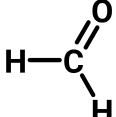
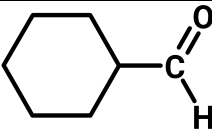
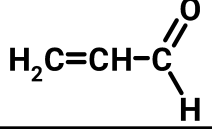
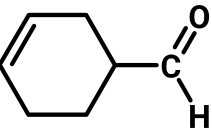
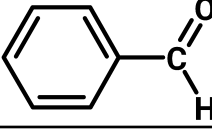
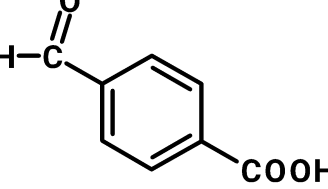
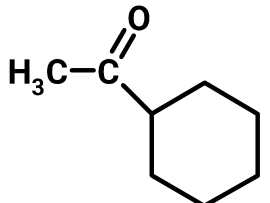
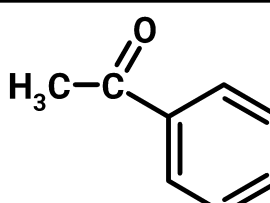


# Карбонильные соединения

## 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

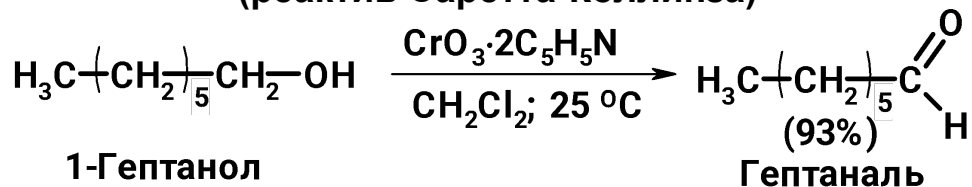
		IUPAC	Тривиальные названия
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Симметричный, предельный	Пропанон	Ацетон
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Несимметричный, непредельный	3-Бутен-2-он	Метилвинилкетон
	Несимметричный, предельный	1-Циклогексил-1-этанон	Метилциклогексилкетон
	Несимметричный, ароматический	Ацетофенон 1-Фенилэтанон	Метилфенилкетон
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Старшая группа - карбоксильная	3-Оксобутановая кислота	

# Способы получения

## Окисление спиртов

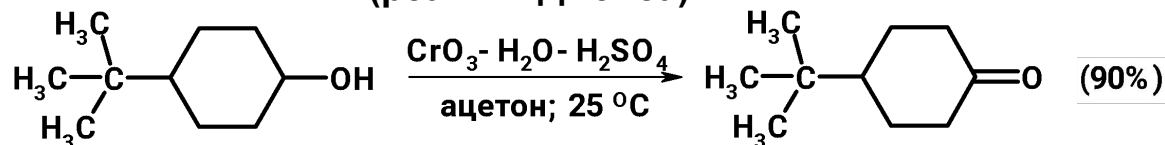
### Первичные спирты - альдегиды

(реактив Саретта-Коллинза)



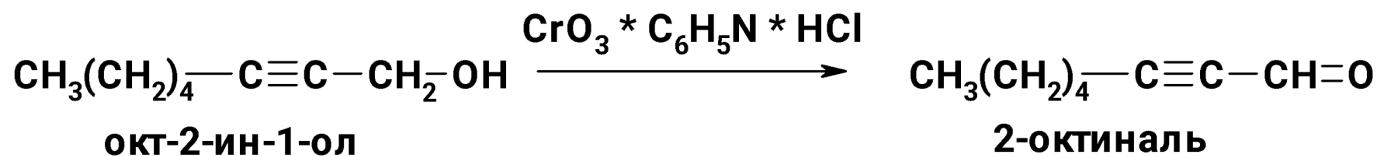
### Вторичные спирты - кетоны

(реактив Джонса)



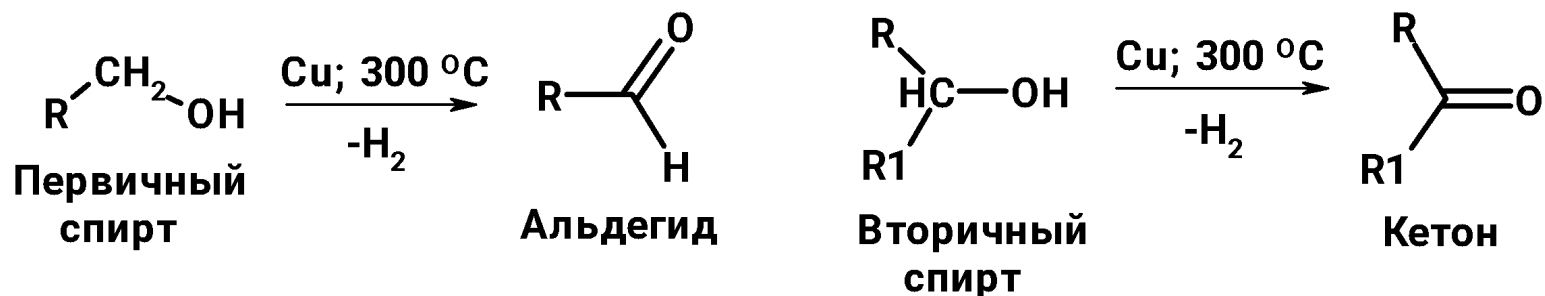
### Непредельные первичные спирты – непредельные альдегиды

(реактив Саретта)



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

## Дегидрирование спиртов.

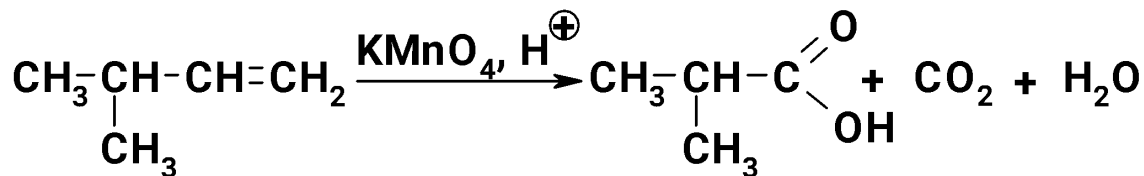
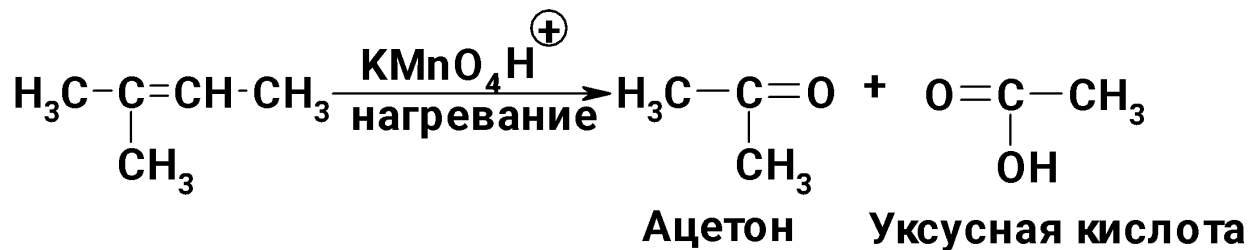


## Окисление алкенов

Дизамещенный алкен → два альдегида → две кислоты

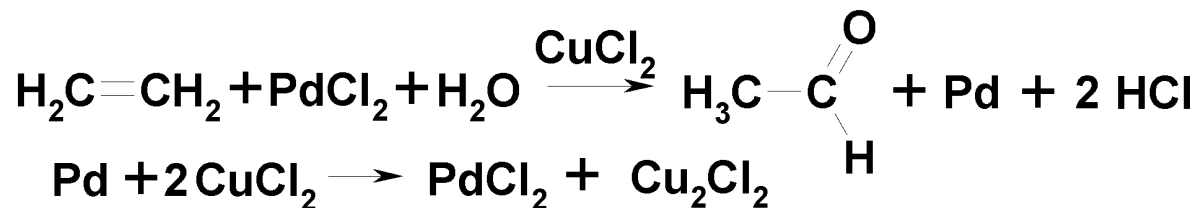
Тризамещенный алкен → альдегид и кетон → кислота и кетон

Тетразамещенный алкен → два кетона



изомасляная кислота

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

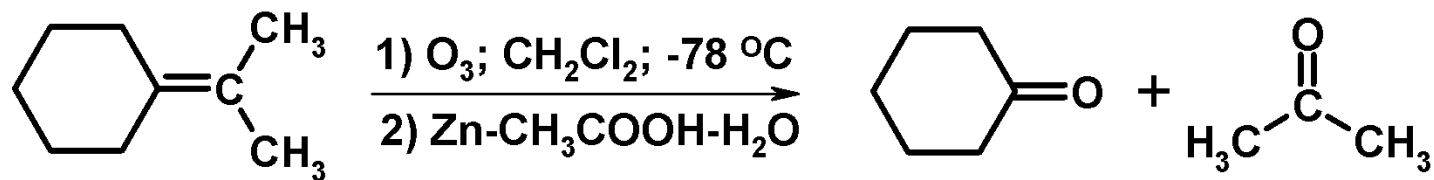
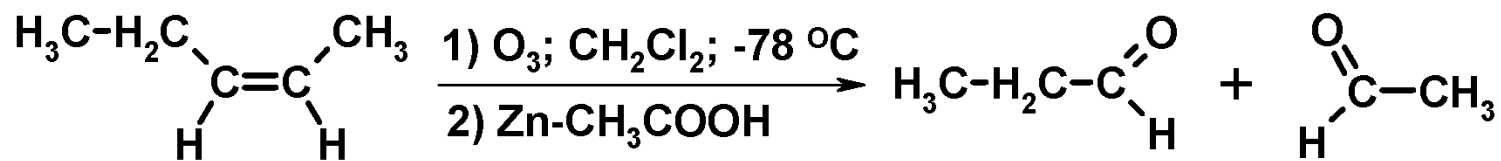


### Озонолиз алкенов

Дизамещенный алкен – два альдегида

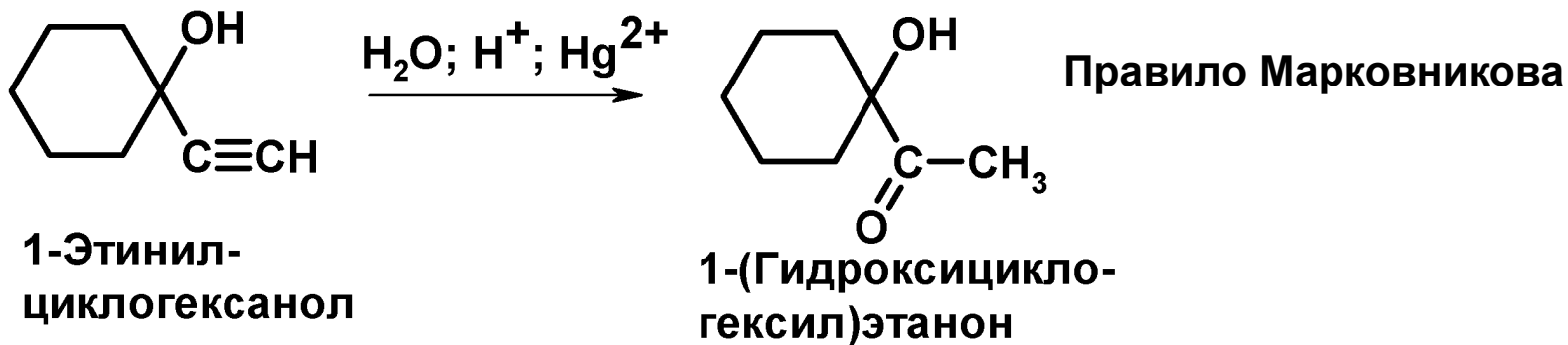
Тризамещенный алкен – альдегид и кетон

Тетразамещенный алкен – два кетона



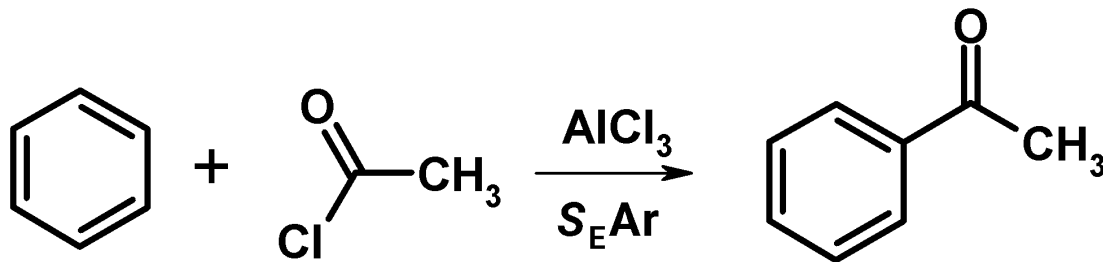
Изопропилиден-  
циклогексан

## Гидратация алкинов. Реакция Кучерова.



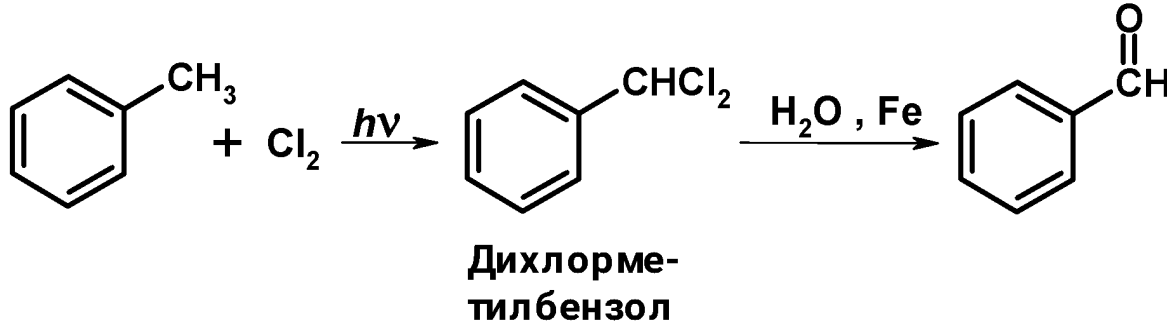
## Ацилирование ароматических соединений.

Ароматические кетоны.

