$



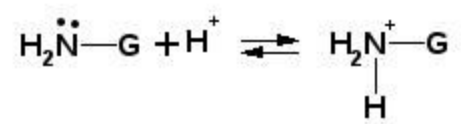
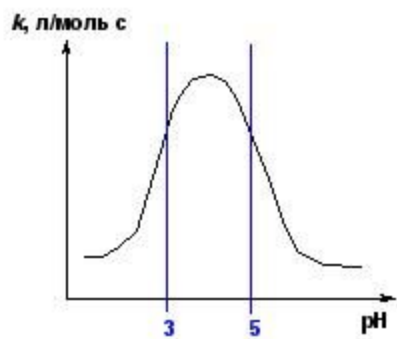
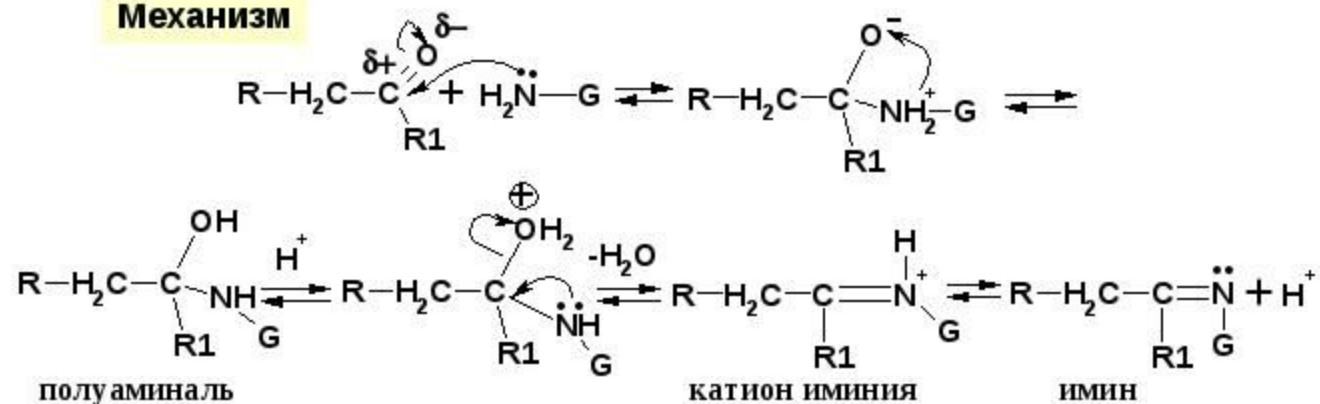


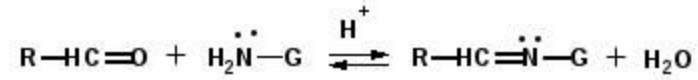
Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

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

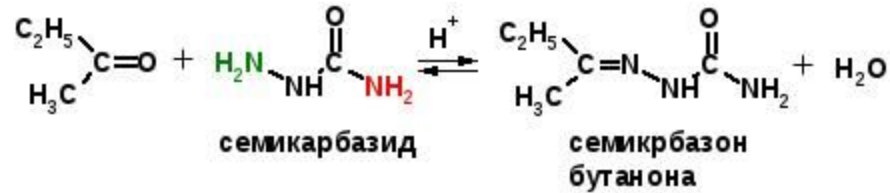
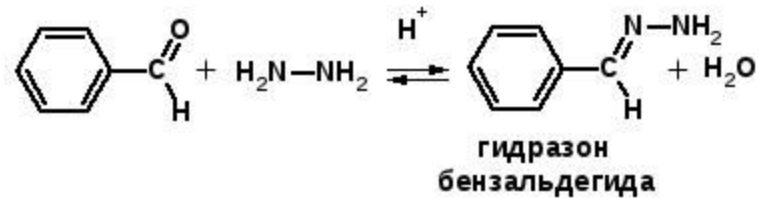
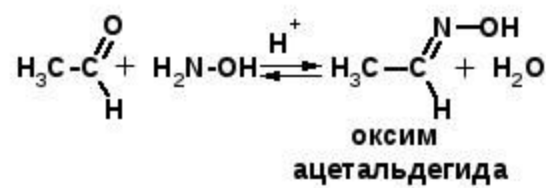
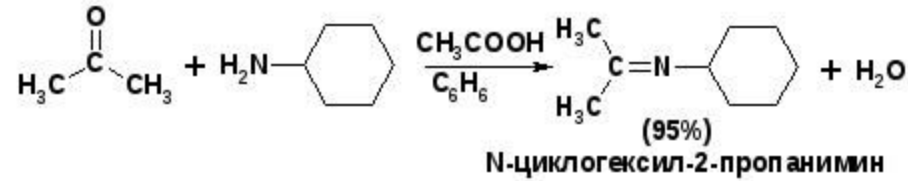


Механизм

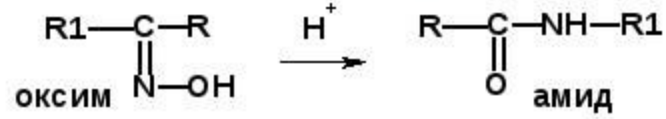




| Нуклеофил       | $H_2\ddot{N}-G$            | Продукт взаимодействия | $R-CH=N-G$            |
|-----------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|
| Гидразин        | $H_2\ddot{N}-NH_2$         | Гидразон               | $R-CH=N-NH_2$         |
| Фенилгидразин   | $H_2\ddot{N}-NHC_6H_5$     | 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                  | $R-CH=N-OH$           |



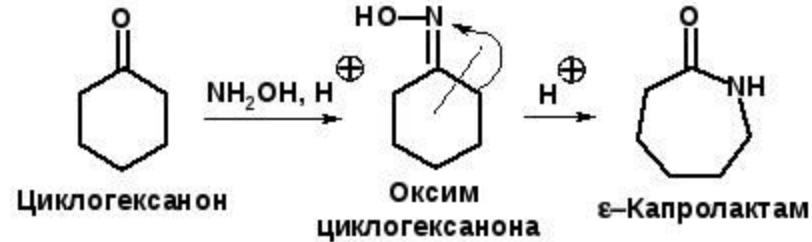
## Перегруппировка Бекмана



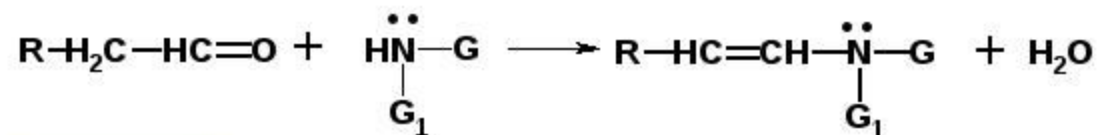
## Механизм реакции



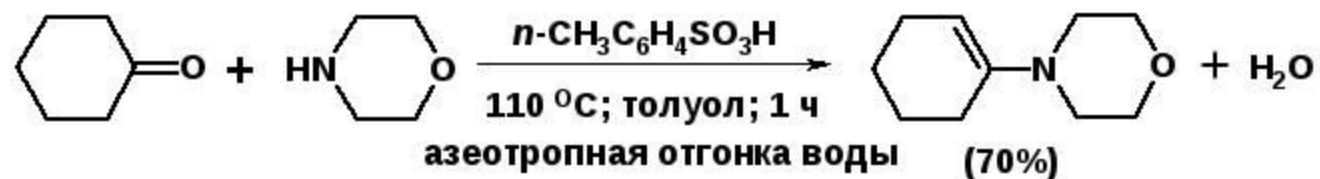
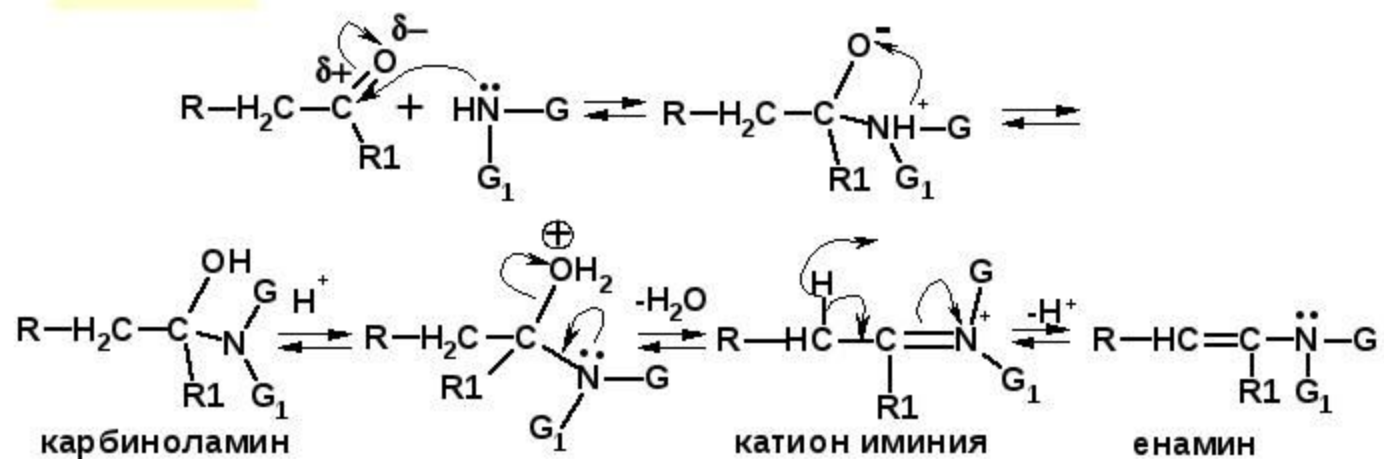
## Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



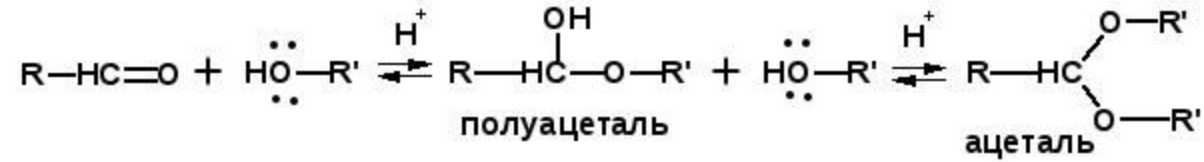
## Вторичные амины превращаются в енамины



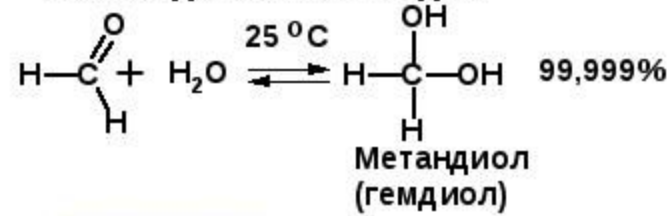
### Механизм



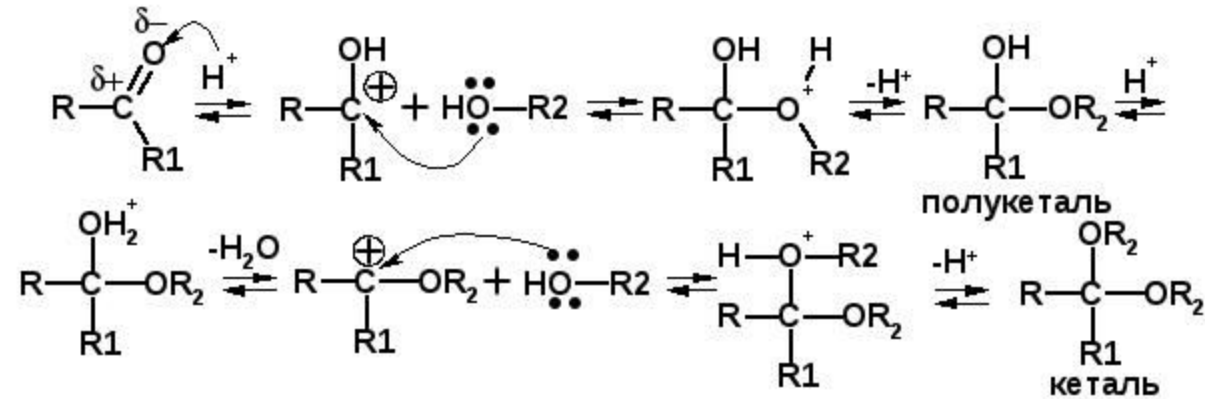
## Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