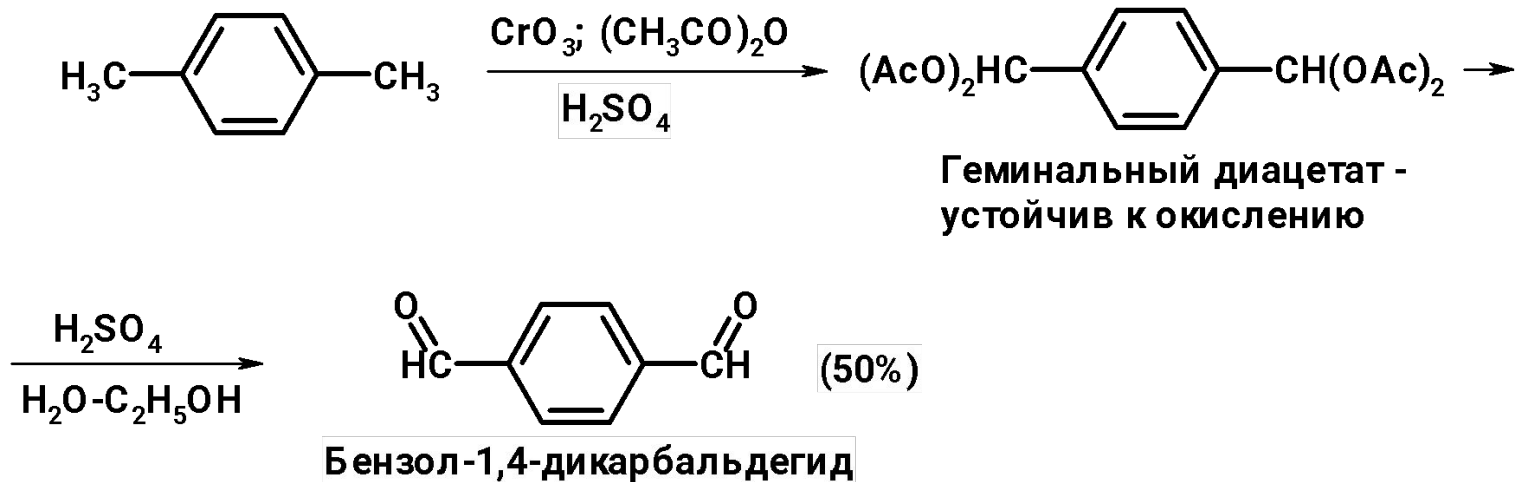


## Гидролиз дигалогенпроизводных

### Ароматические альдегиды

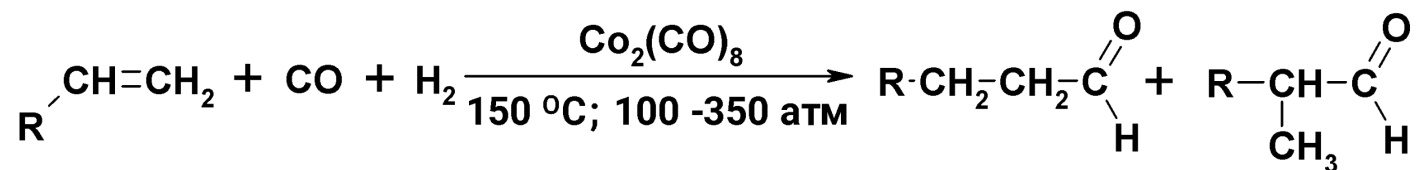


## Окисление ароматических метилпроизводных

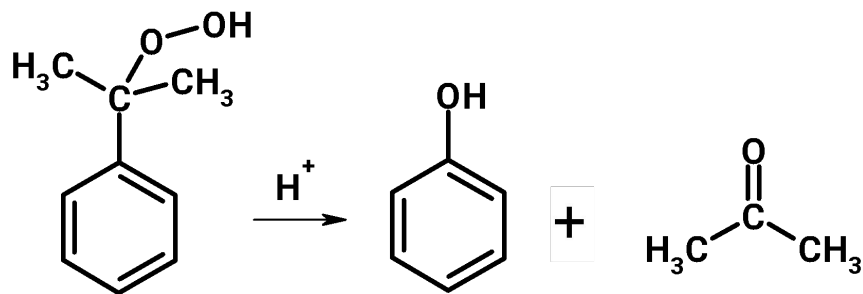


## Гидроформилирование алкенов

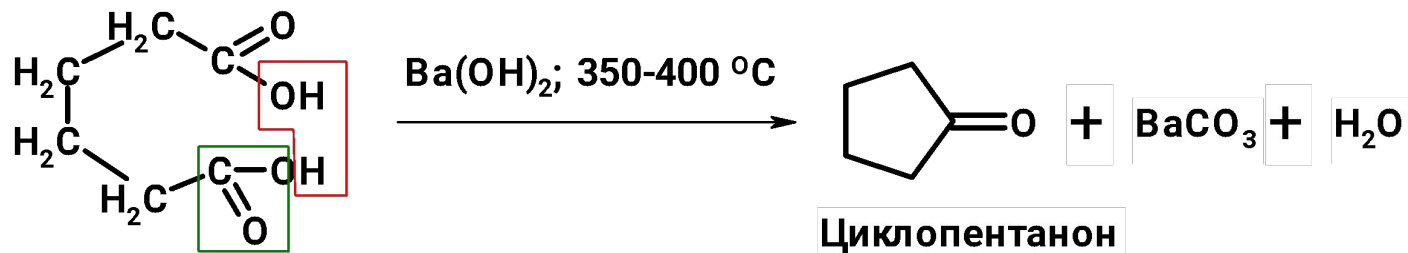
Гомогенный металлокомплексный катализ



## Реакция Удриса-Сергеева

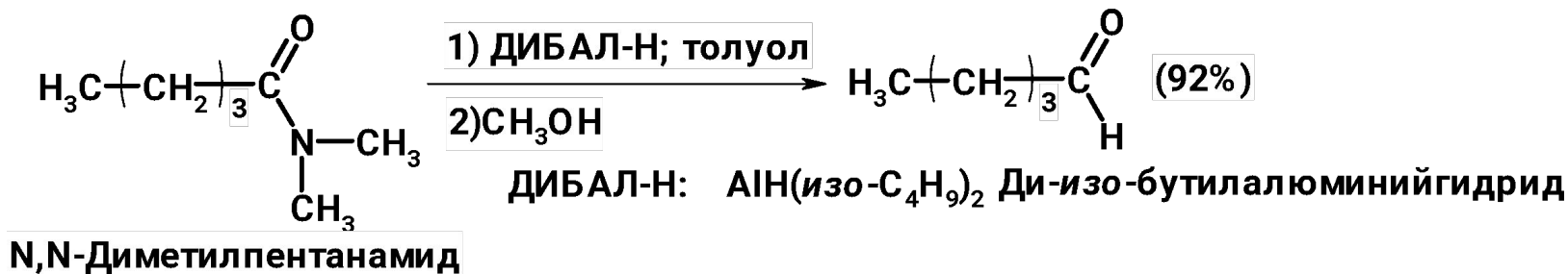
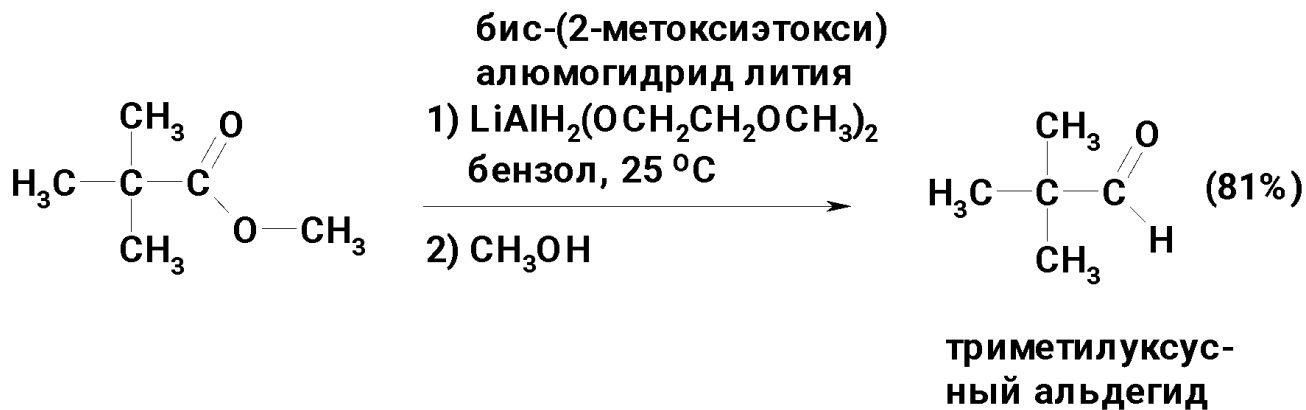
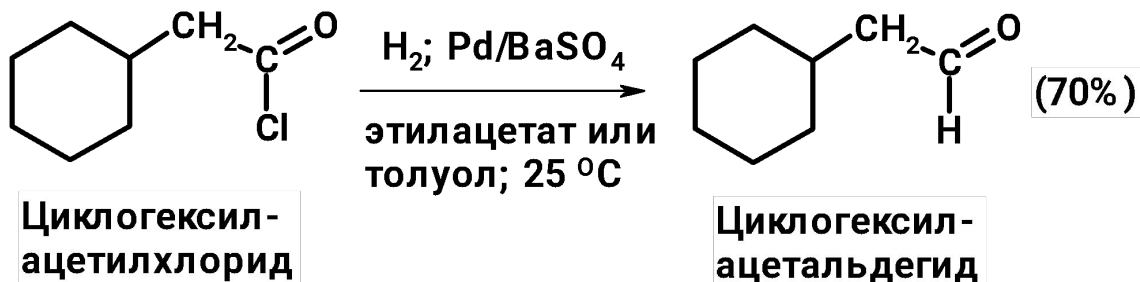


## Термическое декарбоксилирование солей карбоновых кислот



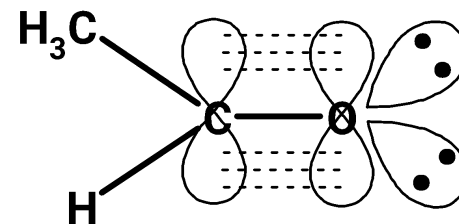
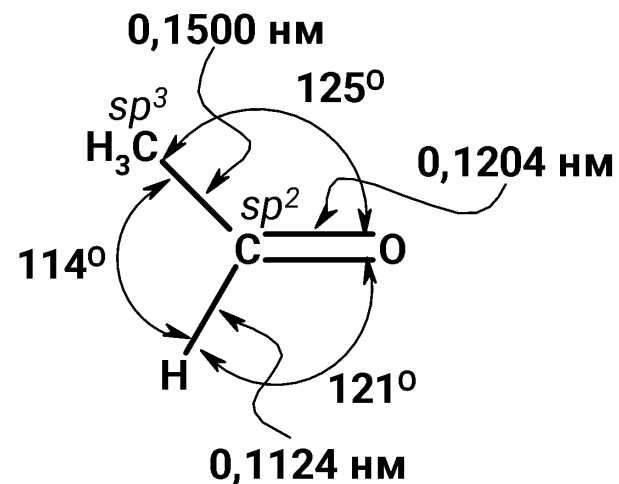


## Восстановление производных карбоновых кислот

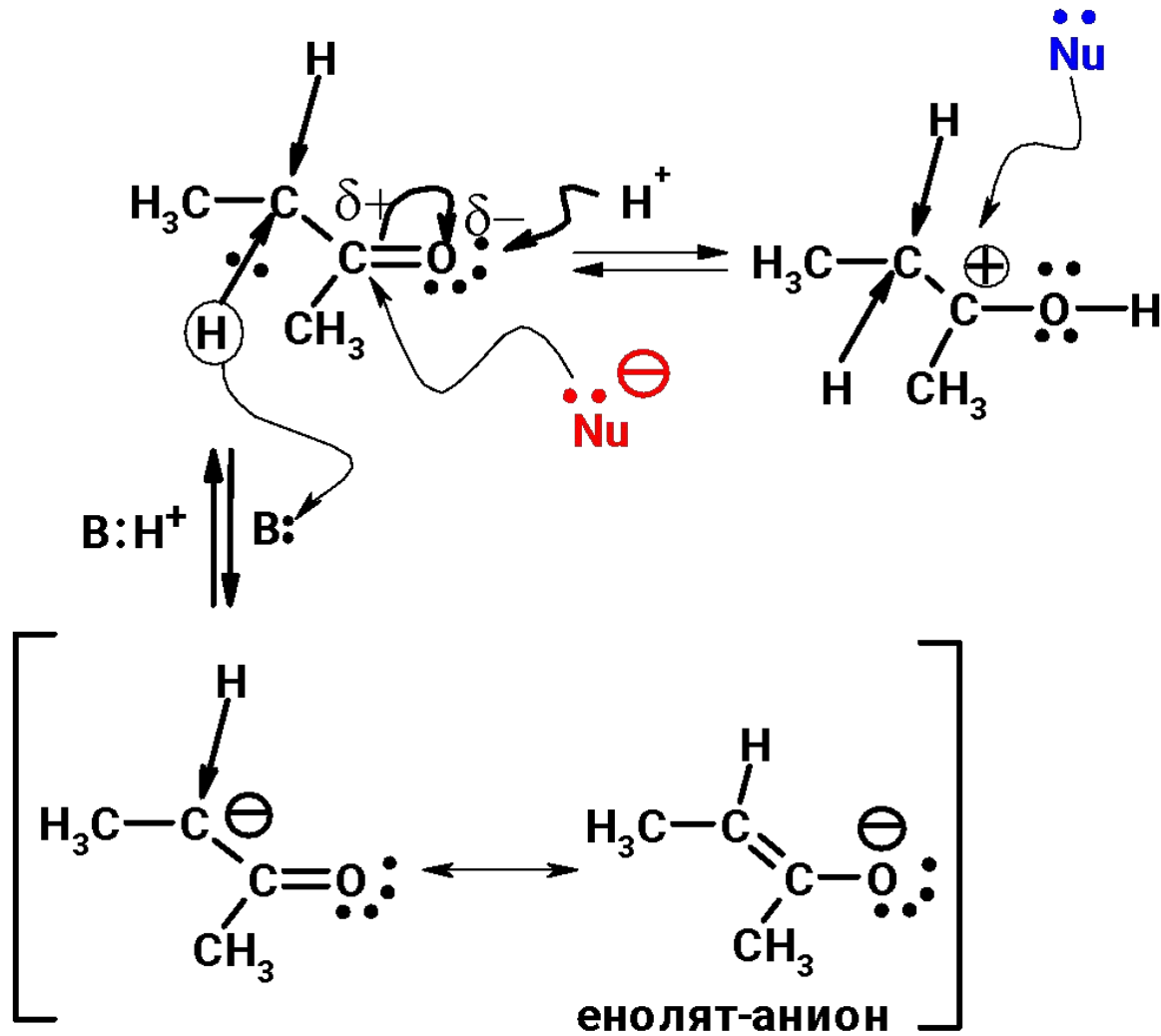


## Физические свойства и строение молекулы.

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



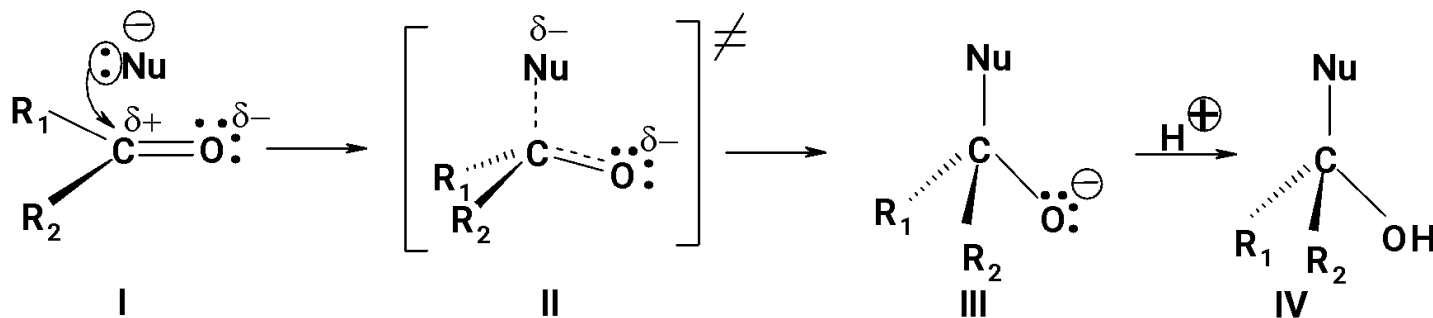
# Кислотность, основность, способность к енолизации



# Химические свойства

## Нуклеофильное присоединение $Ad_N$

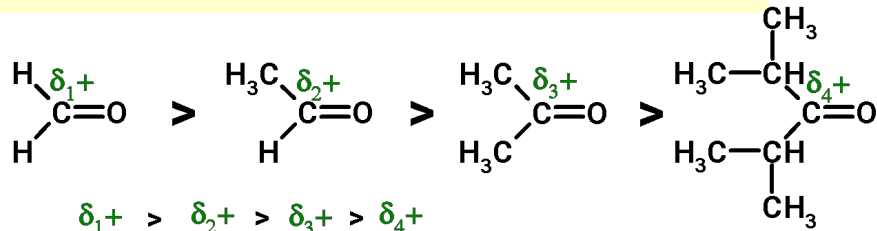
### Механизм реакции



Плоская молекула

Переходное состояние близкое к тетраэдрическому

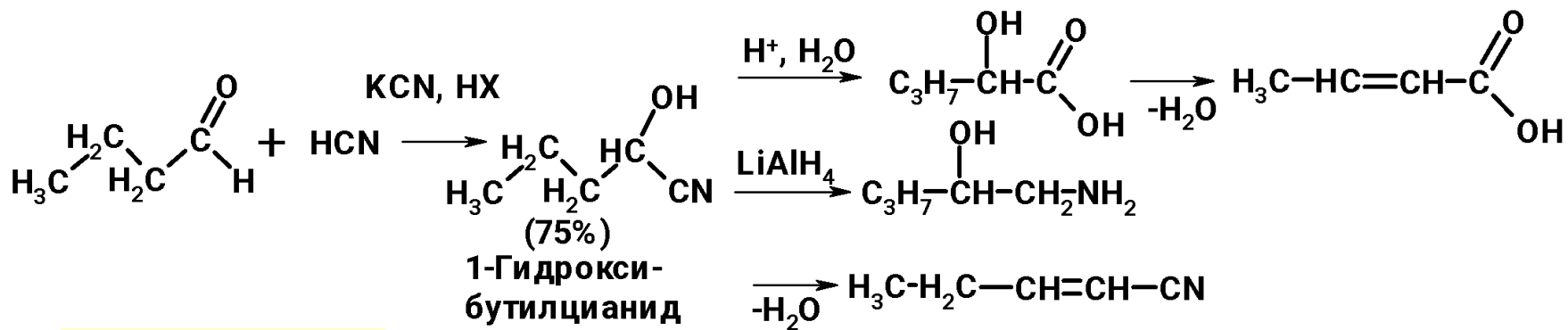
### Строение и реакционная способность



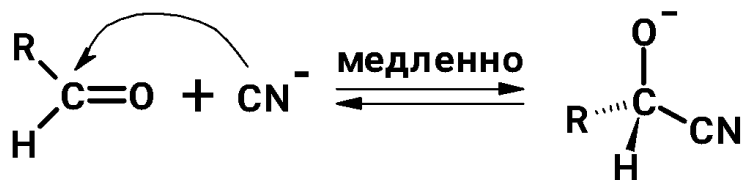
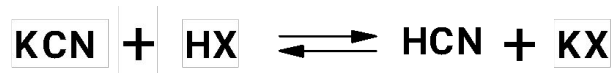
*Òì áì üò áì èà ðààèöèì í í í é ñí í ñí áí í ñò è:*

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

## Присоединение цианид-иона. Образование циангидринов.



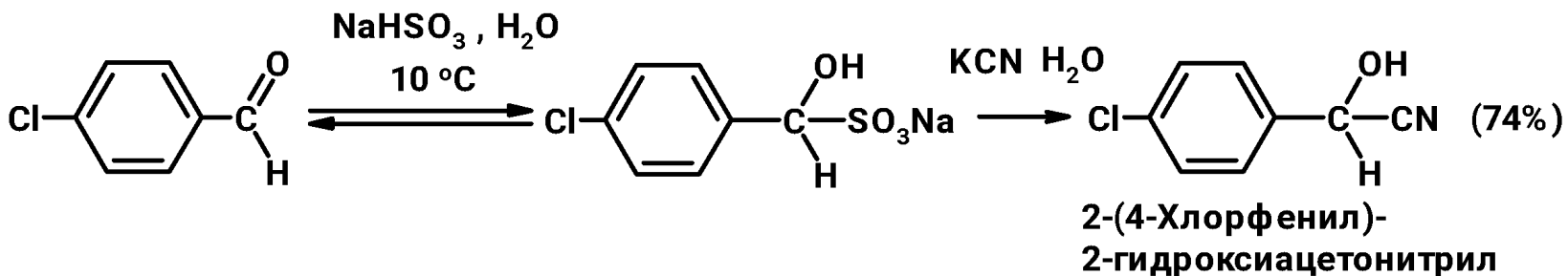
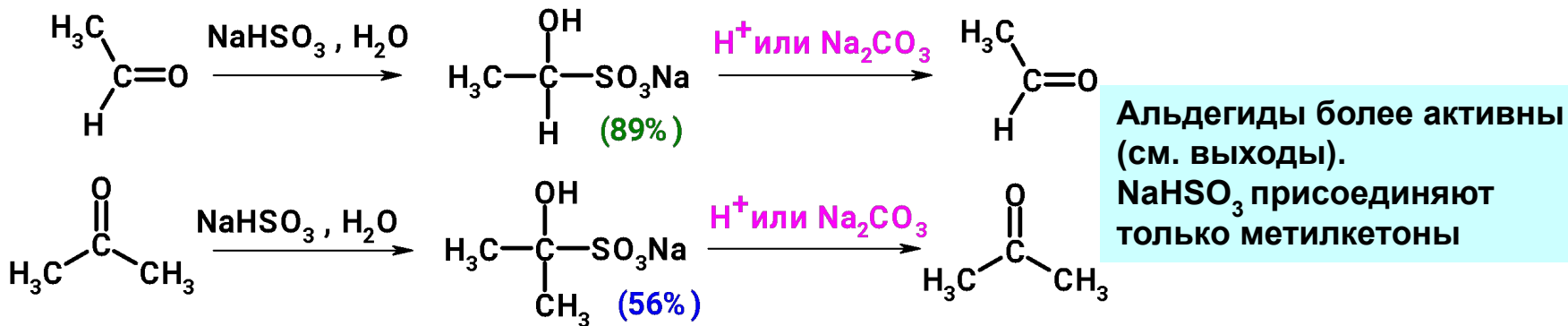
### Механизм $\text{Ad}_N2$



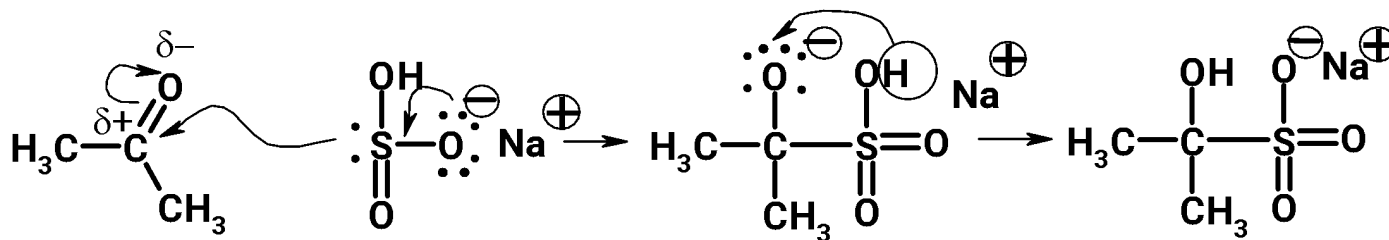
$$v = k[\text{C}_{\text{C=O}}][\text{C}_{\text{CN}^-}]$$



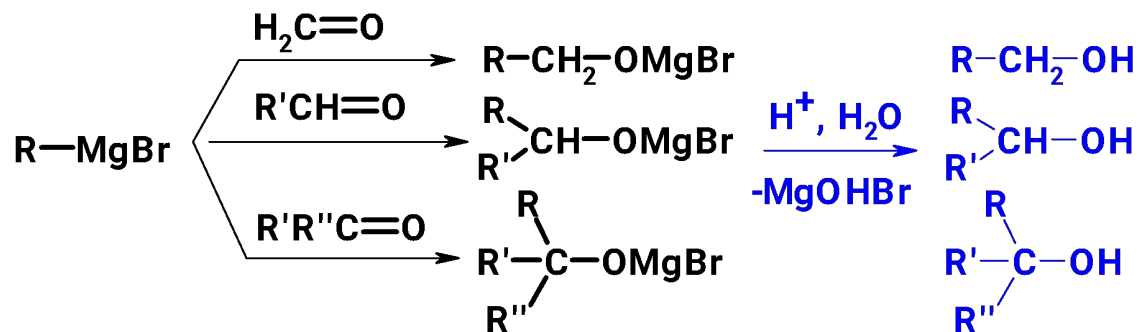
## Присоединение гидросульфит-иона



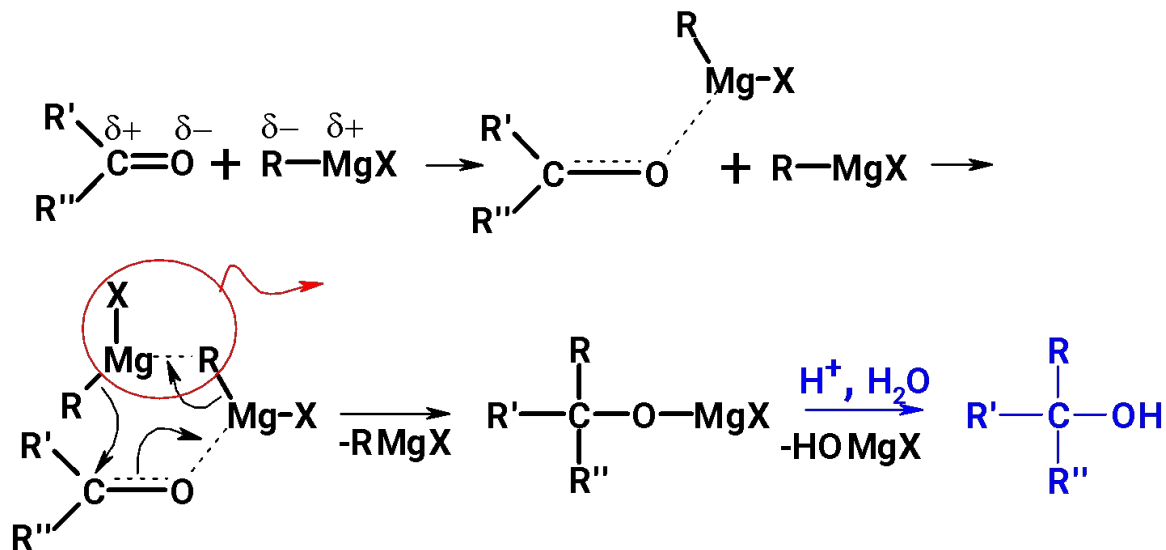
## Механизм Ad<sub>N</sub>



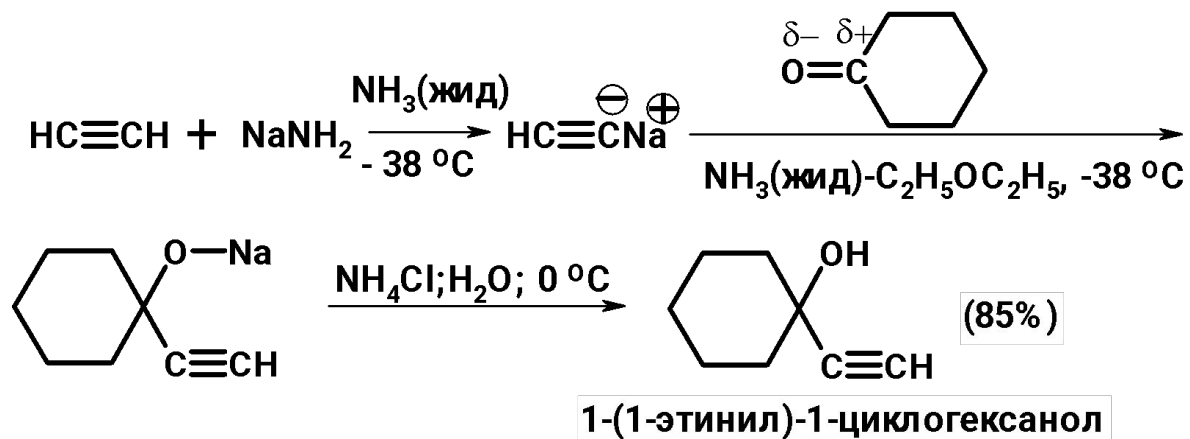
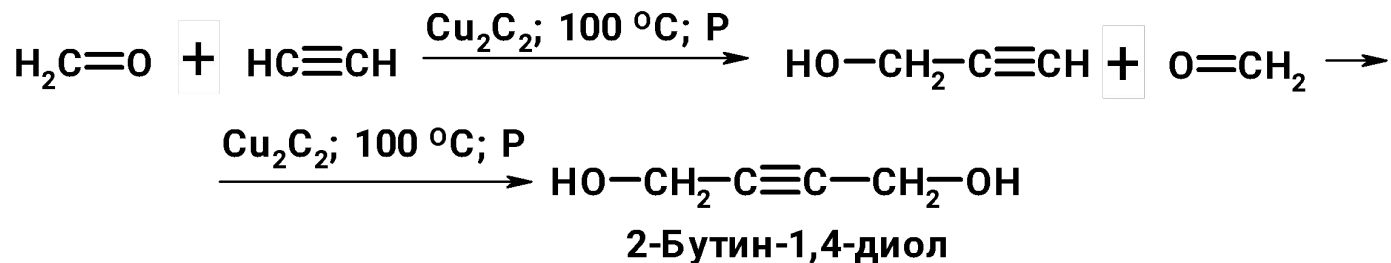
## Реакции с Mg-органическими соединениями