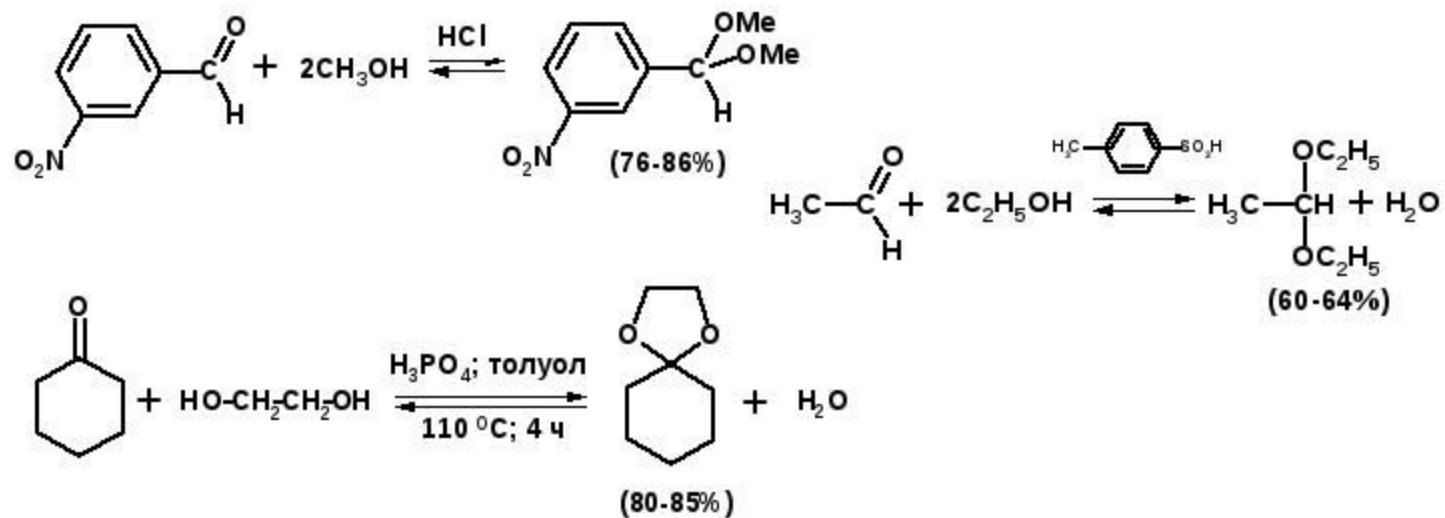


### Взаимодействие с водой

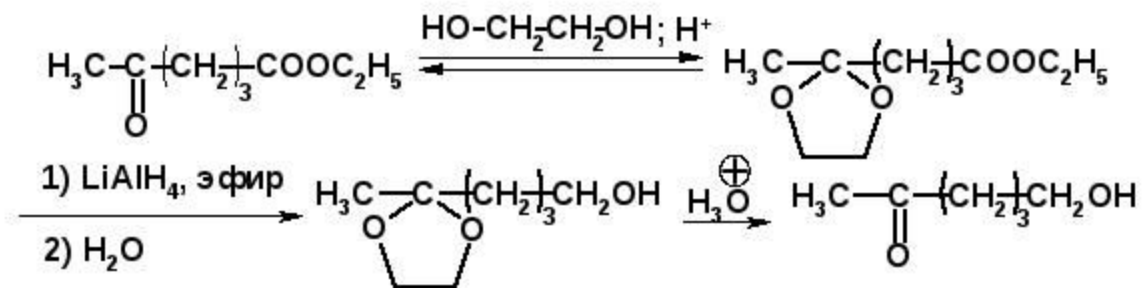


### Механизм

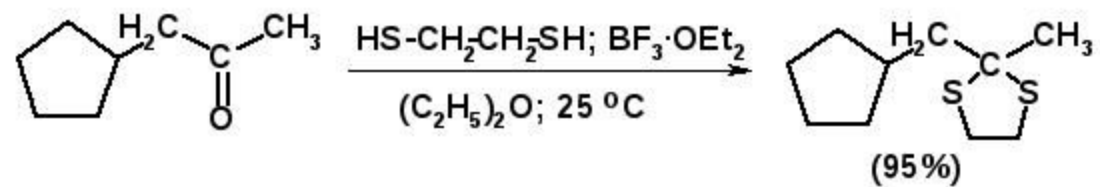




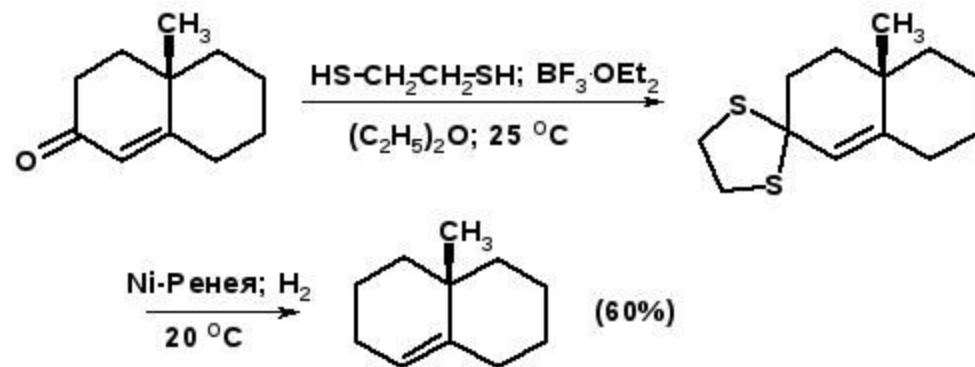
### Защита карбонильной группы



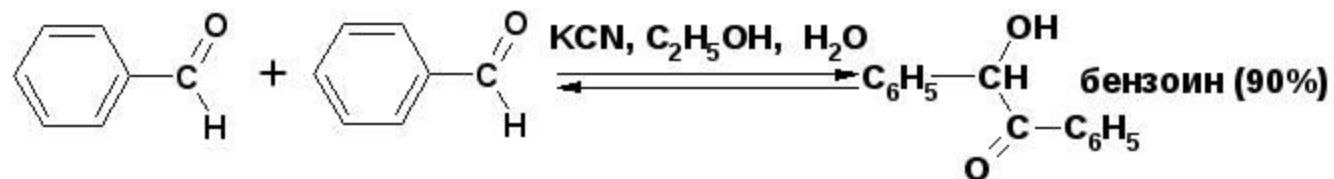
### Тиацетали и тиокетали



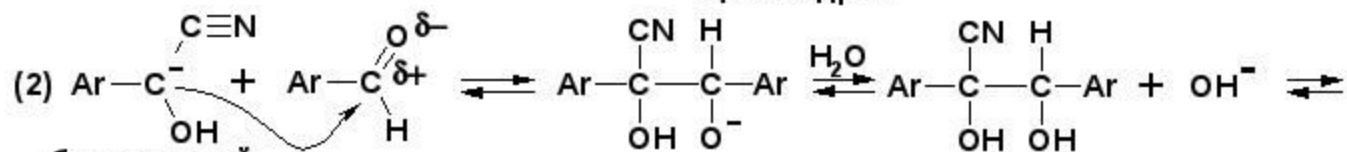
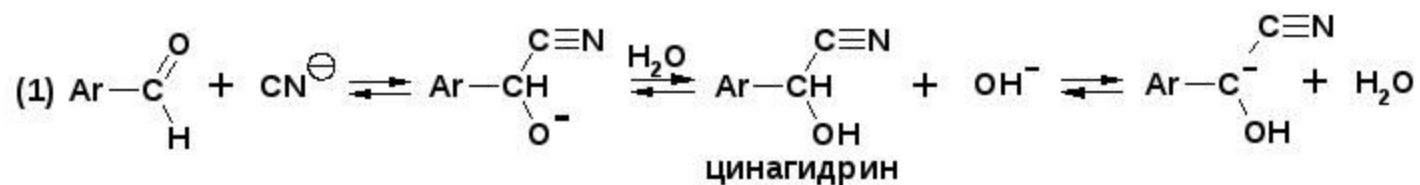
### Превращение карбонильной группы в метиленовую



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

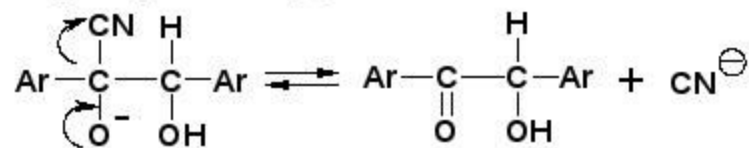


### Механизм.



бензильный карбоанион стабилизирован электроноакцепторной CN группой

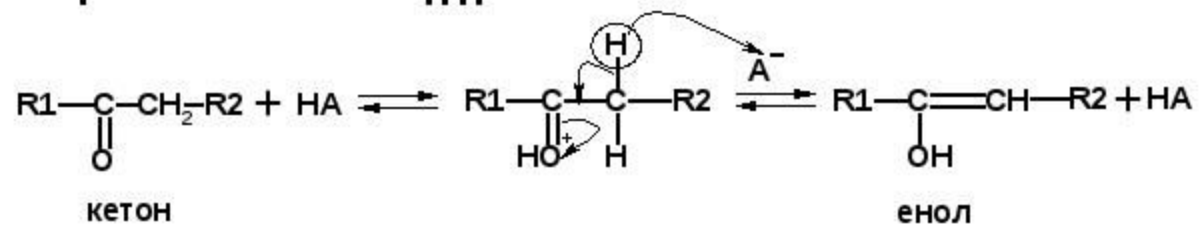
2,3-дифенил-2,3-дигидроксипропаннитрил



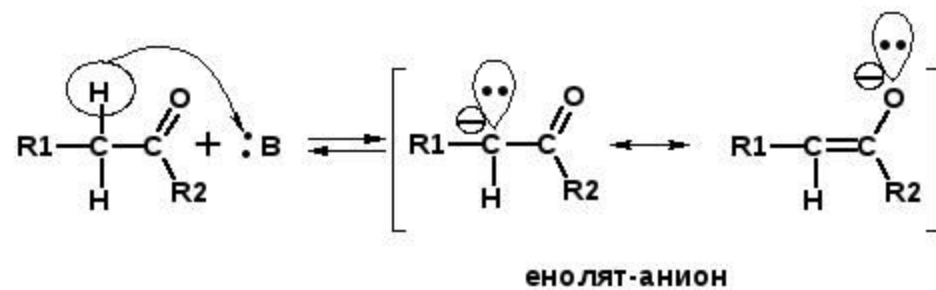


## Кето-енольная таутомерия

### Образование енола под действием кислоты



### Образование енолят-аниона под действием основания

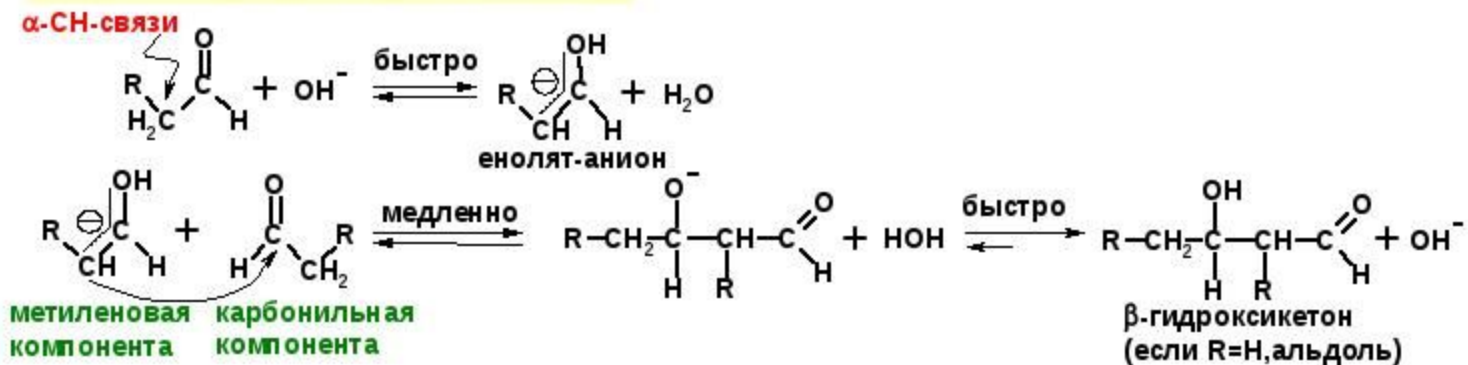


Енолят-анион намного более активен, чем енол

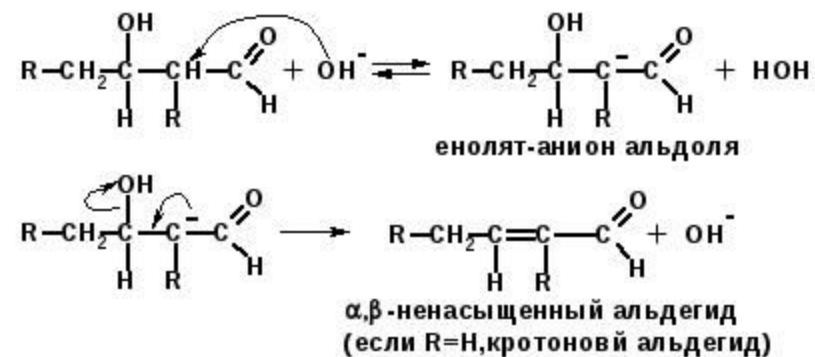
## Реакции с участием енолов и енолят-анионов

### Альдольная и кротоновая конденсация

**Альдольная конденсация.**  
**Механизм. Катализ основанием.**

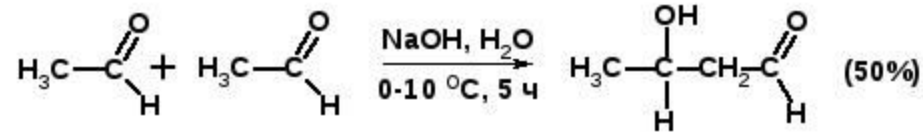


### Кротоновая конденсация

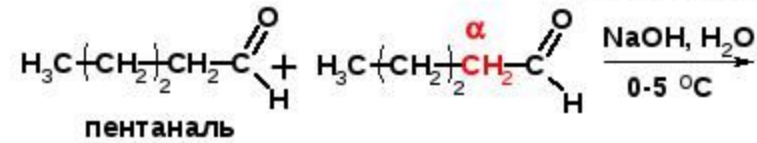


### Альдольная и кротоновая конденсации.

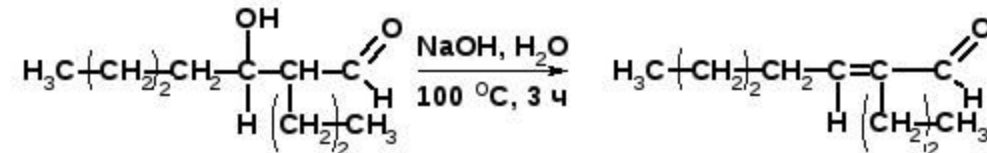
#### Примеры реакций.