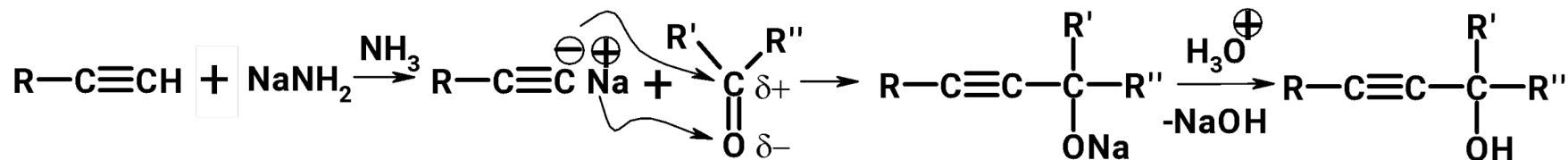
### Механизм



## Реакция с солями алкинов



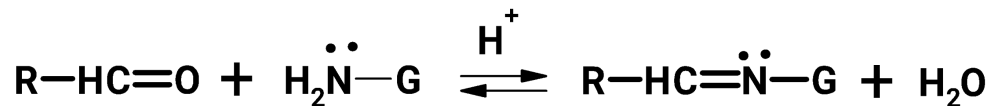
## Механизм $Ad_N$



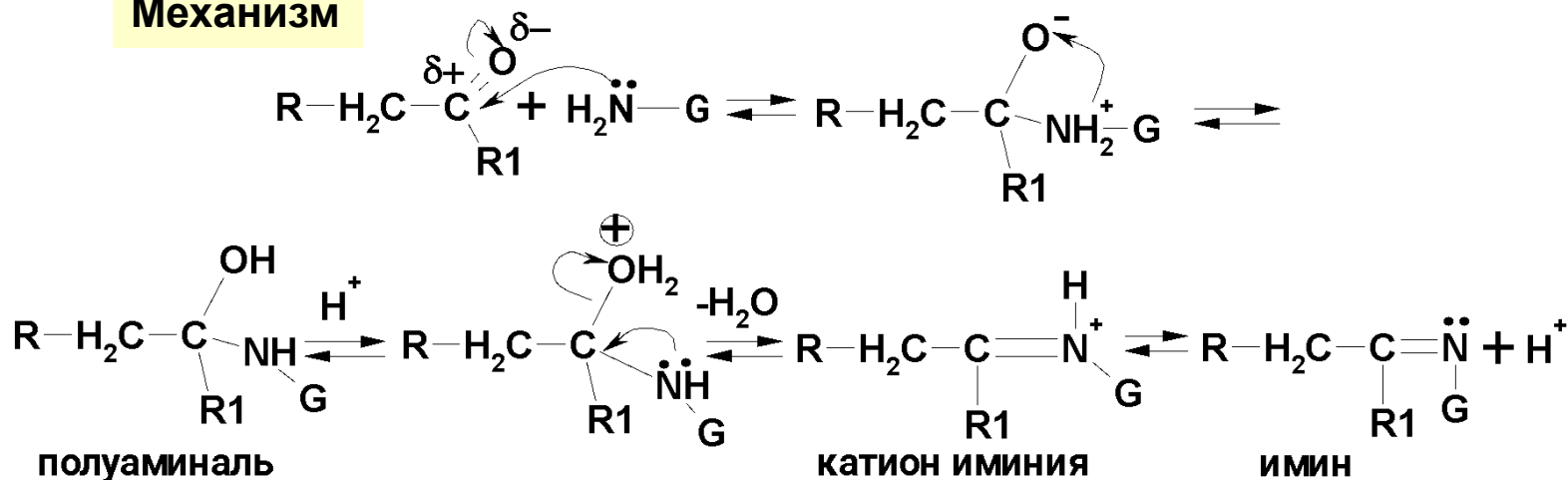


## Нуклеофильное присоединение - отщепление производных аммиака.

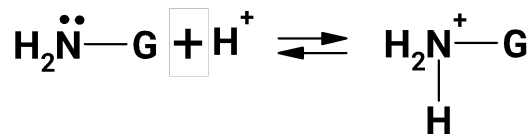
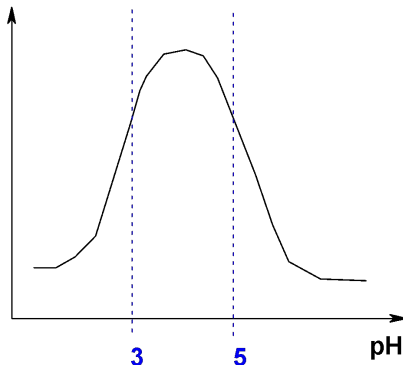
Первичные амины превращаются в имины (основания Шиффа для ароматических карбонилсодержащих соединений)

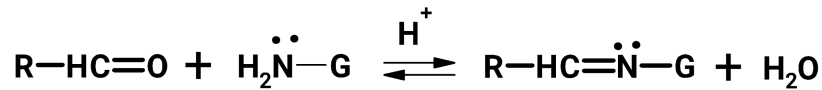


### Механизм

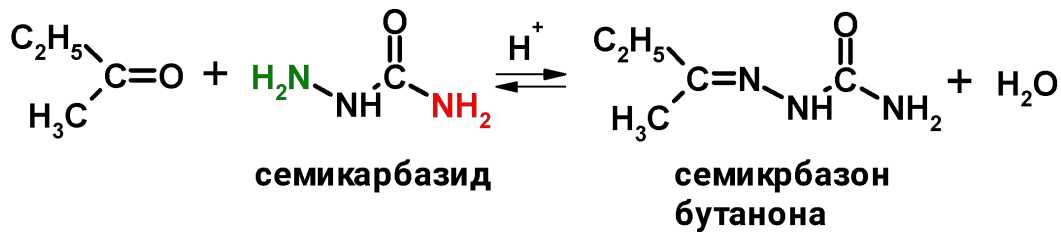
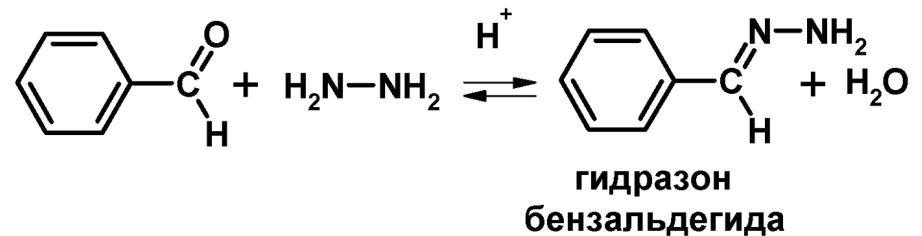
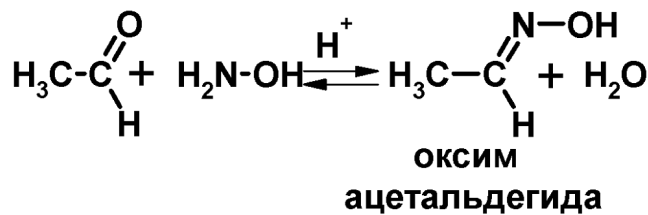
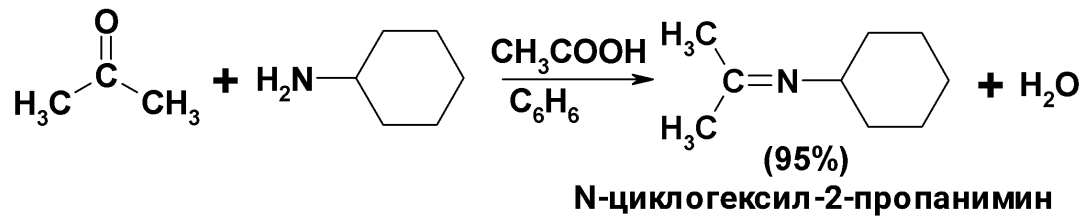


$k$ , л/моль с

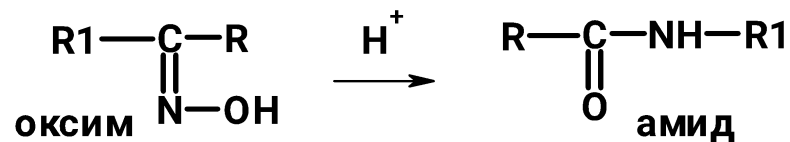




Нуклеофил	$H_2\ddot{N}-G$	Продукт взаимодействия	$R-CH=N-G$
Гидразин	$H_2\ddot{N}-NH_2$	Гидразон	$R-CH=N-NH_2$
Фенилгидразин	$H_2\ddot{N}-HNC_6H_5$	Фенилгидразон	$R-CH=N-NH-C_6H_5$
Семикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(O)-NH_2$	Семикарбозон	$R-CH=N-NH-C(O)-NH_2$
Тиосемикарбазид	$H_2\ddot{N}-NH-C(S)-NH_2$	Тиосемикарбозон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



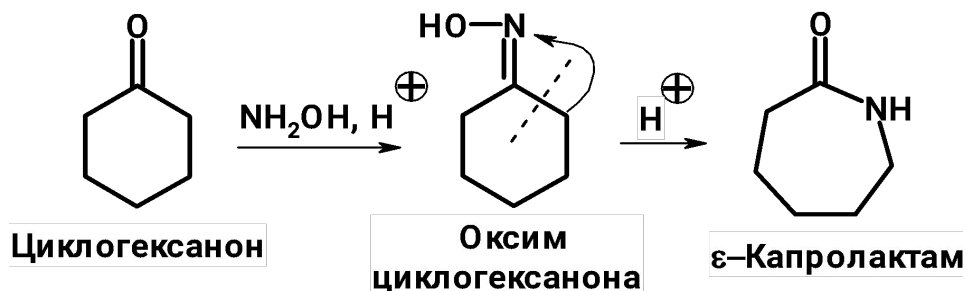
## Перегруппировка Бекмана



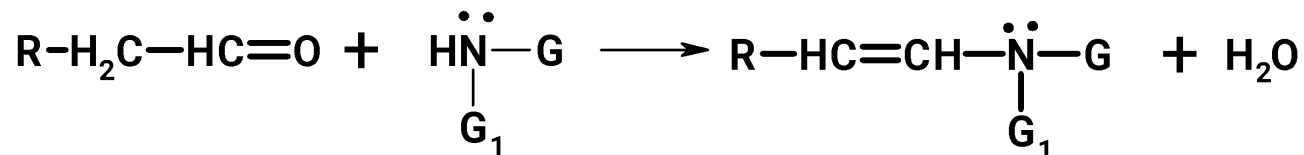
## Механизм реакции



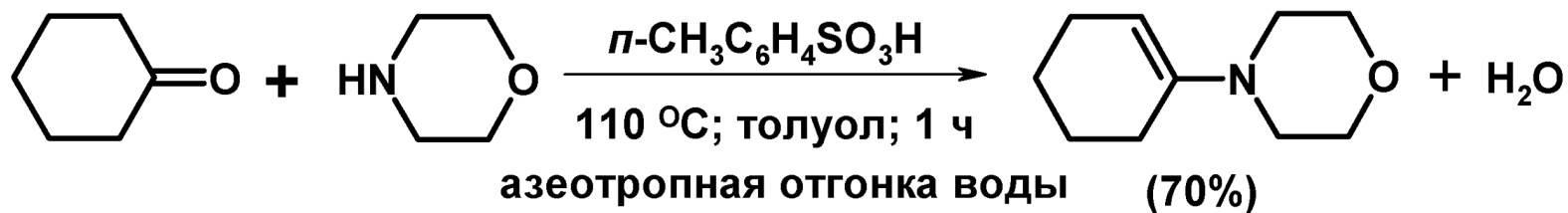
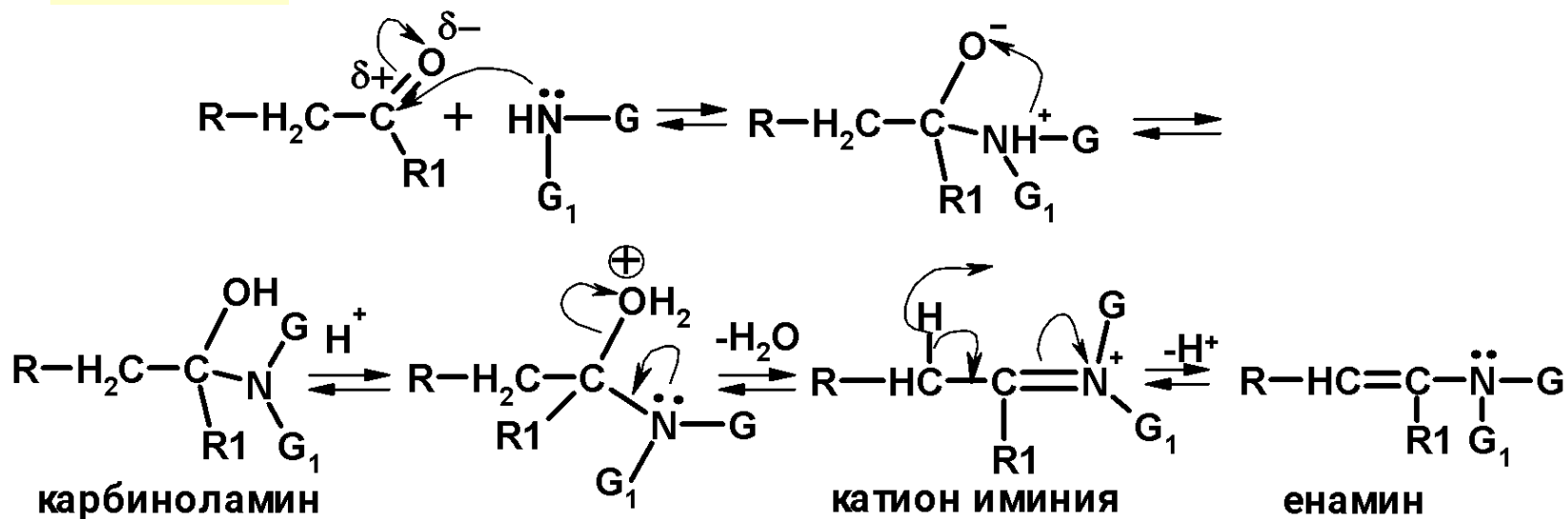
## Синтез ε-капролактама – мономера для получения капрона



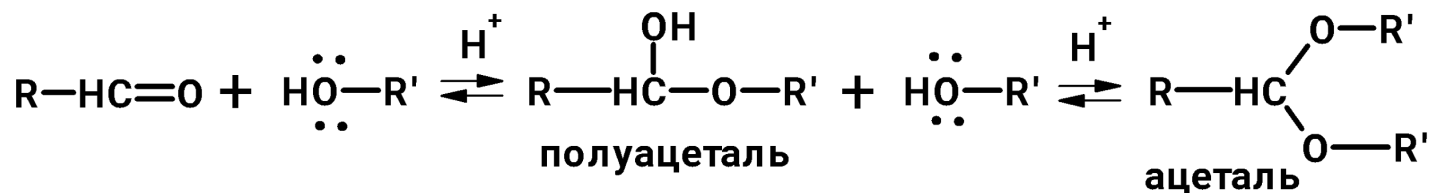
## Вторичные амины превращаются в енамины



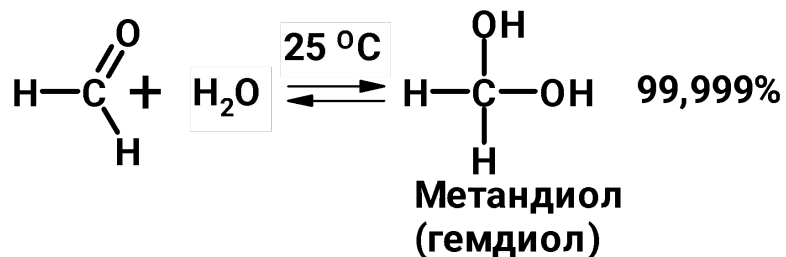
### Механизм



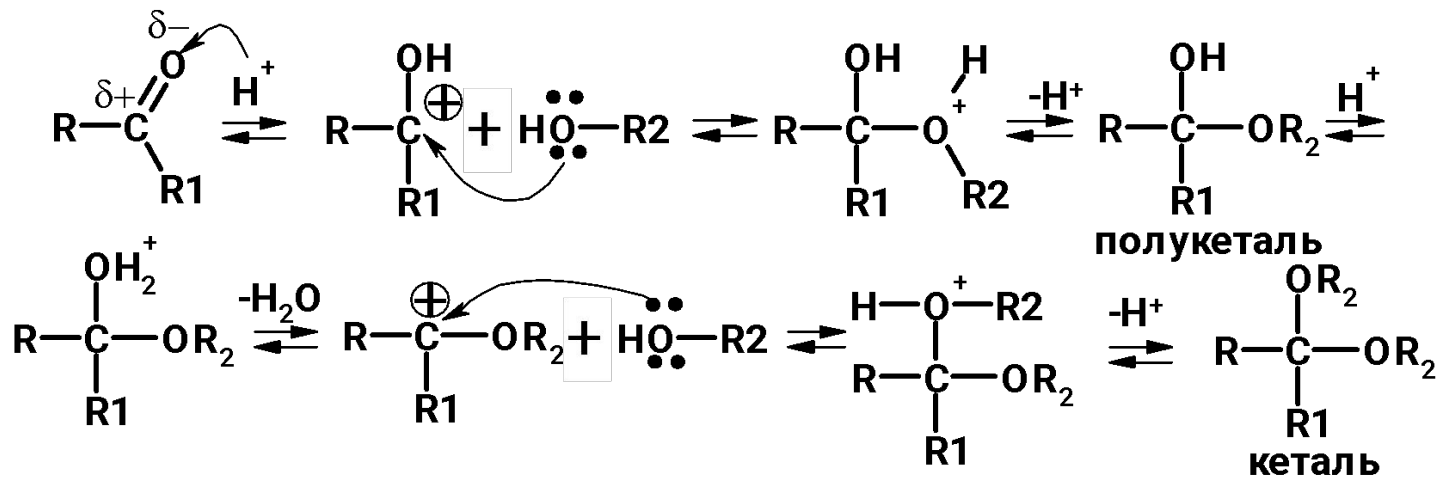
## Нуклеофильное присоединение воды и спиртов

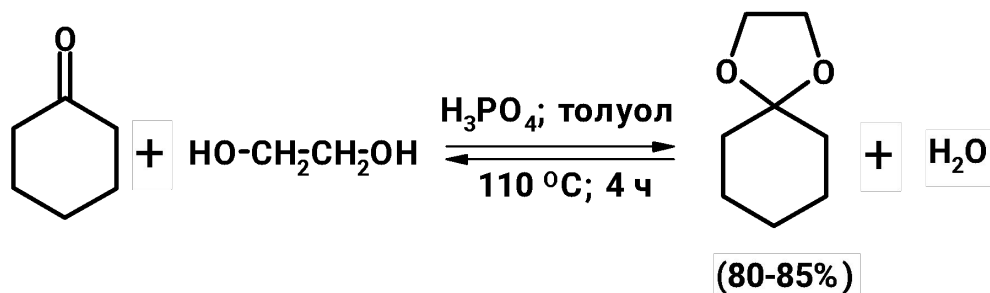
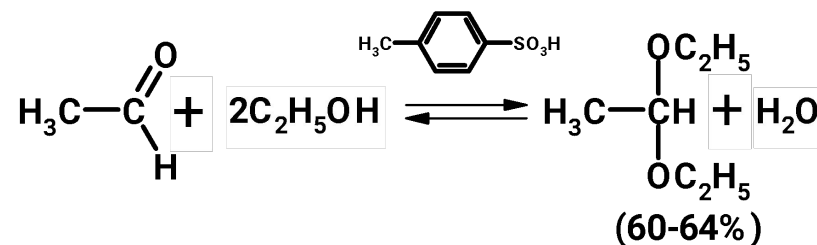
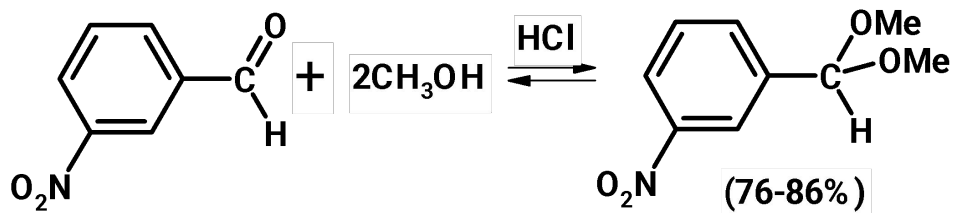


### Взаимодействие с водой

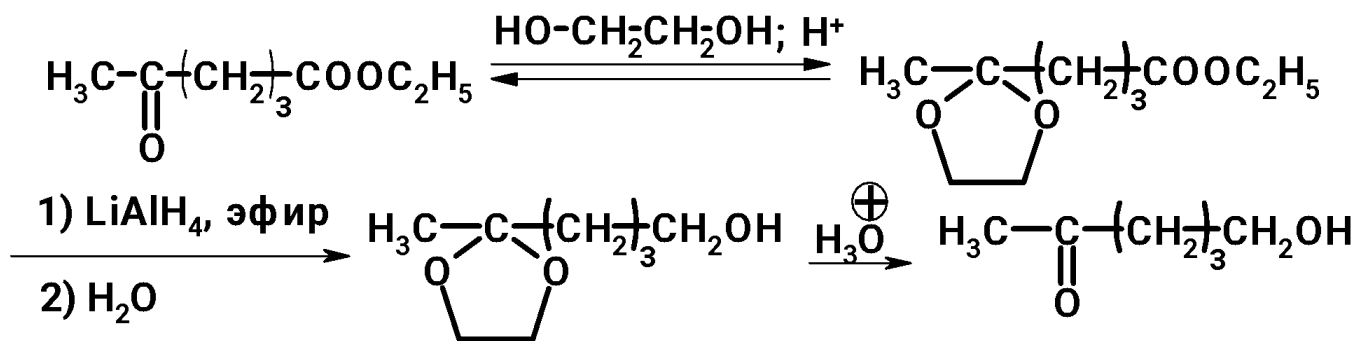


### Механизм

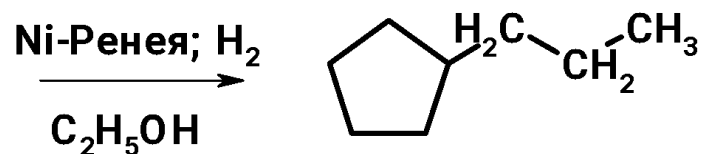
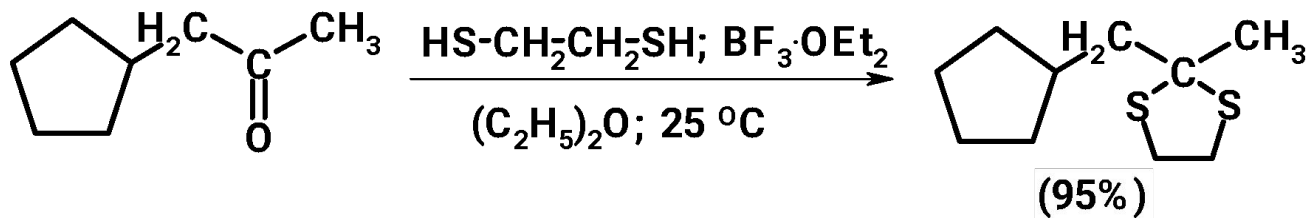




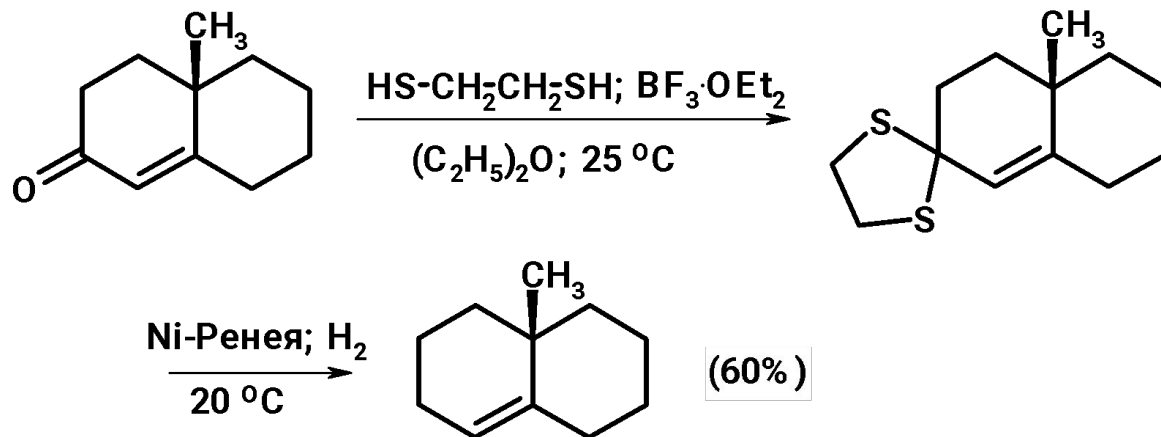
### Защита карбонильной группы



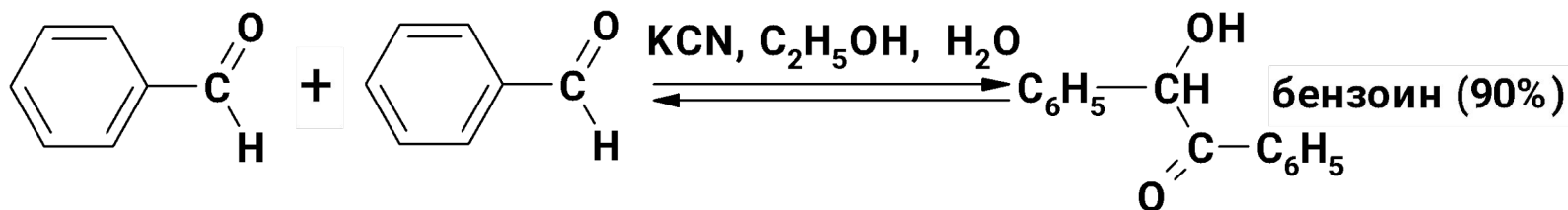
## Тиоацетали и тиокетали



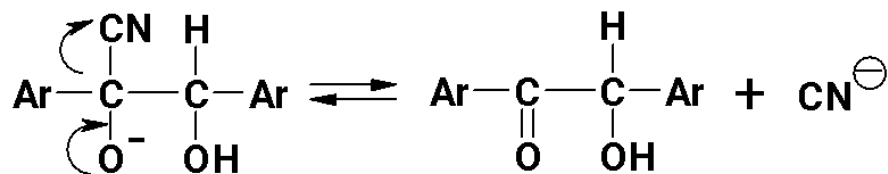
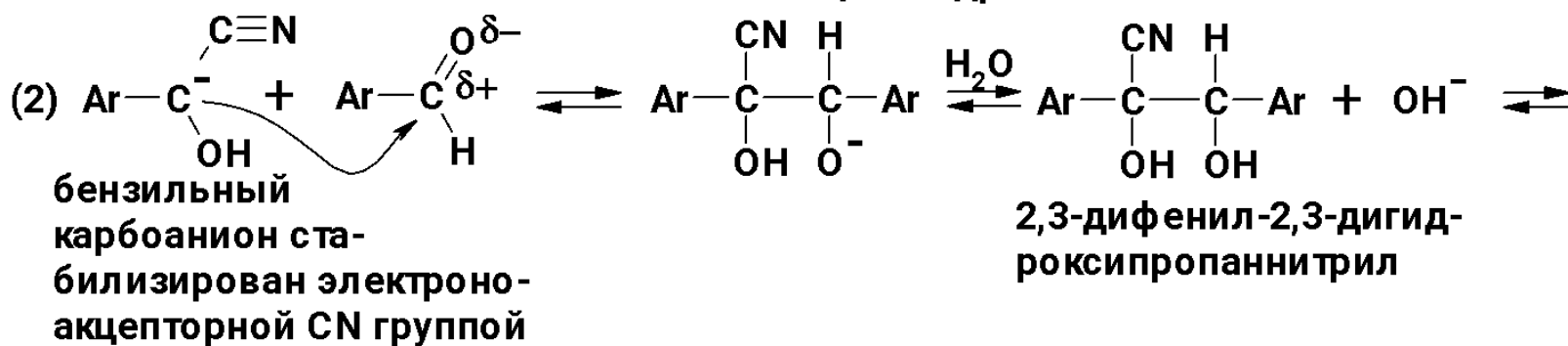
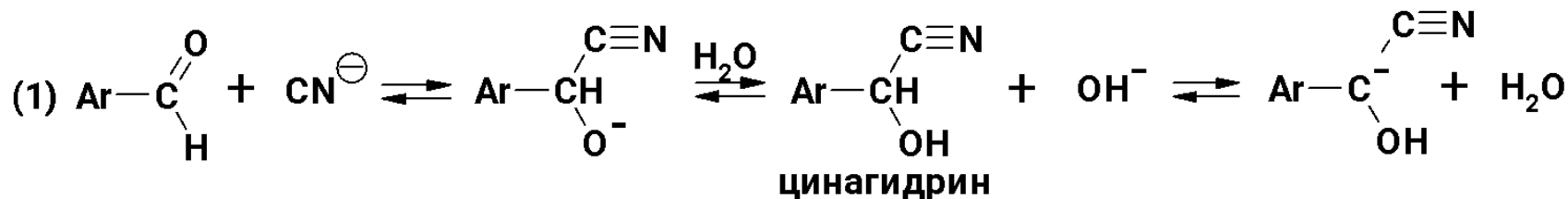
## Превращение карбонильной группы в метиленовую



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



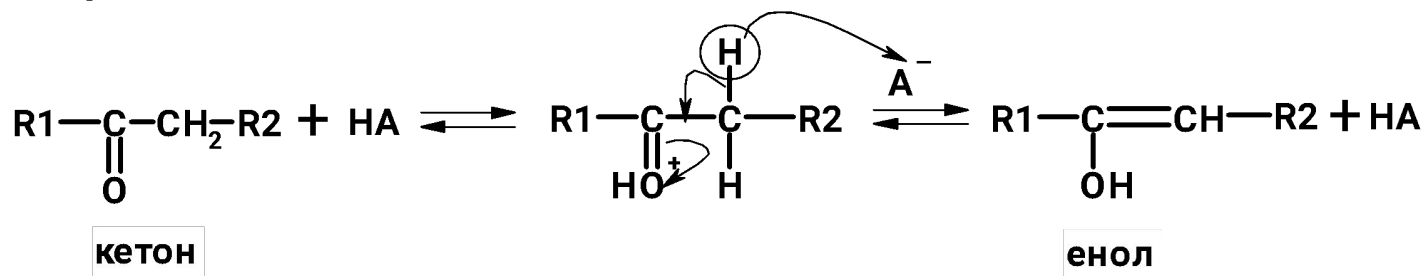
### Механизм.