3-гидроксипутаналь



пентаналь

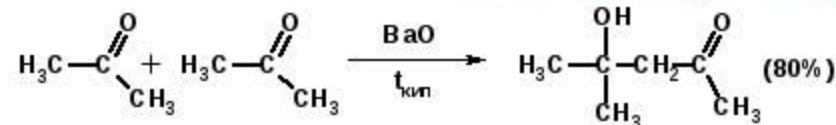


2-пропил-3-гидроксигептаналь

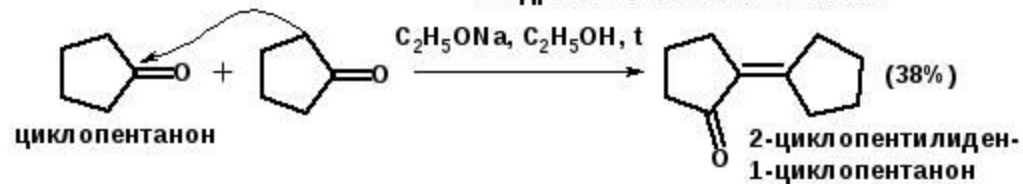
2-пропил-2-гептеналь

#### Конденсация кетонов.

Кетоны вступают в реакцию хуже, чем альдегиды.



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

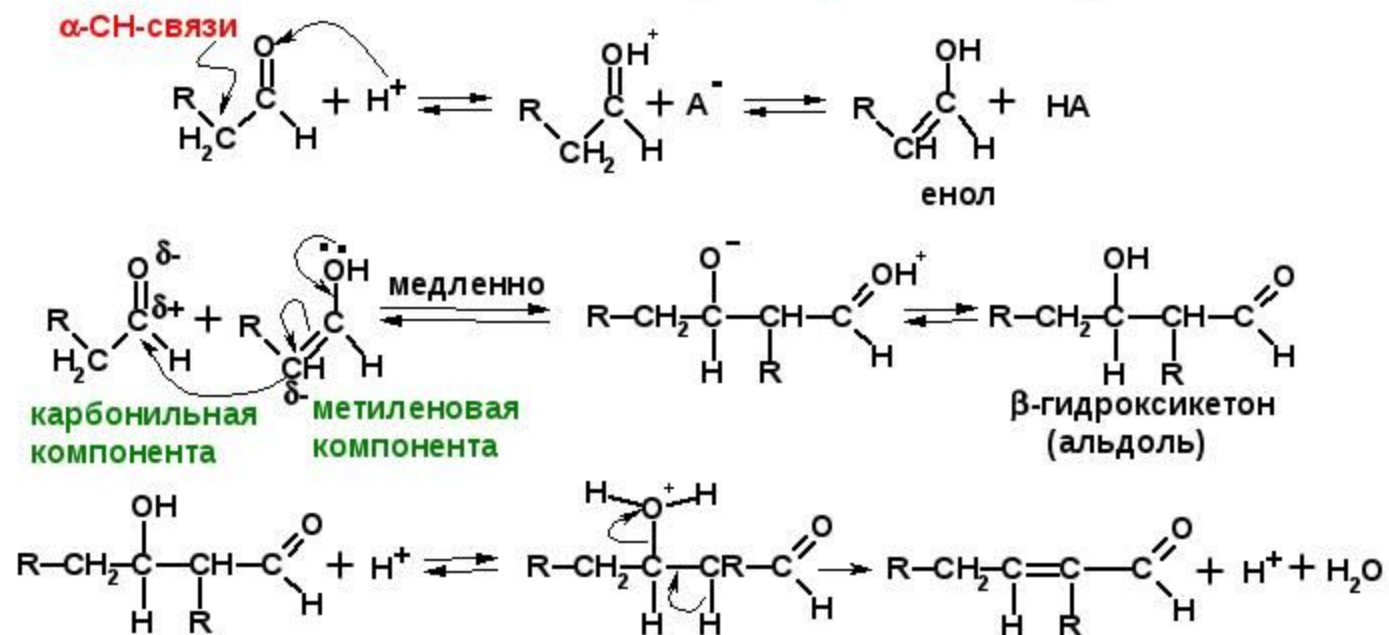


циклопентанон

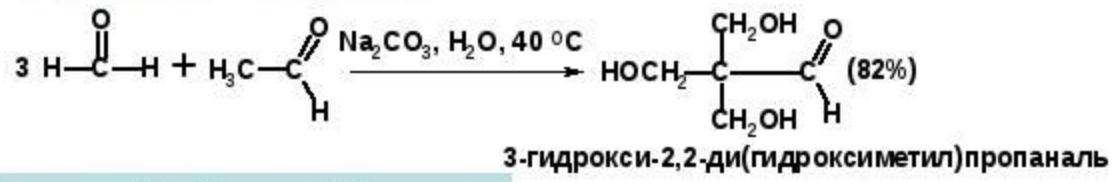
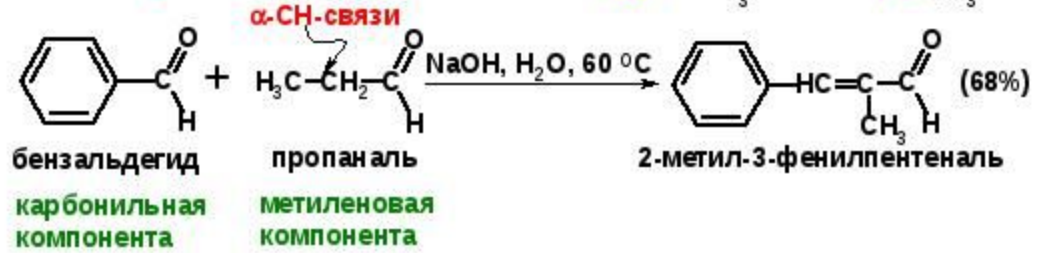
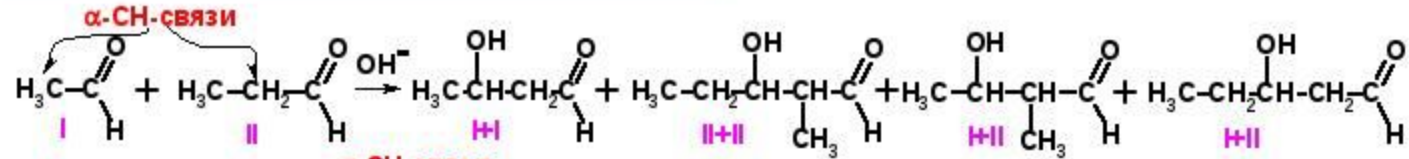
2-циклопентилиден-1-циклопентанон

Катализ кислотой.  
Альдолевая конденсация.  
Механизм.

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



## Перекрестная альдольная конденсация

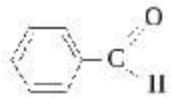
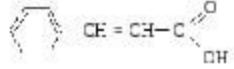
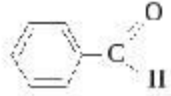
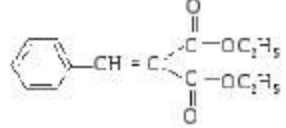
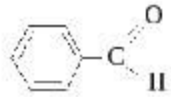
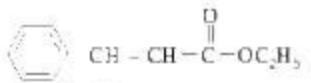
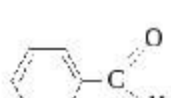
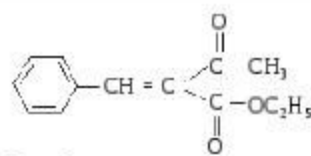
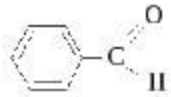



## Реакция Кляйзена - Шмидта.

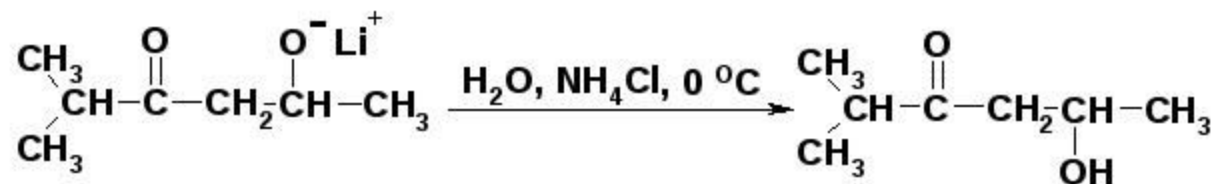
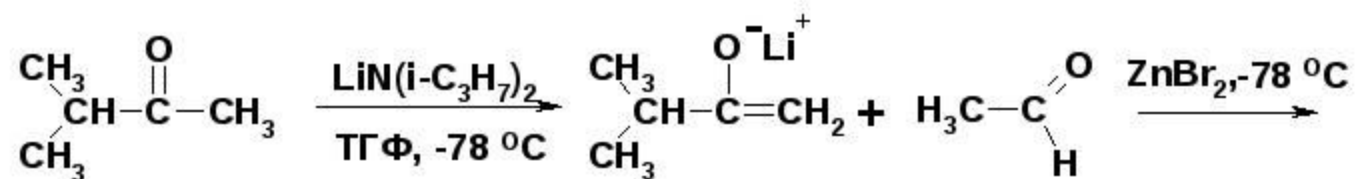


Синтез - ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром

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<br/>реакция Перкина</p>           |
|    | $\alpha \text{ CH}_2 - \begin{matrix} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ <p>Диэтилмалонный эфир</p>       |  <p>Диэтилбензилдиэтилмалонат<br/>реакция Кневелле</p> |
|    | $\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$ <p>Уксусноэтиловый эфир</p>  |  <p>Этилбензилдиэтилмалонат</p>                        |
|    | $\alpha \text{ CH}_2 - \begin{matrix} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ <p>Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты</p> |  <p>Этилбензилдиэтилмалонат</p>                        |
|  | $\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\ominus}{\text{O}} - \text{N} - \overset{\oplus}{\text{O}}$ <p>Нитрометан</p>   |  <p>1-Нитро-2-фенилэтан</p>                          |

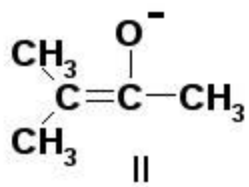
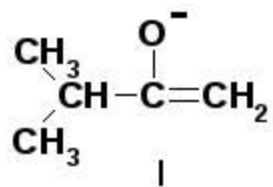
### Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



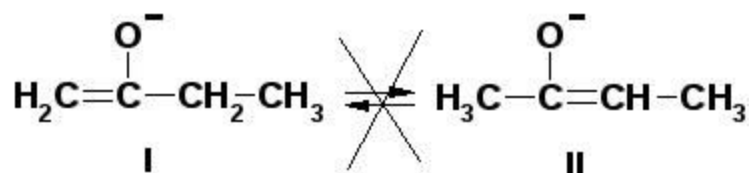
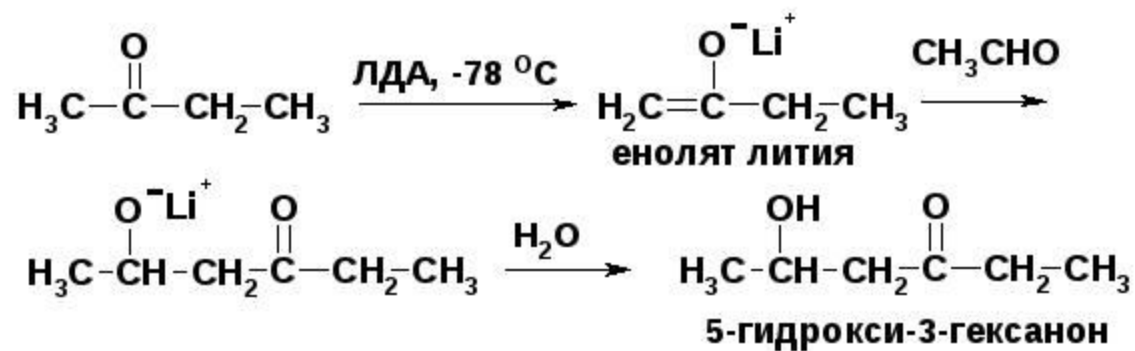
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

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

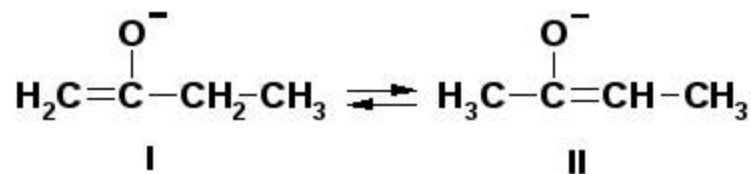
$\text{p}K_a(\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2) = 40$ ,  $\text{p}K_a(\text{альдегида}) = 17-18$ ,  $\text{p}K_a(\text{кетона}) = 19-20$



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.