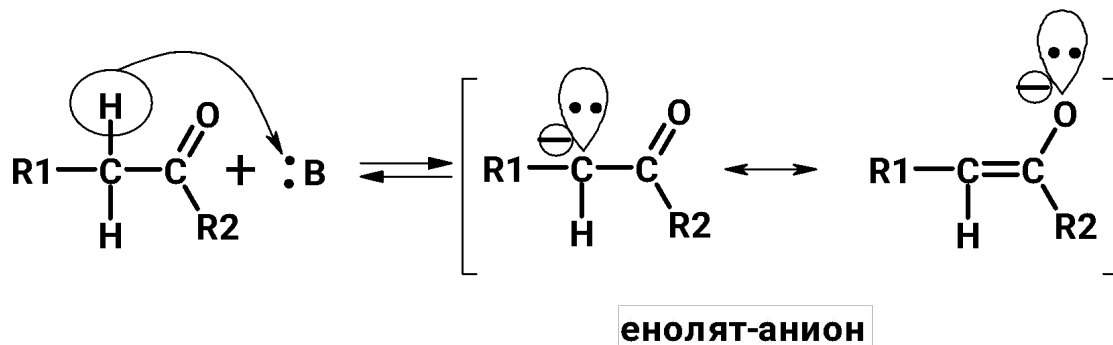


## Кето-енольная таутомерия

### Образование енола под действием кислоты



### Образование енолят-аниона под действием основания



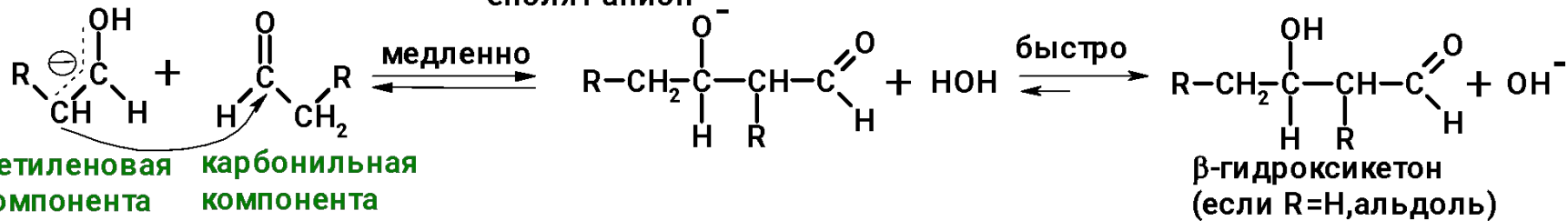
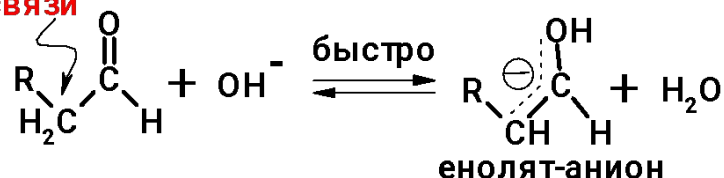
Енолят-анион намного более активен, чем енол

# Реакции с участием енолов и енолят-анионов

## Альдольная и кротоновая конденсация

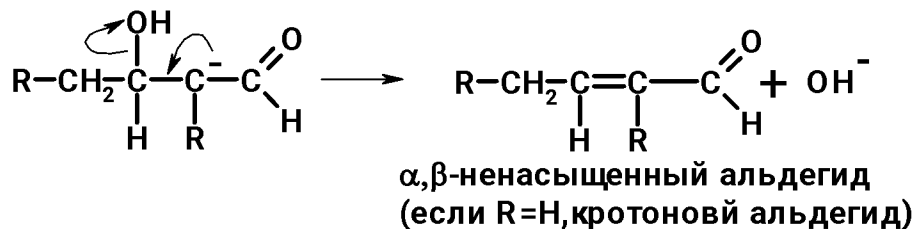
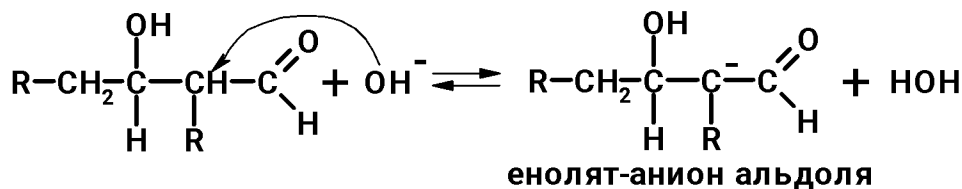
### Альдольная конденсация. Механизм. Катализ основанием.

$\alpha$ -СН-связи



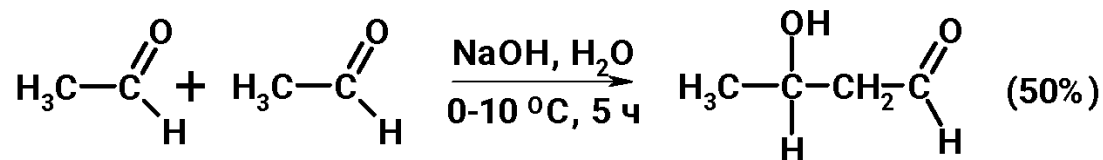
метиленовая карбонильная  
компонента компонента

### Кротоновая конденсация

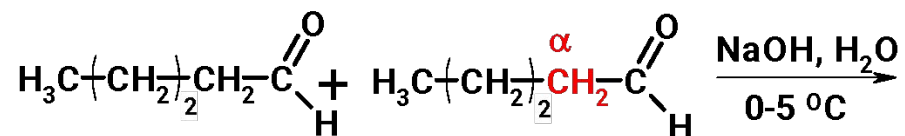


## Альдольная и кротоновая конденсации.

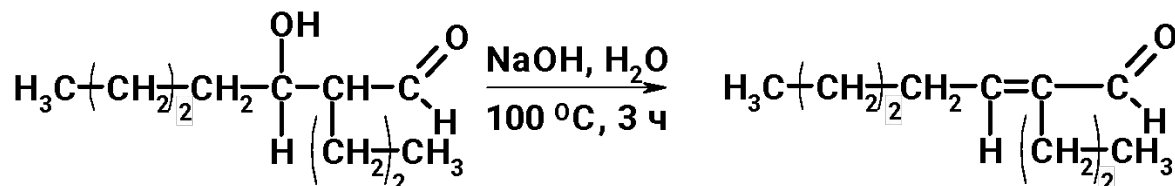
Примеры реакций.



3-гидроксибутаналь



пентаналь

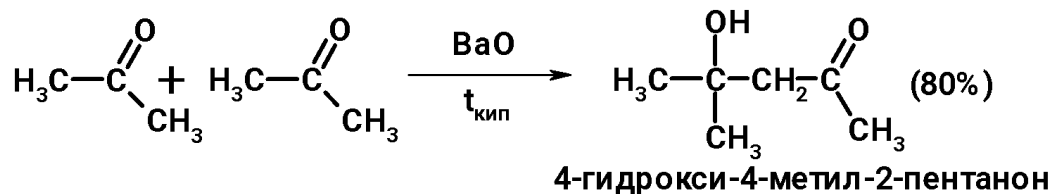


2-пропил-3-гидроксигептаналь

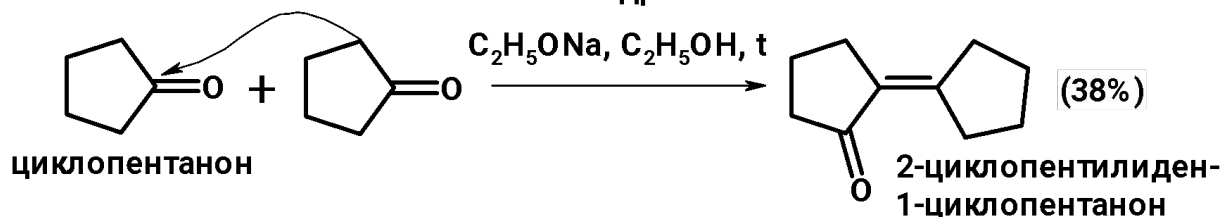
2-пропил-2-гептеналь

## Конденсация кетонов.

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



4-гидрокси-4-метил-2-пентанон

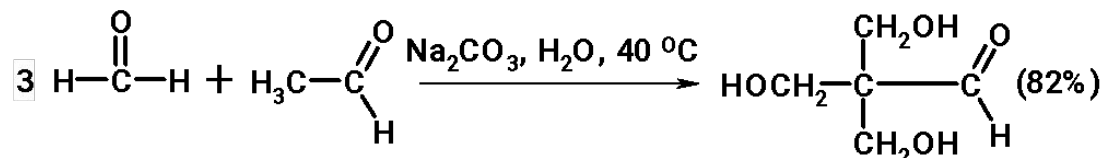
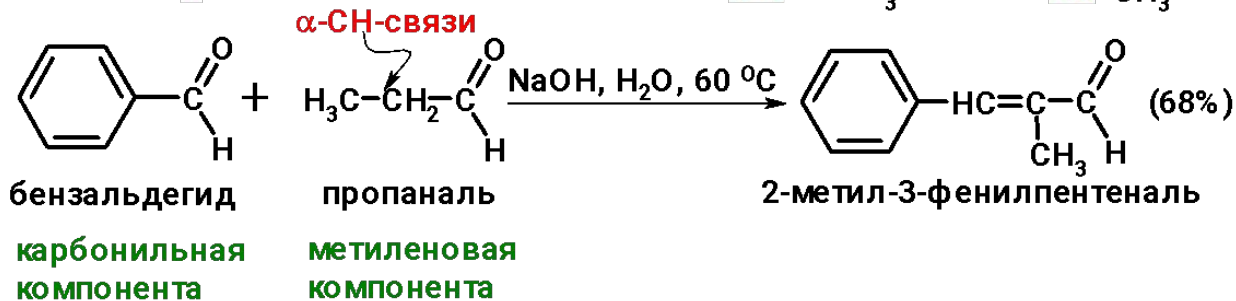
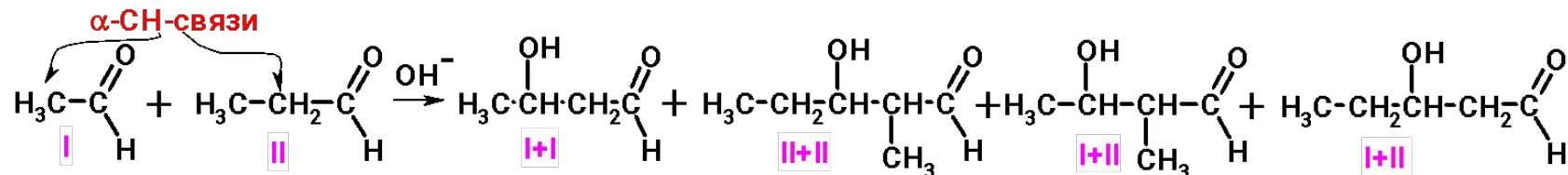


циклопентанон

2-циклопентилиден-1-циклопентанон

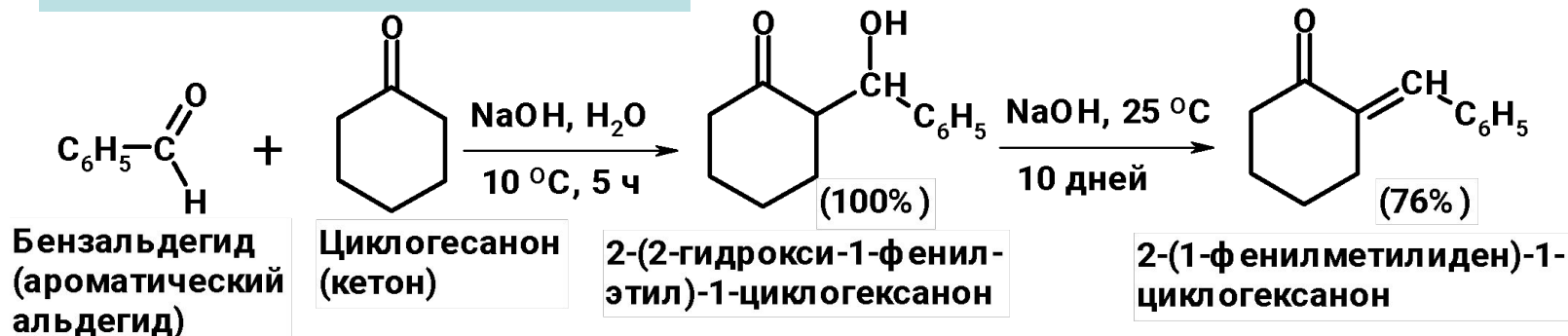


## Перекрестная альдольная конденсация



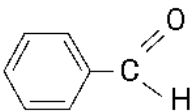
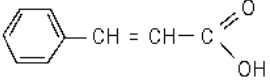
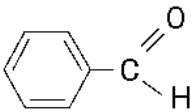
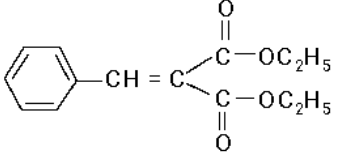
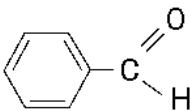
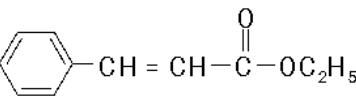
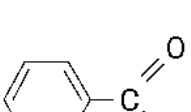
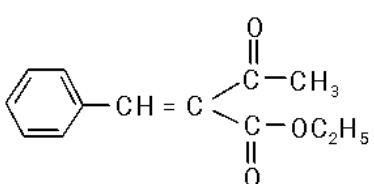
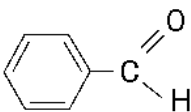
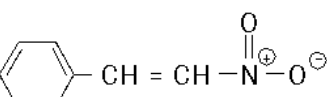
3-гидрокси-2,2-ди(гидроксиметил)пропаналь

## Реакция Кляйзена – Шмидта.

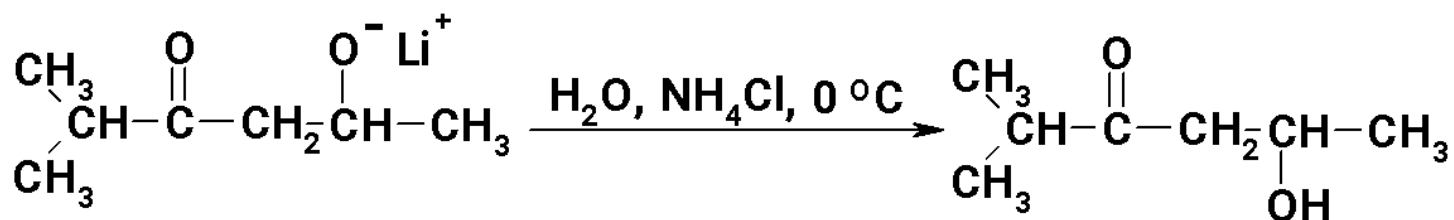
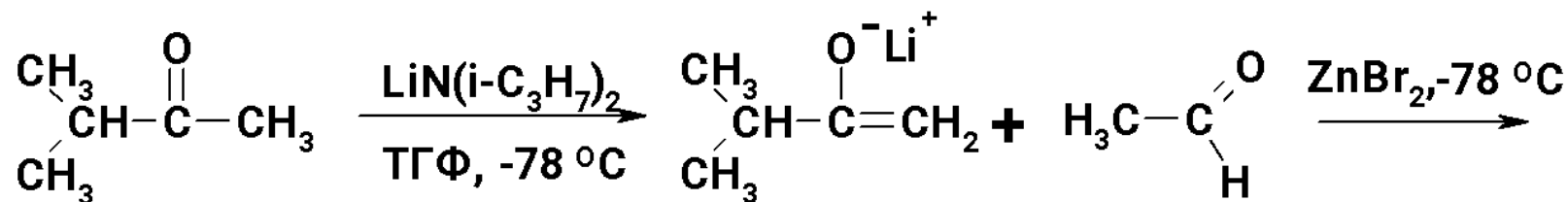


Синтез – ненасыщенных кетонов и альдегидов, стабилизированных сопряжением с ароматическим ядром.

## Реакции, родственные альдольной конденсации

Карбонильная компонента	Метиленовая компонента	Продукт реакции
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">Уксусный ангидрид</p>	 <p style="text-align: center;">Коричная кислота реакция Перкина</p>
	$\alpha \text{ CH}_2 \begin{cases} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">Диэтилмалоновый эфир</p>	 <p style="text-align: center;">Диэтилбензилиденмалонат реакция Кневенегеля</p>
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">Уксусноэтиловый эфир</p>	 <p style="text-align: center;">Этилбензилиденацетат</p>
	$\alpha \text{ CH}_2 \begin{cases} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ <p style="text-align: center;">Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты</p>	 <p style="text-align: center;">Этилбензилиденацетоацетат</p>
	$\alpha \text{ CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}}$ <p style="text-align: center;">Нитрометан</p>	 <p style="text-align: center;">1-Нитро-2-фенилэтен</p>

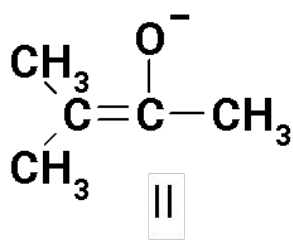
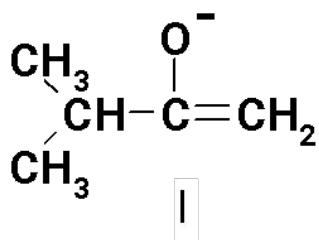
## Региоселективная перекрестная альдольная конденсация



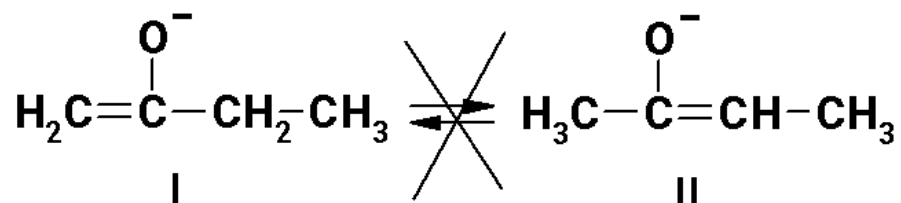
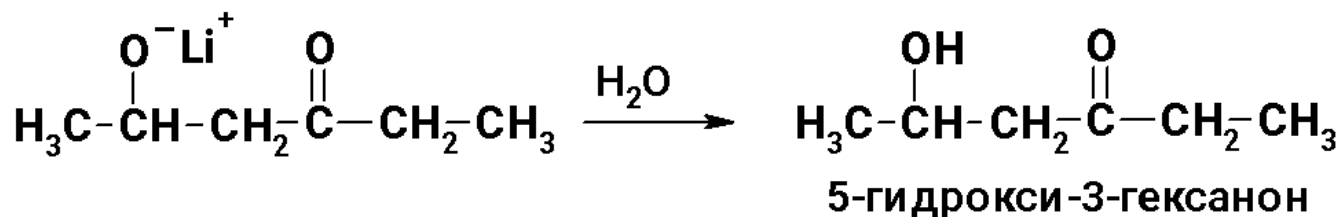
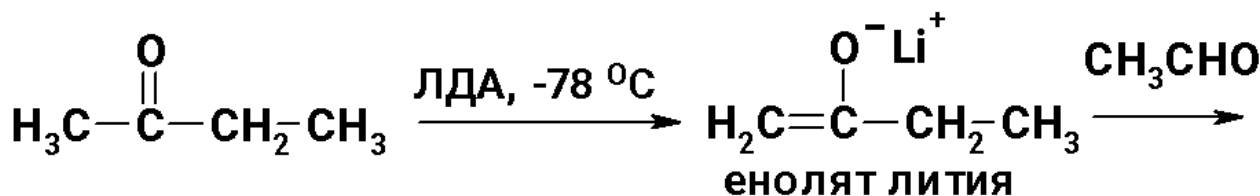
5-гидрокси-2-метил-3-гексанон

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

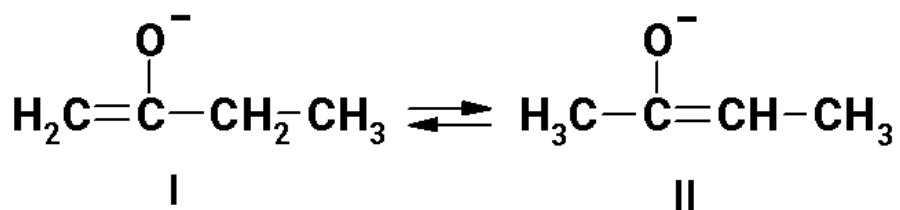
$pK_a(\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2) = 40$ ,  $pK_a(\text{альдегида}) = 17-18$ ,  $pK_a(\text{кетона}) = 19-20$



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

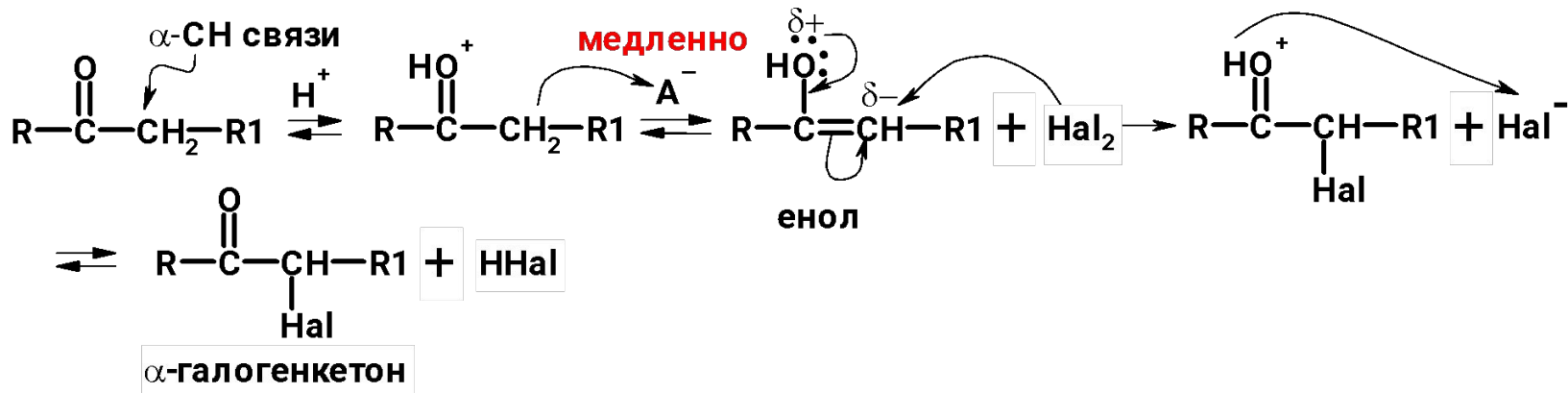


В условиях термодического контроля два изомерных енолята находятся в равновесии, положение которого определяется устойчивостью. В продуктах реакции будет преобладать более стабильная молекула, образующаяся из енолята II.

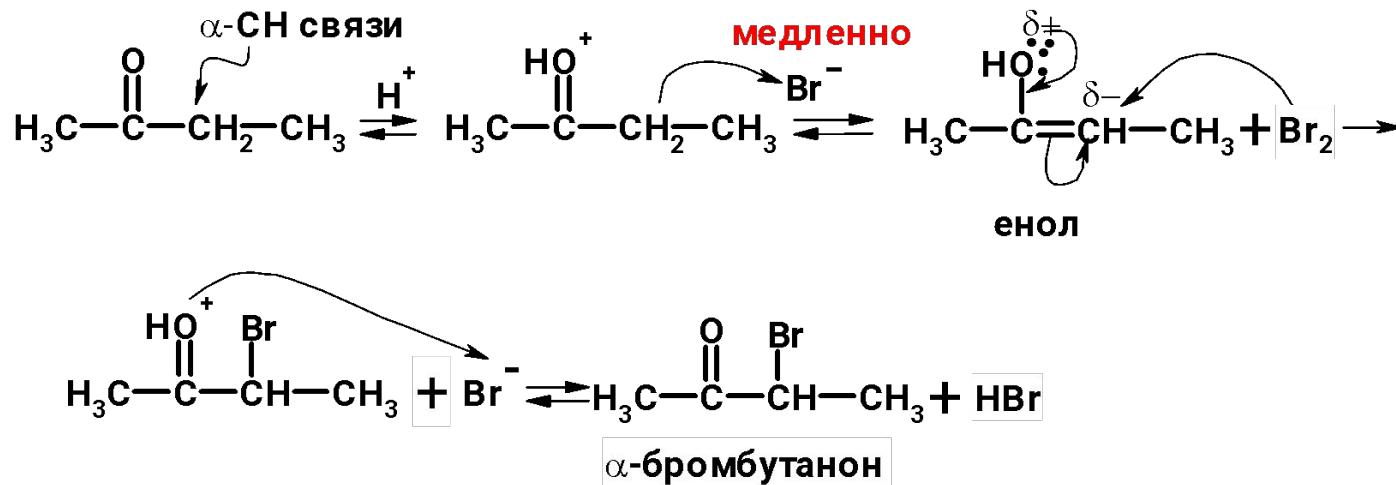


# Галогенирование

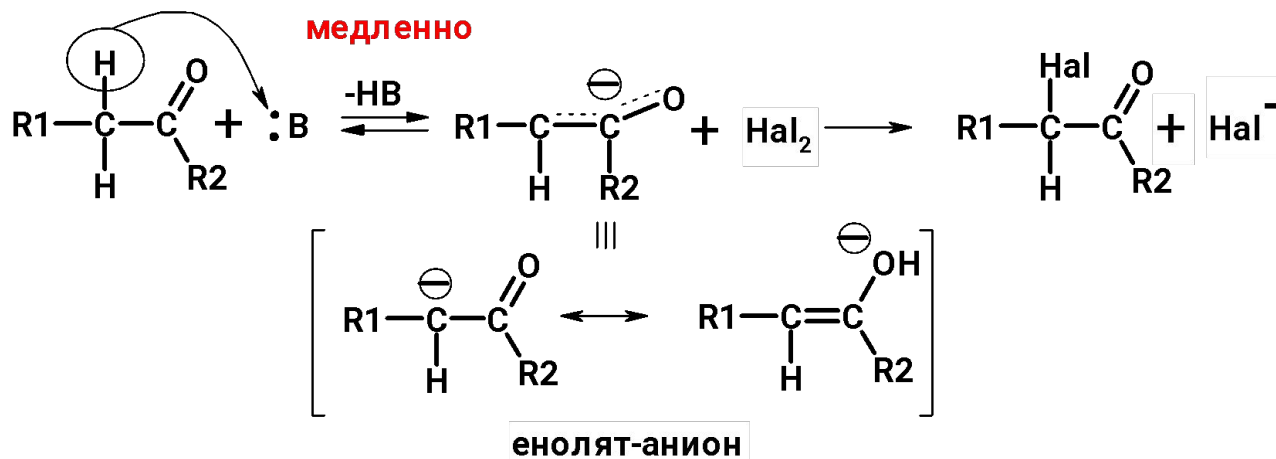
## Катализ кислотой



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

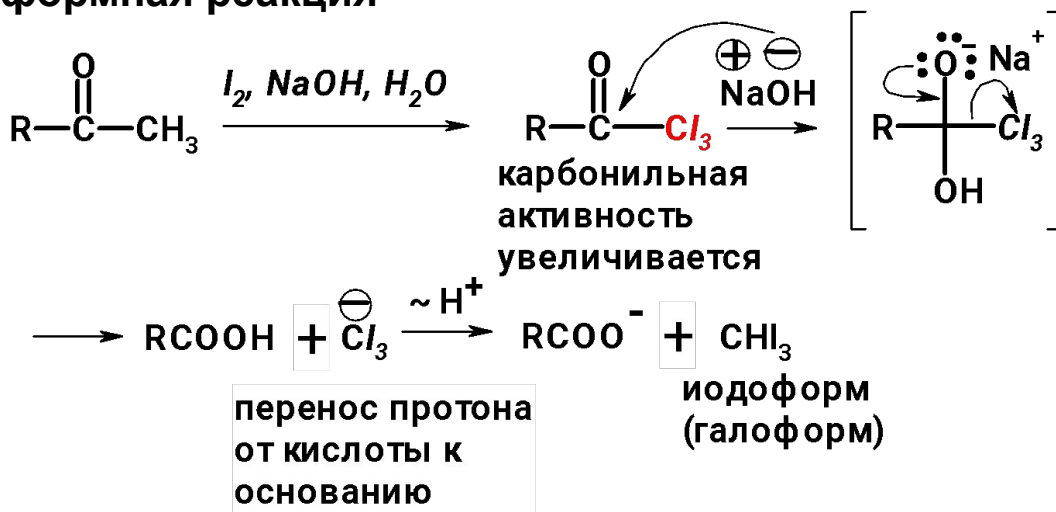


## Катализ основанием

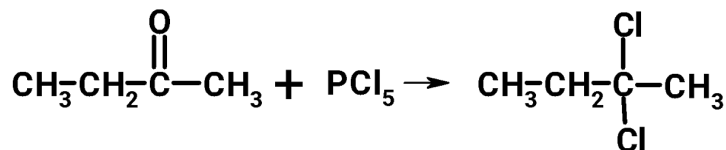
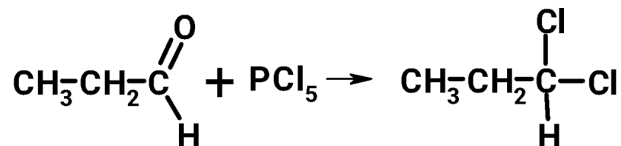