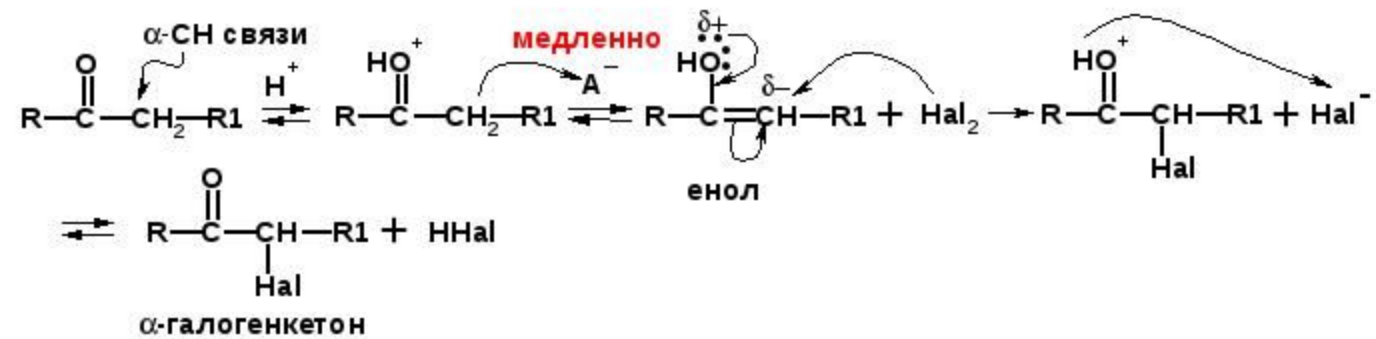


В условиях термодического контроля два изомерных енолята находятся в равновесии, положение которого определяется их устойчивостью. В продуктах реакции будет преобладать более стабильная молекула, образующаяся из енолята II.



## Галогенирование

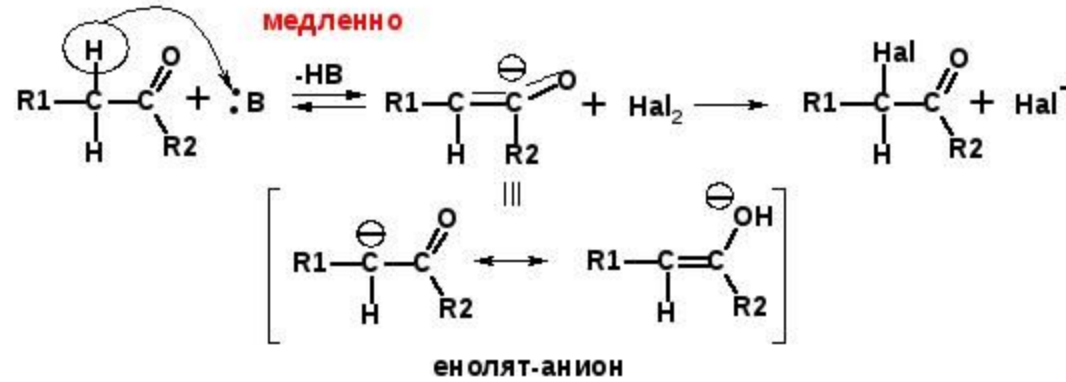
### Катализ кислотой



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



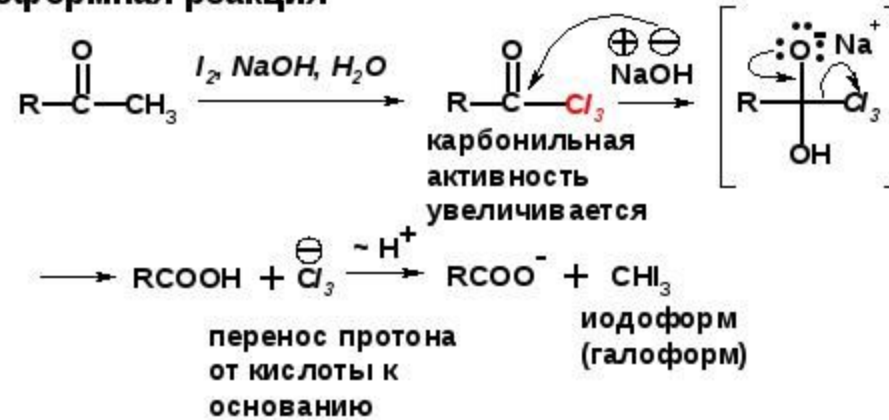
### Катализ основанием



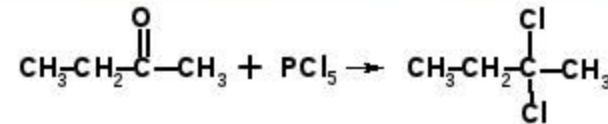
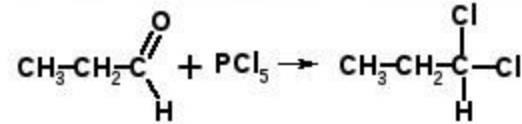
В щелочной среде возможно введение в α-

трех атомов галогена

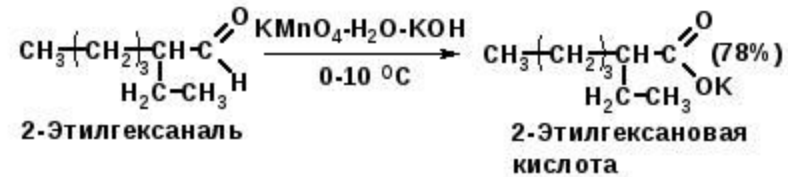
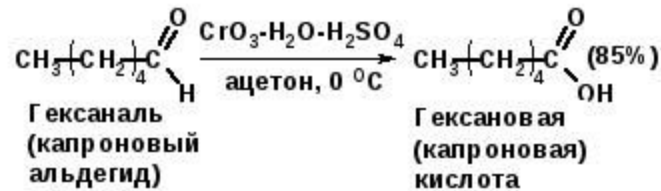
### Галоформная реакция



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

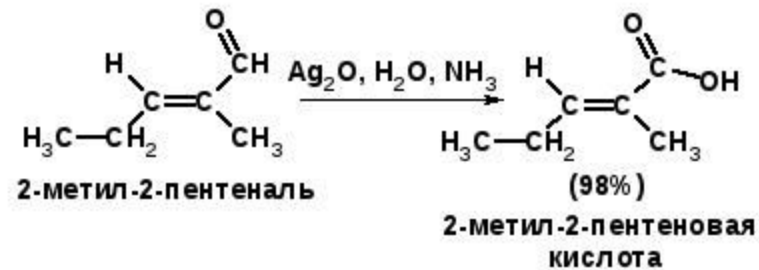


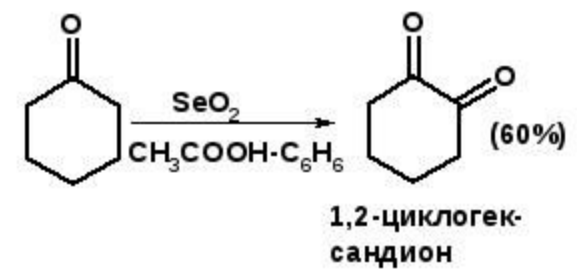
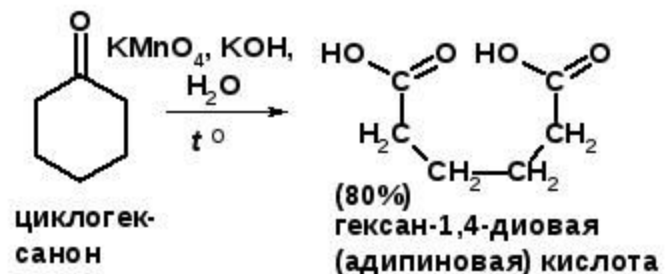
**Окисление альдегидов и кетонов**



**Реакция «серебряного зеркала».**

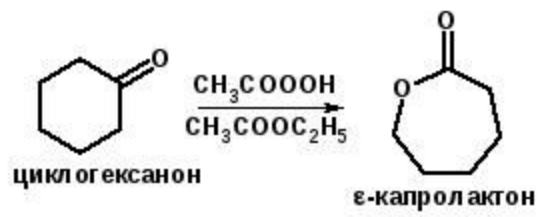
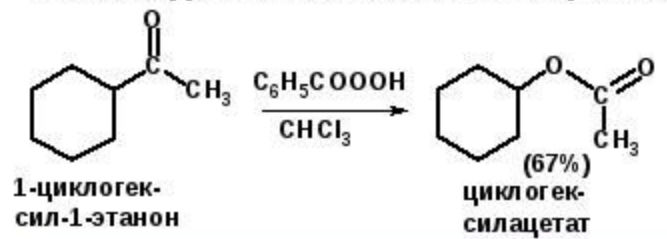
**Окисление в присутствии других функциональных групп:  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и др.**



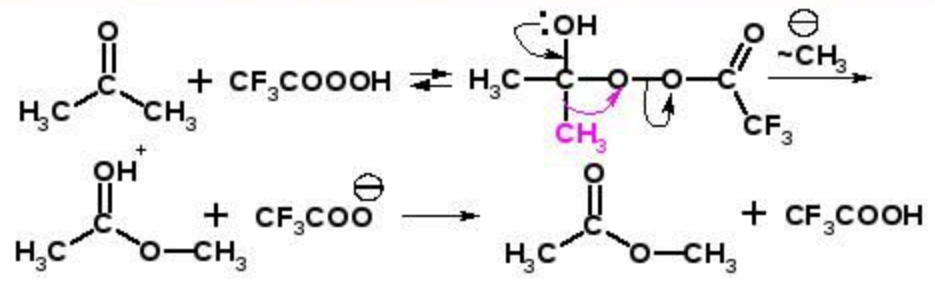


### Реакция Байера-Виллигера

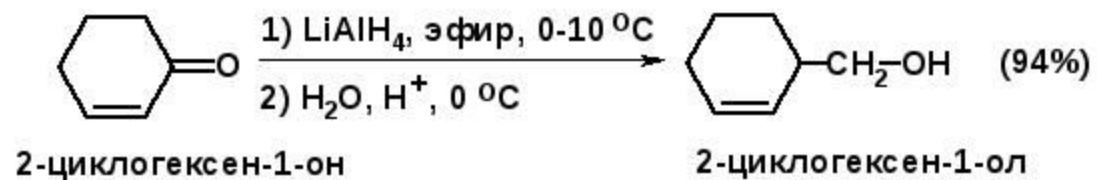
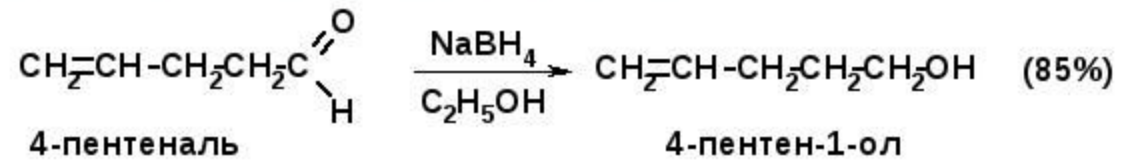
Взаимодействие кетонов с перкислотами



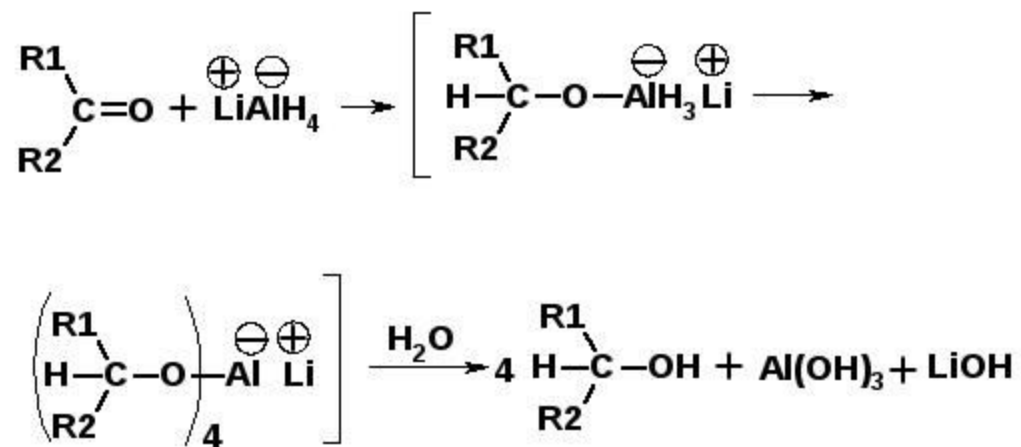
### Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



### Восстановление альдегидов и кетонов

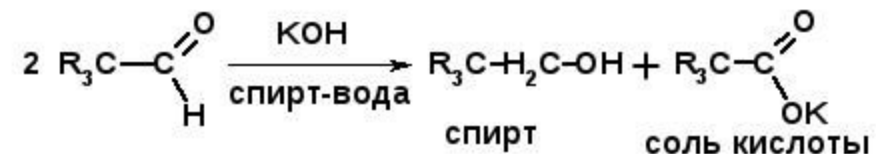
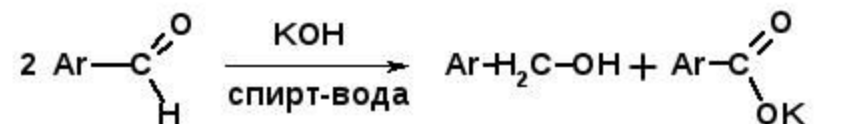


### Механизм восстановления $\text{LiAlH}_4$

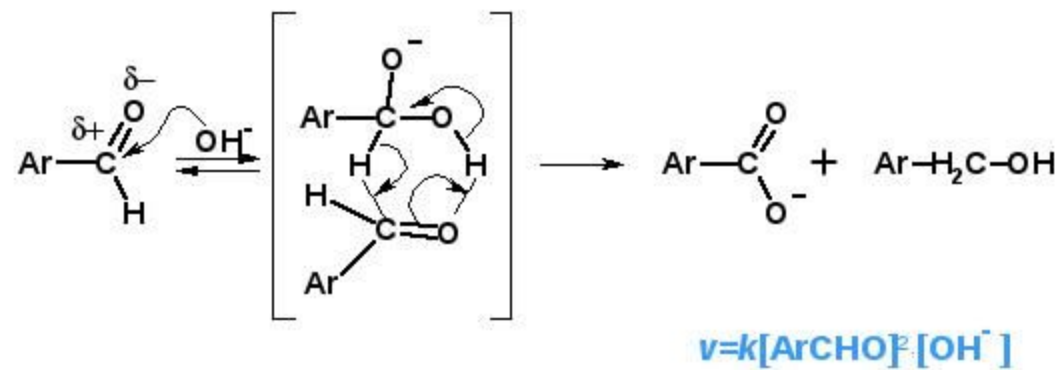


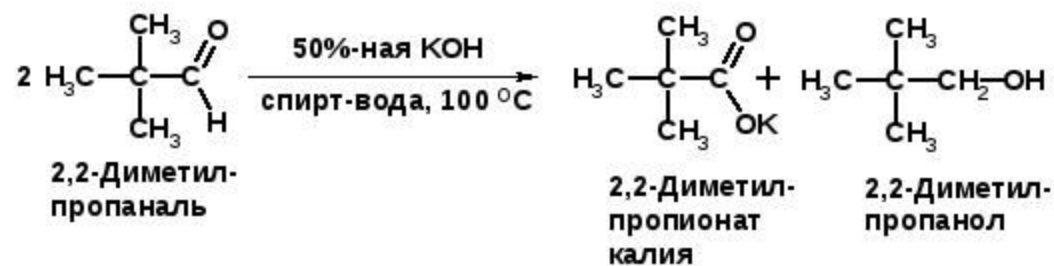
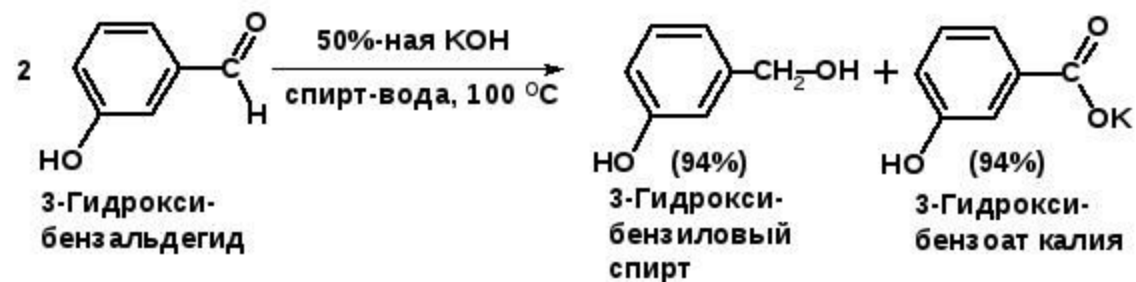
### Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

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



### Механизм

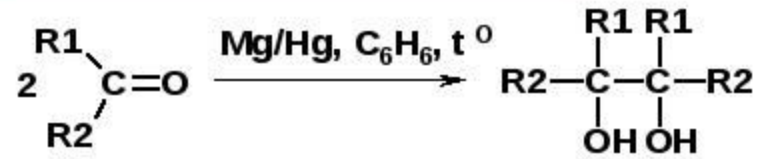




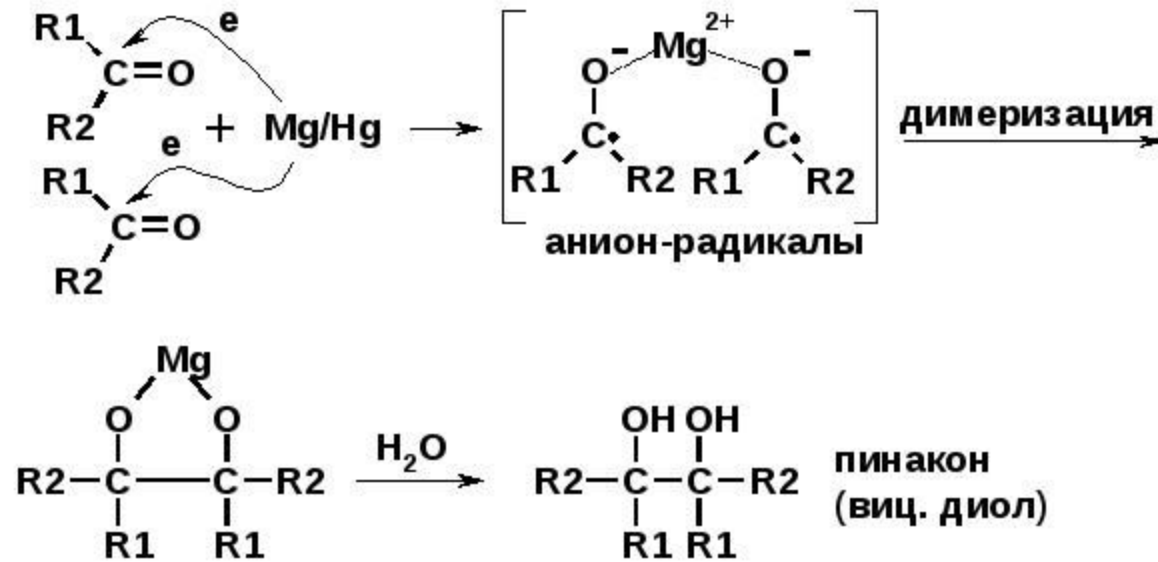
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



### Восстановление до пинаконов



### Механизм



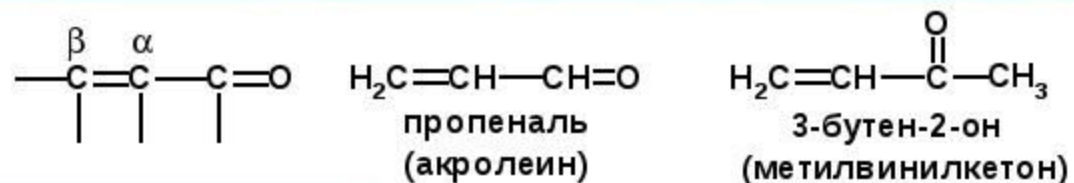


## Непредельные альдегиды и кетоны

### Непредельные не сопряженные альдегиды и кетоны



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

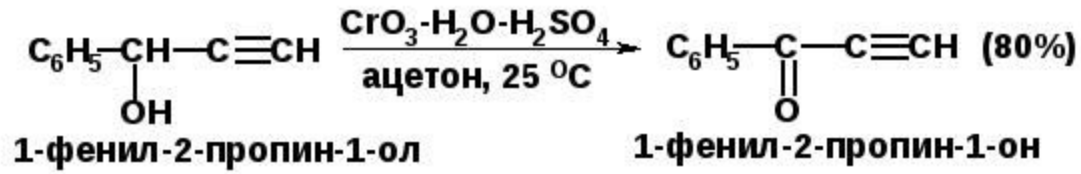
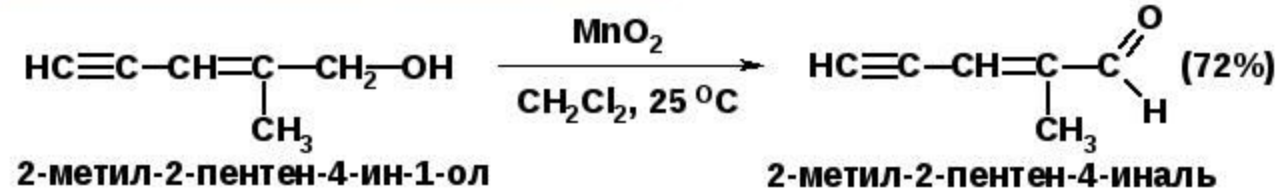


### Способы получения

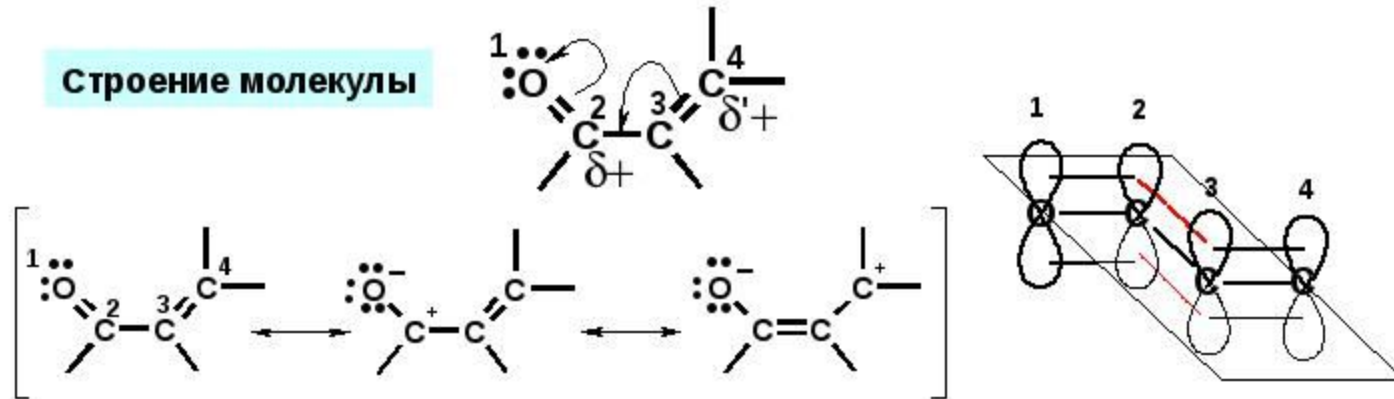
#### Кротоновая конденсация

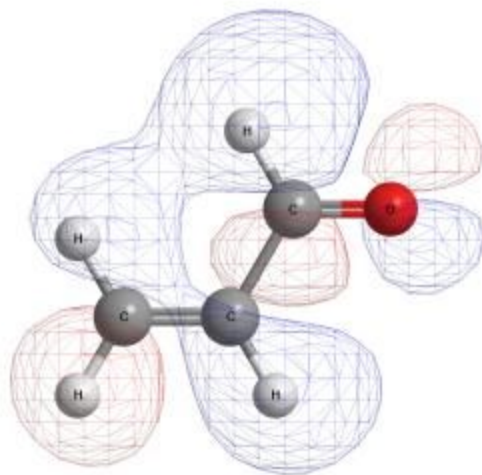


### Окисление ненасыщенных спиртов



### Строение молекулы

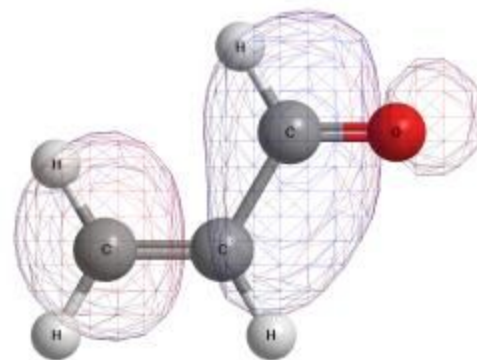




**ВЗМО**

Следствие сопряжения:

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



**НСМО**

## Химические свойства

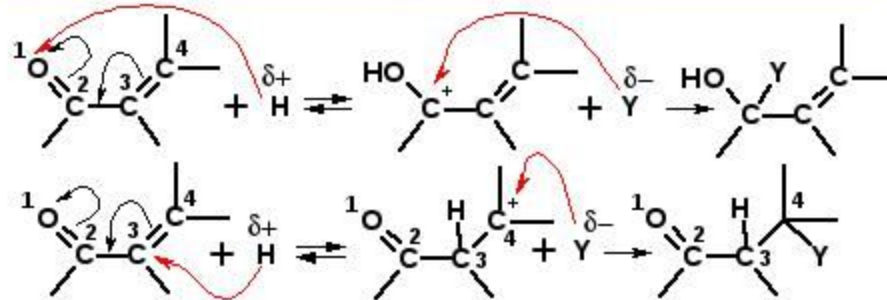
### Сопряженное присоединение

Присоединение по C=C связи

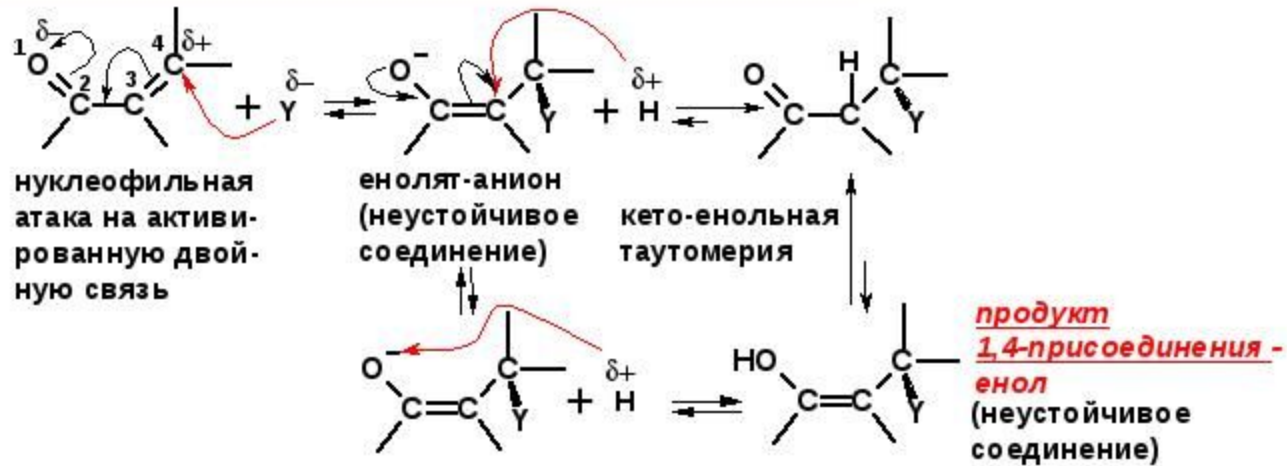
Присоединение по C=O связи

Сопряженное присоединение

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

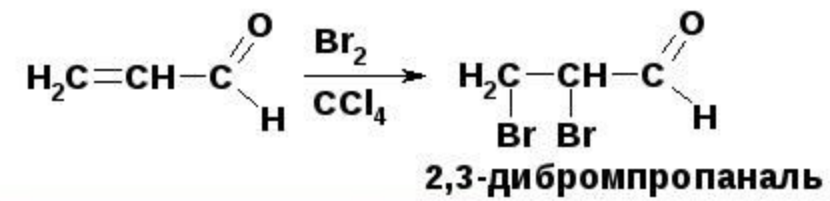


#### 1,4-Присоединение к $\alpha,\beta$ -ненасыщенным енонам

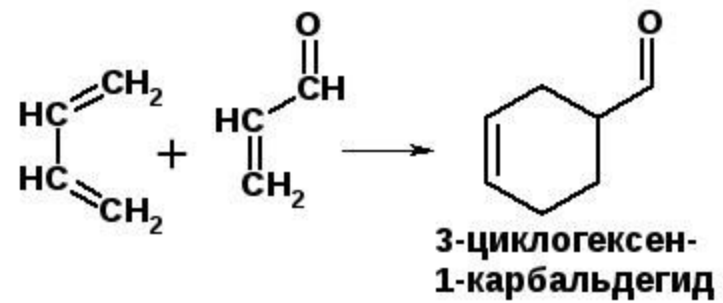


## 1,2-Присоединение по С=C связи

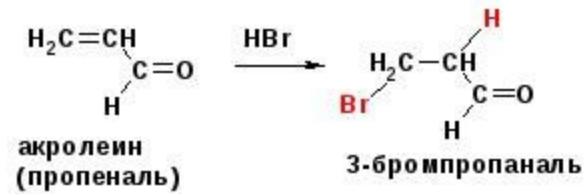
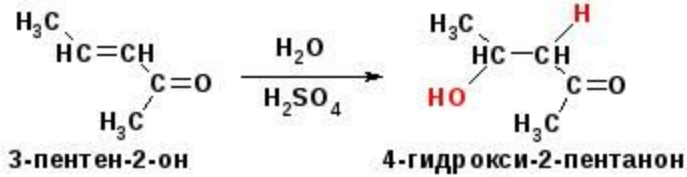
### Галогенирование



### Реакция Дильса-Альдера

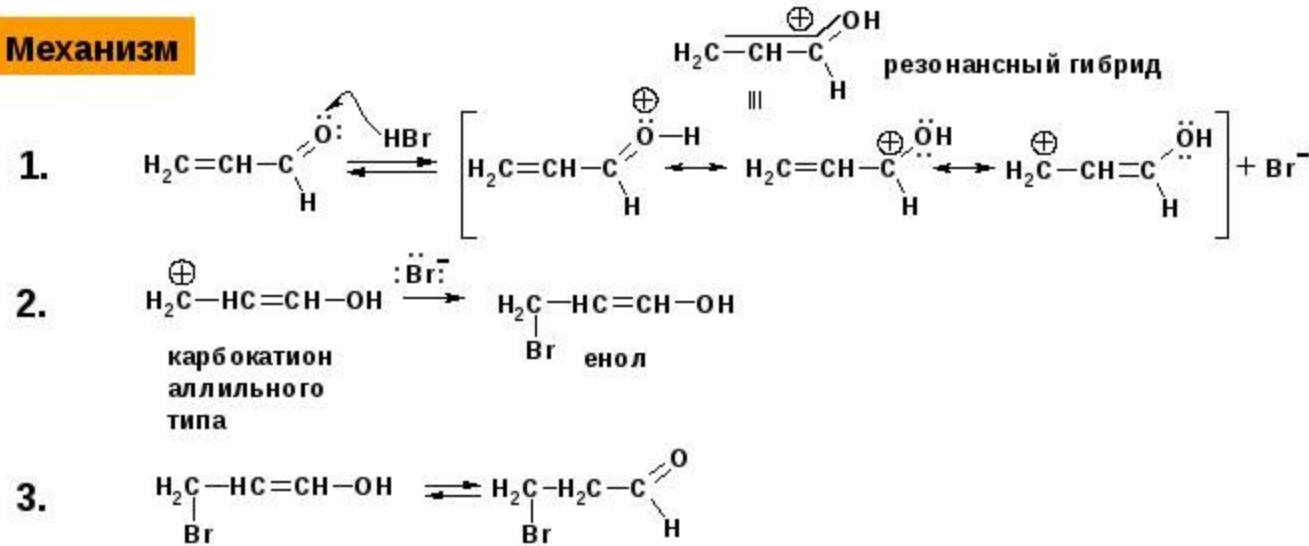


## 1,4-Присоединение электрофильных реагентов



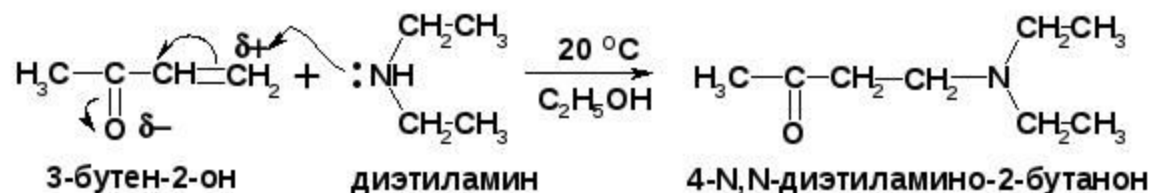
**HCl, HBr, H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/H<sup>+</sup> присоединяются «против» правила Марковникова**

### Механизм



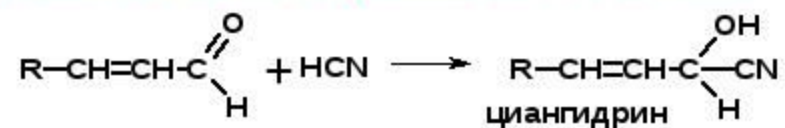
## 1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

### Присоединение аминов

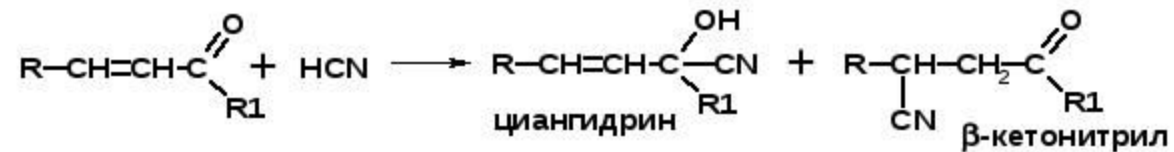


### Присоединение HCN

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

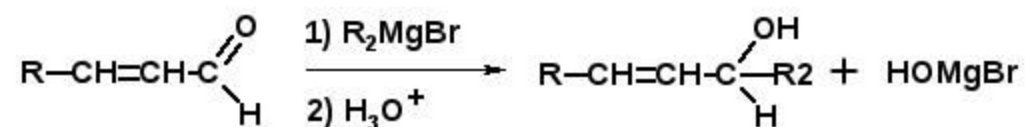


Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)

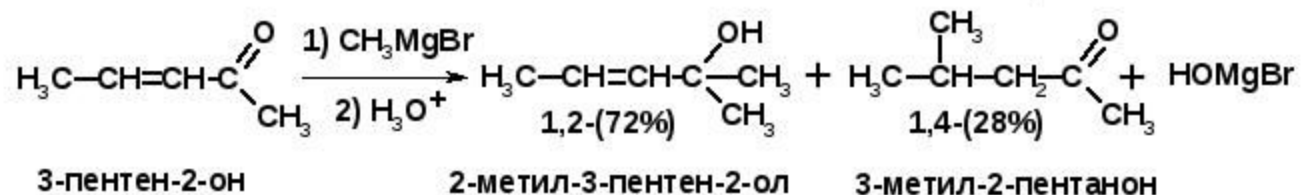
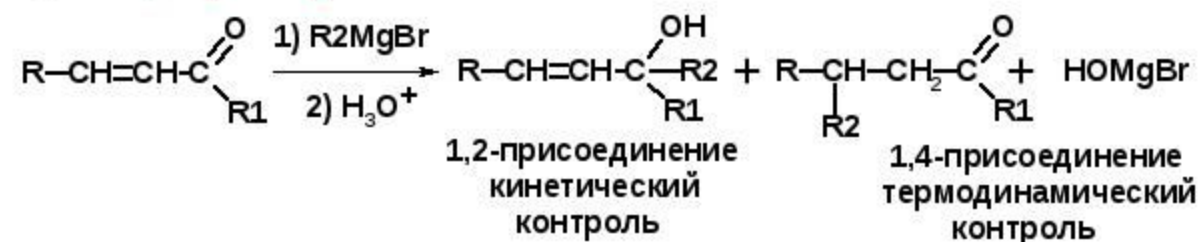


## Присоединение реактивов Гриньяра

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

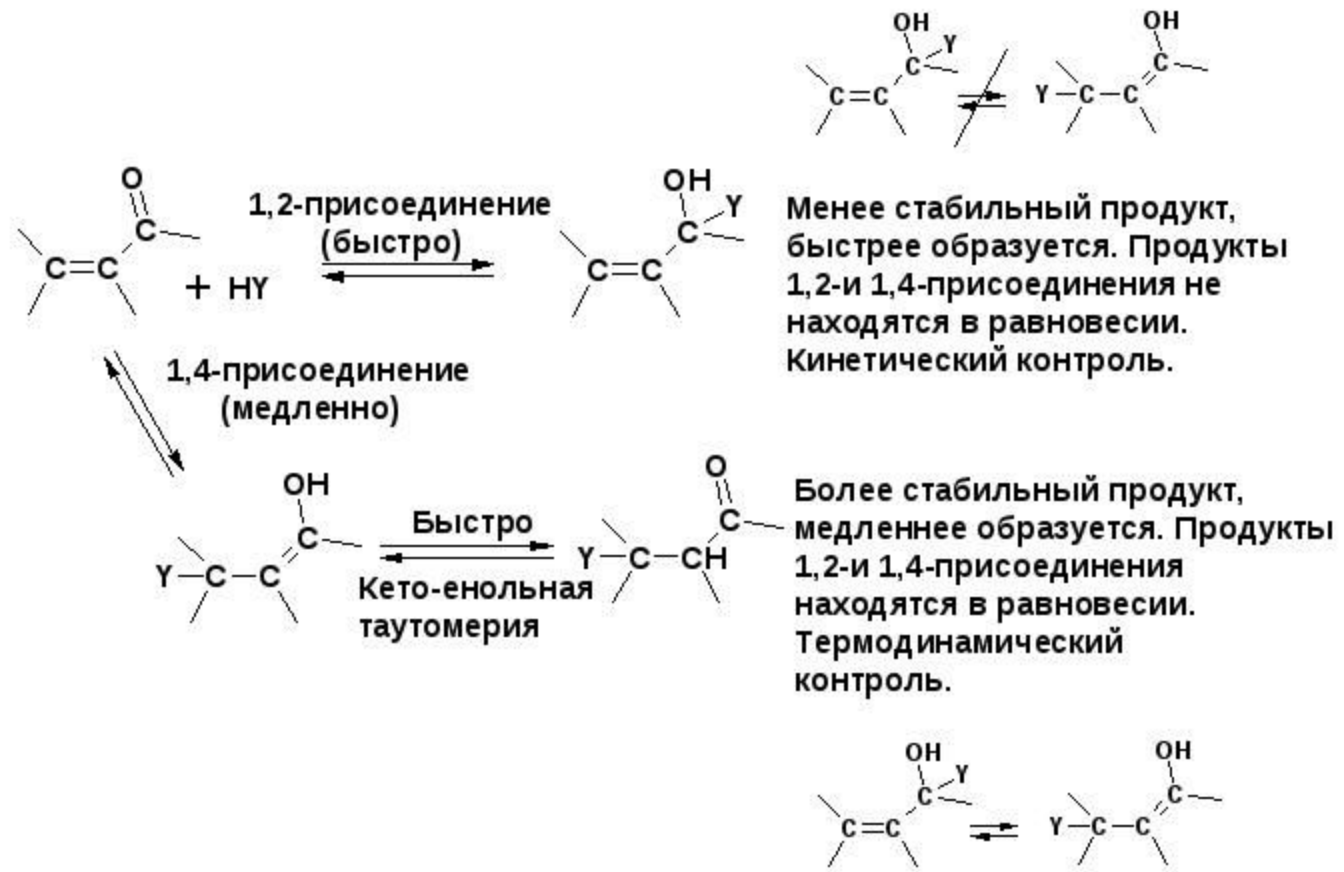


Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения



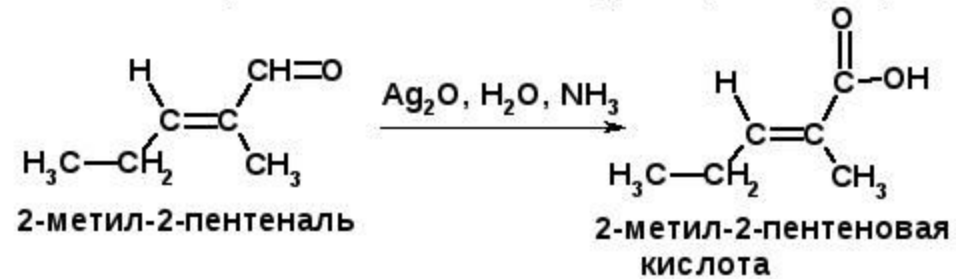


## Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



## Окисление

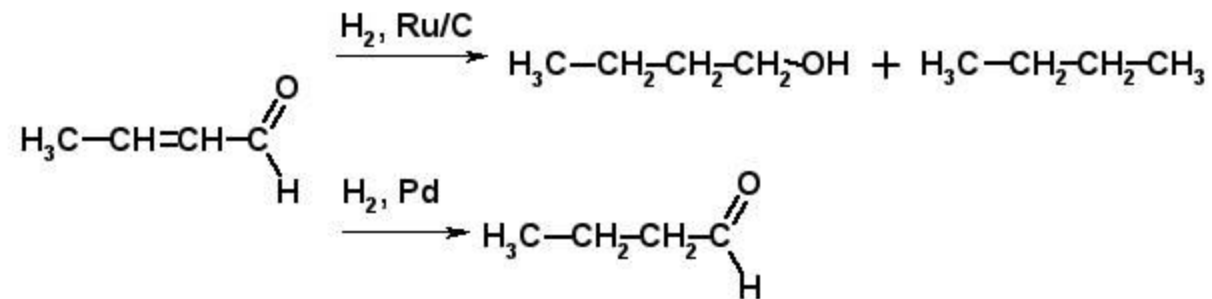
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



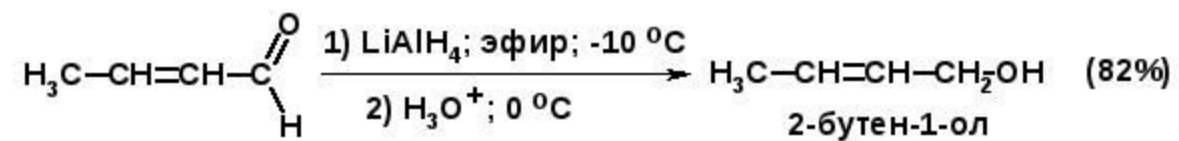
**В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.**

## Восстановление

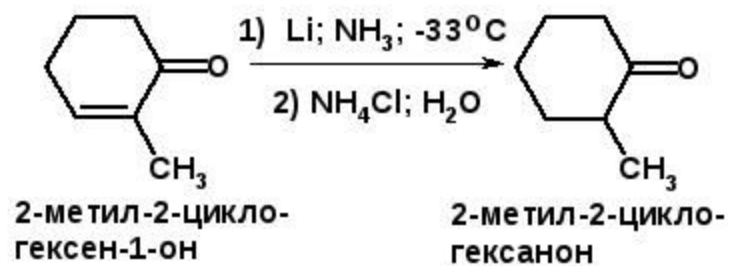
Каталитическое восстановление



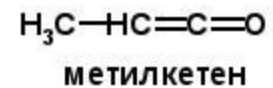
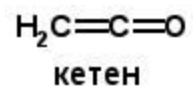
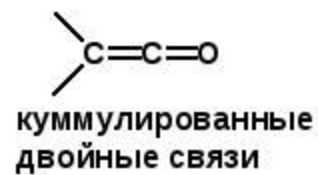
**Селективное восстановление C=O группы.  
Восстановители LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>**



**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.**

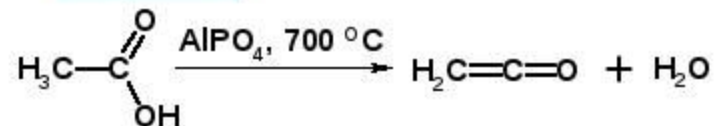


## Кетены

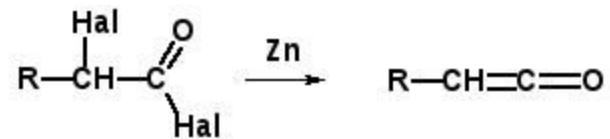
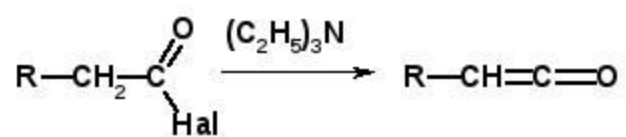


## Способы получения

### Пиролиз

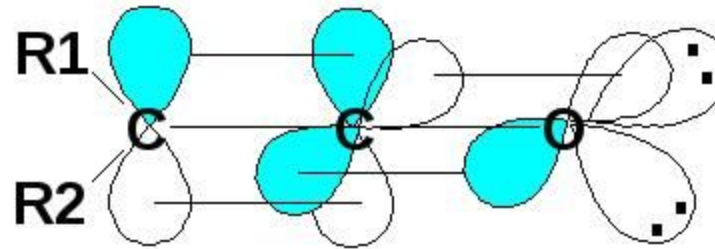
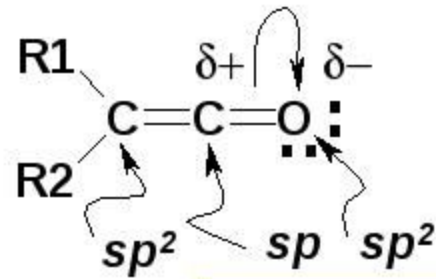


## Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



## Физические свойства и строение молекулы

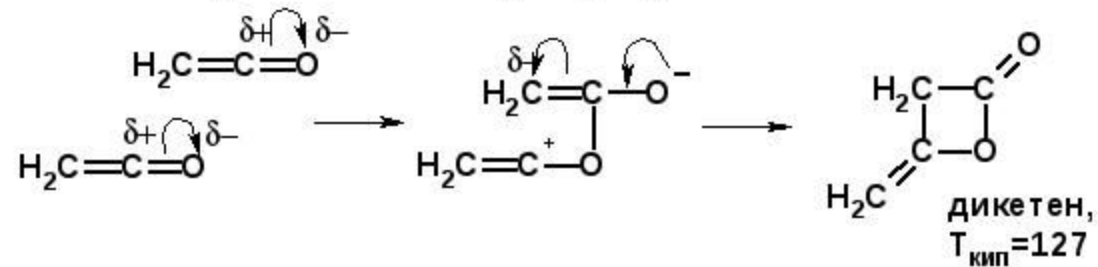
Кетен - газ,  $T_{\text{кип}} = -41\text{ }^{\circ}\text{C}$



## Химические свойства

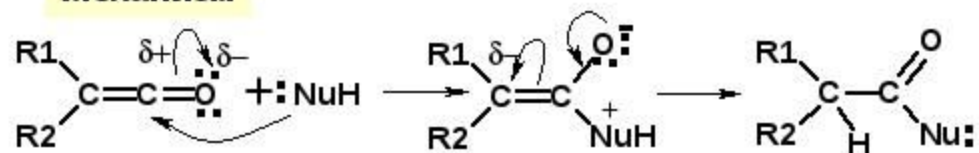
### Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

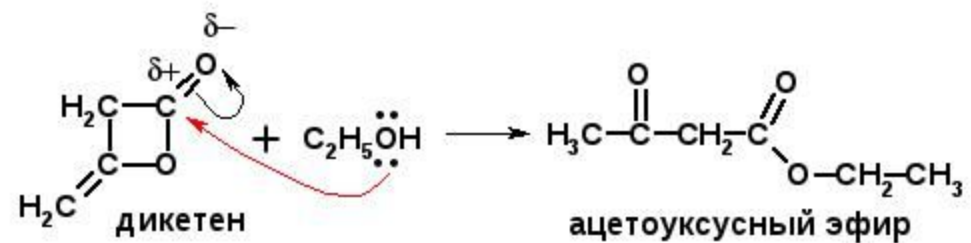
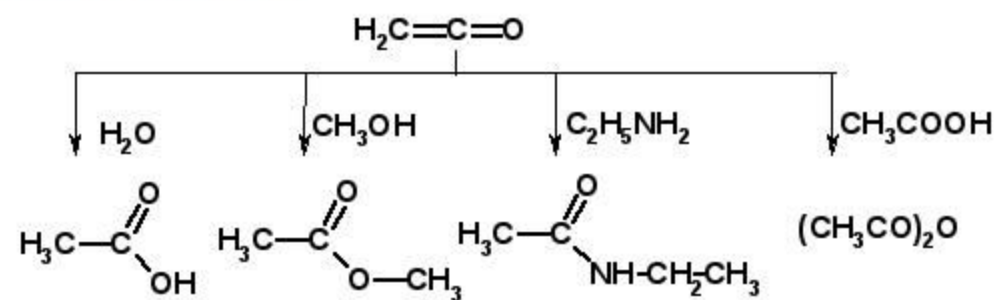


## Реакции с нуклеофилами

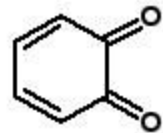
### Механизм



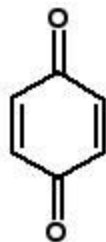
### Примеры реакций



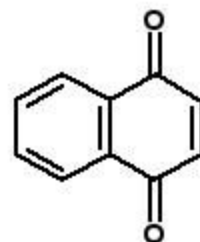
## Хиноны



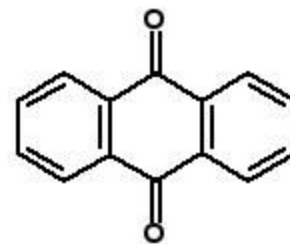
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



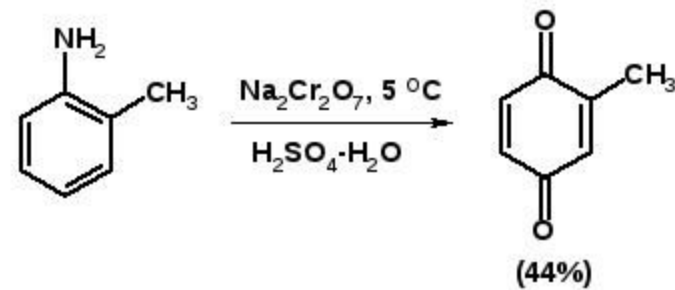
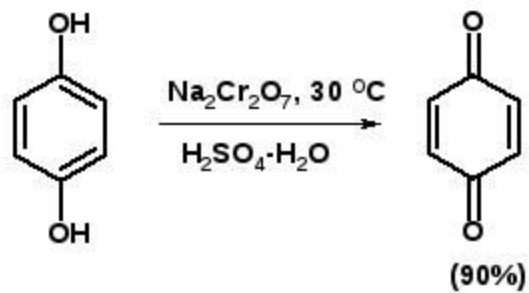
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

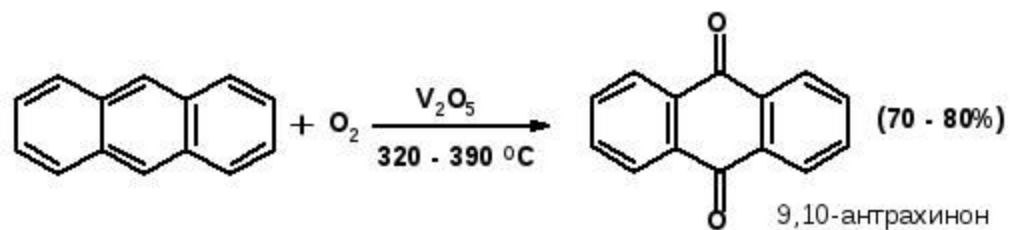
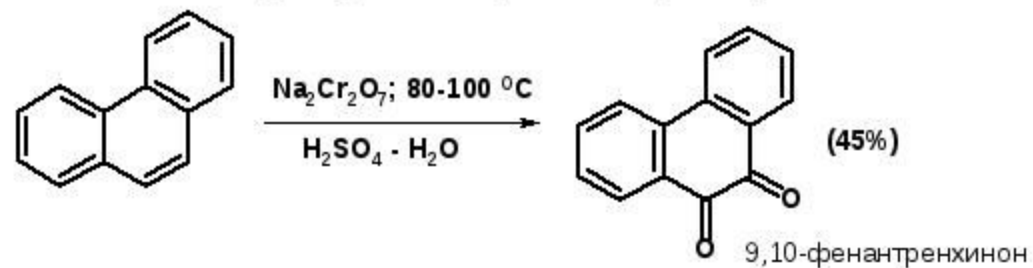
### Способы получения

### Реакция окисления фенолов и аминов

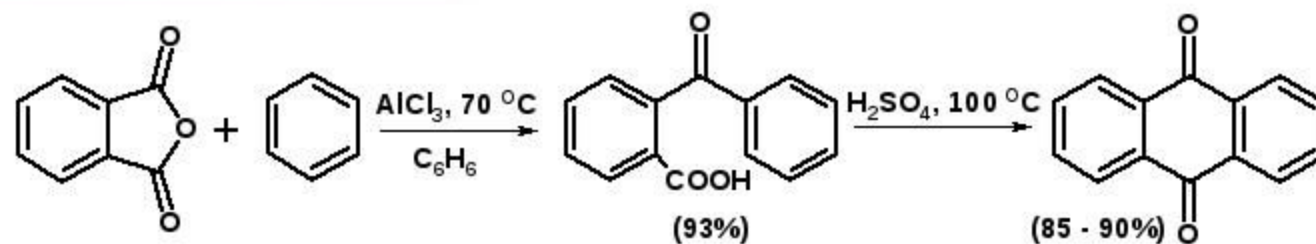


## Окисление полициклических ароматических углеводородов

Промышленный метод получения антрахинона и фенантренина

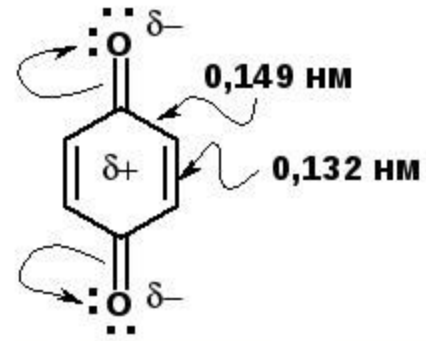


## Ацилирование бензола





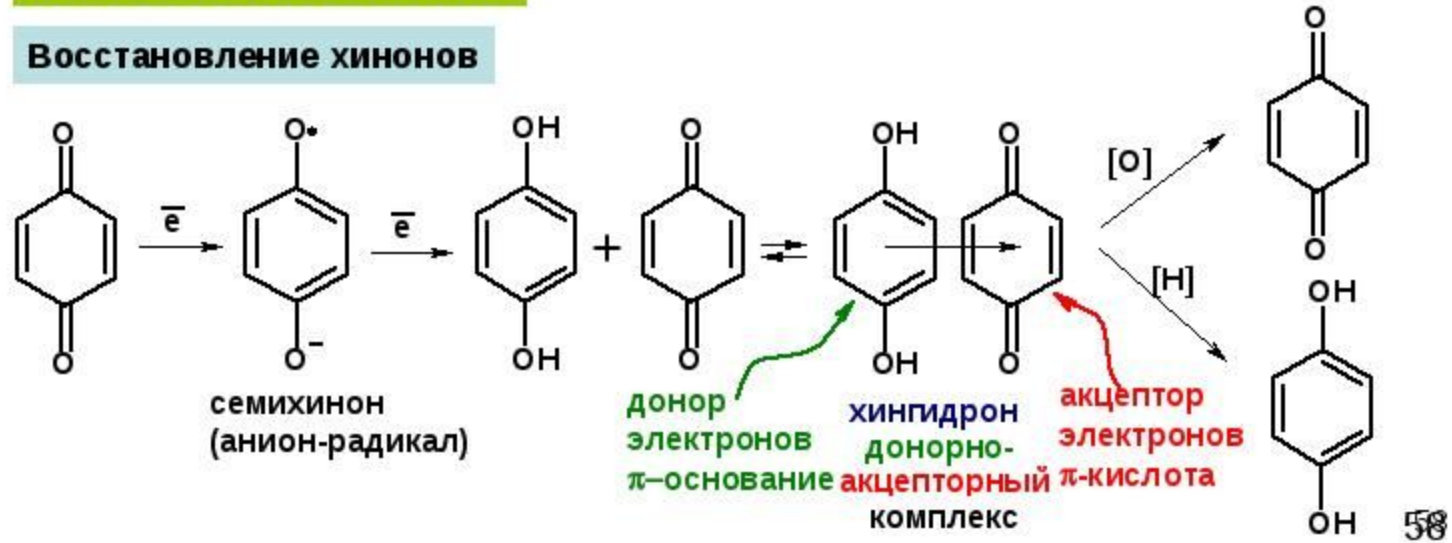
## Строение молекулы



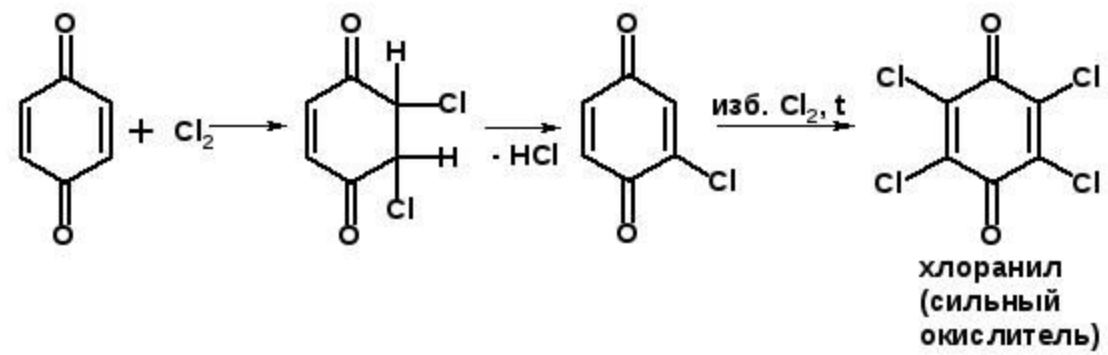
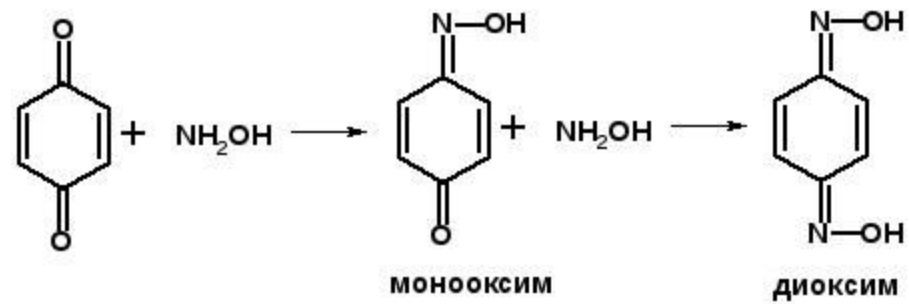
Хиноны – α,β-непредельные кетоны

## Химические свойства

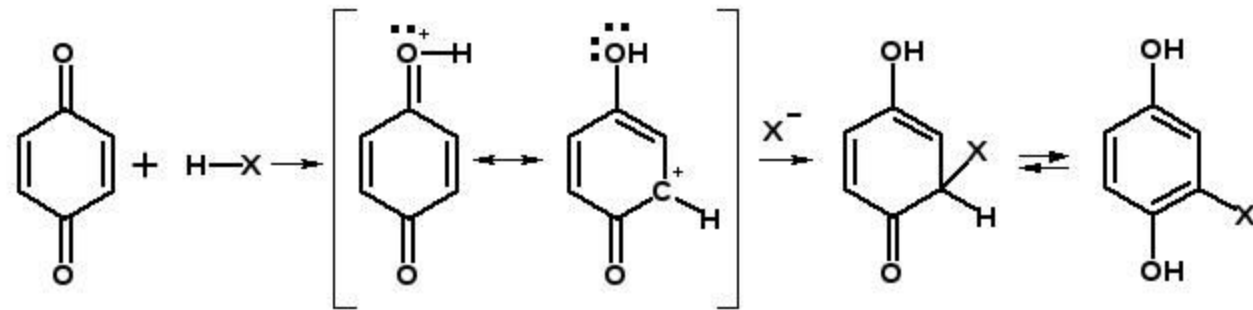
### Восстановление хинонов



## 1,2-Присоединение

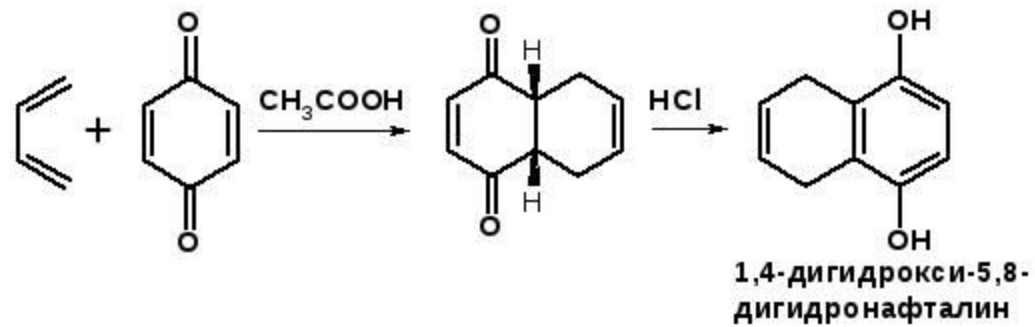


### 1,4-Присоединение

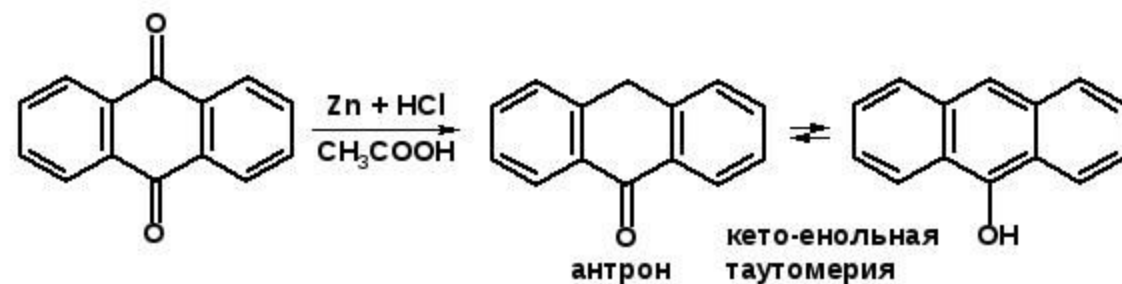


X = Cl, Br, CH<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH

### Реакция Дильса-Альдера



### Восстановление антрахинона



### Электрофильное замещение