В щелочной среде возможно введение в  $\alpha$ -положение трех атомов галогена

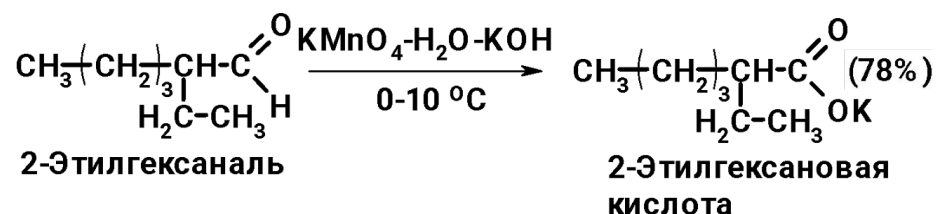
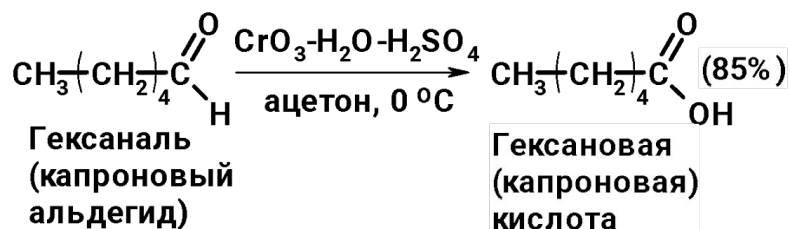
## Галоформная реакция



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

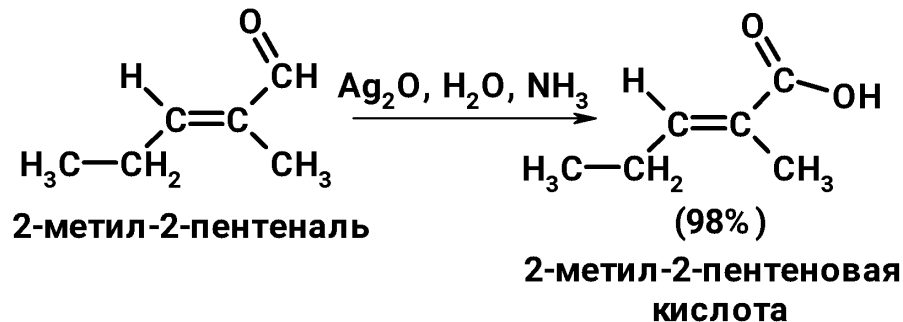
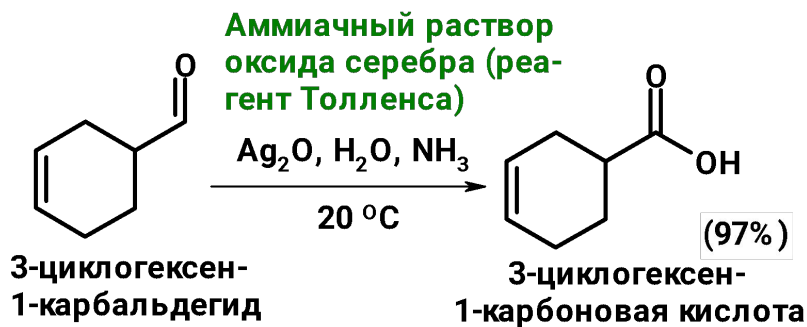


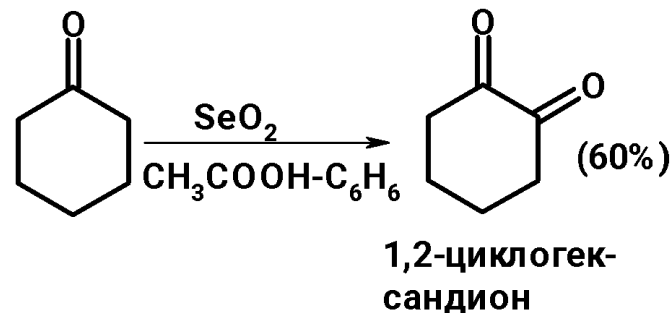
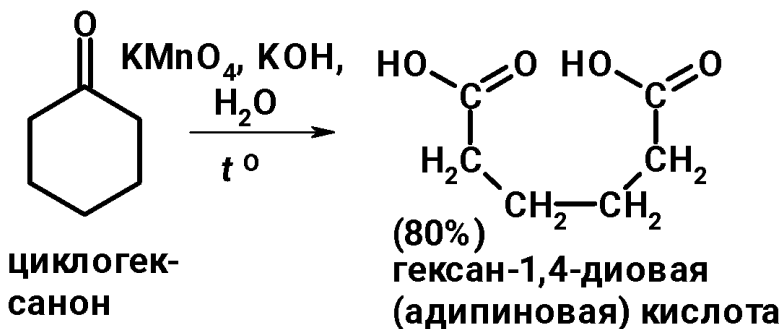
## Окисление альдегидов и кетонов



## Реакция «серебряного зеркала».

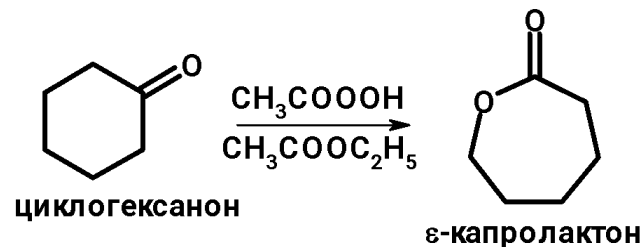
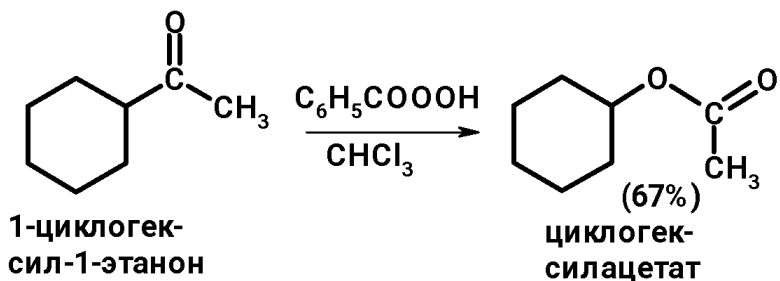
Окисление в присутствии других функциональных групп:  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и др.



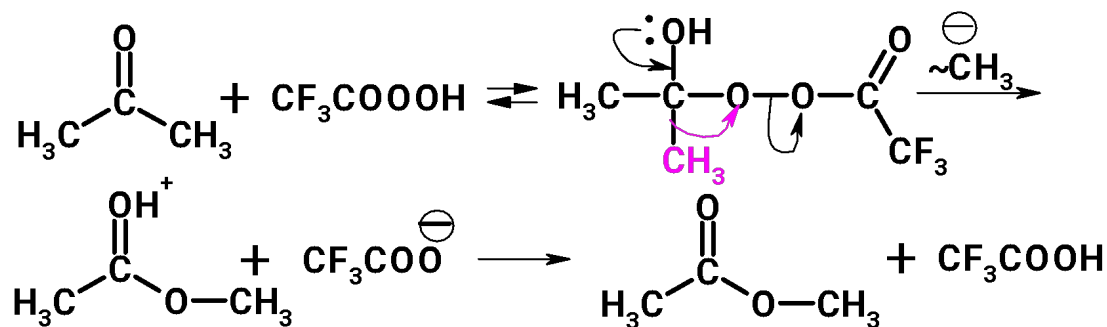


## Реакция Байера-Виллигера

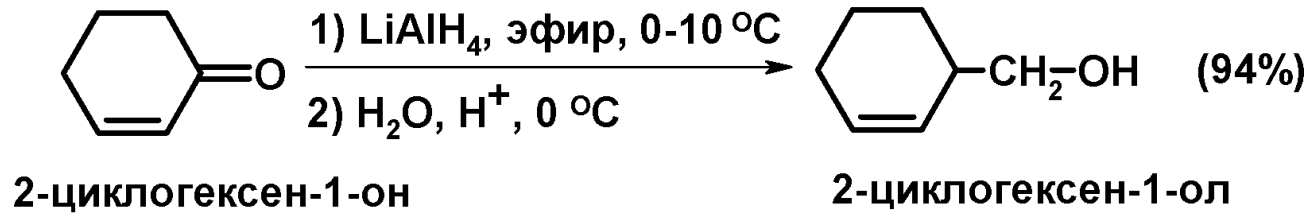
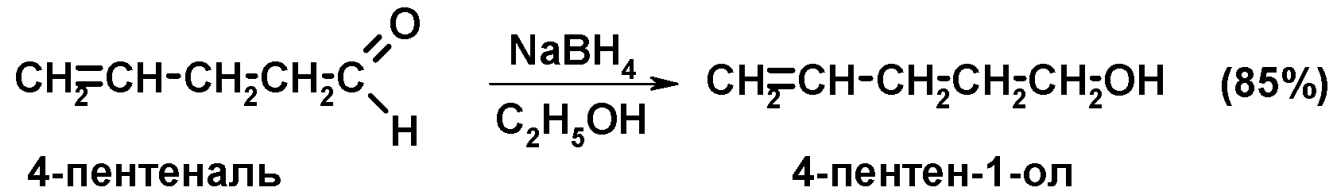
### Взаимодействие кетонов с перкислотами



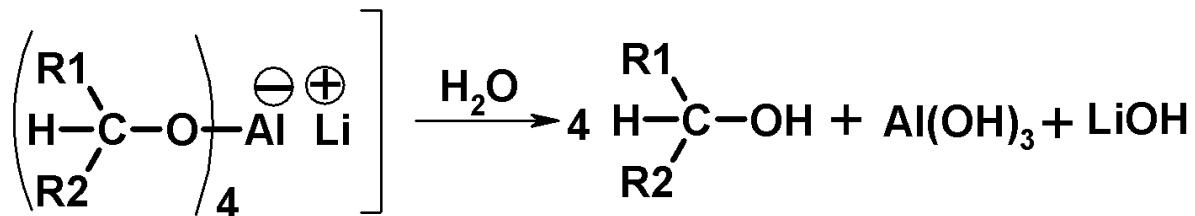
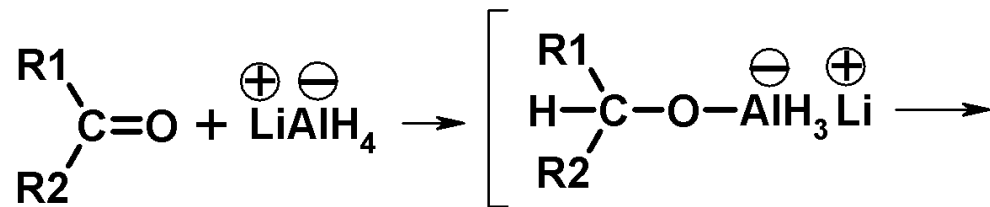
### Механизм: аниотропная миграция алкильной группы



## Восстановление альдегидов и кетонов

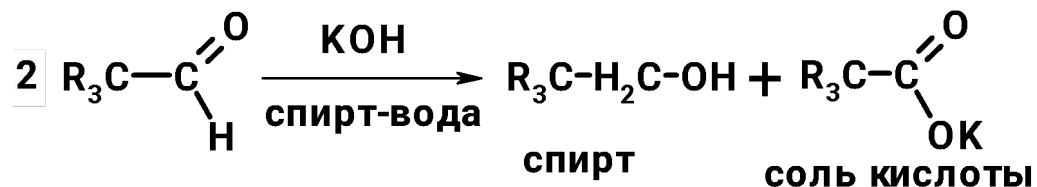
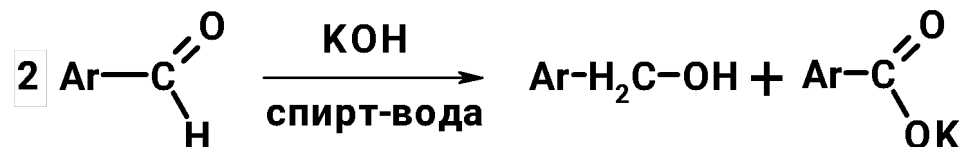


### Механизм восстановления $\text{LiAlH}_4$

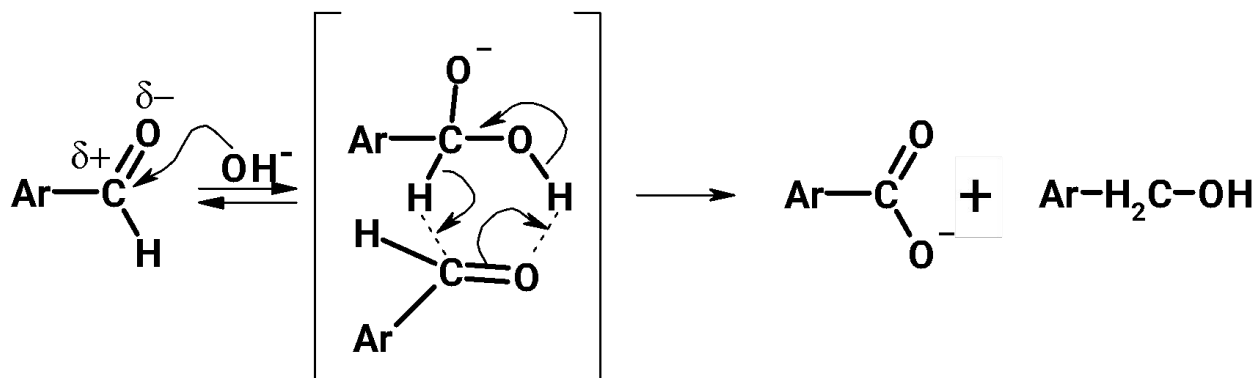


## Реакция С.Канницаро (окисление-восстановление)

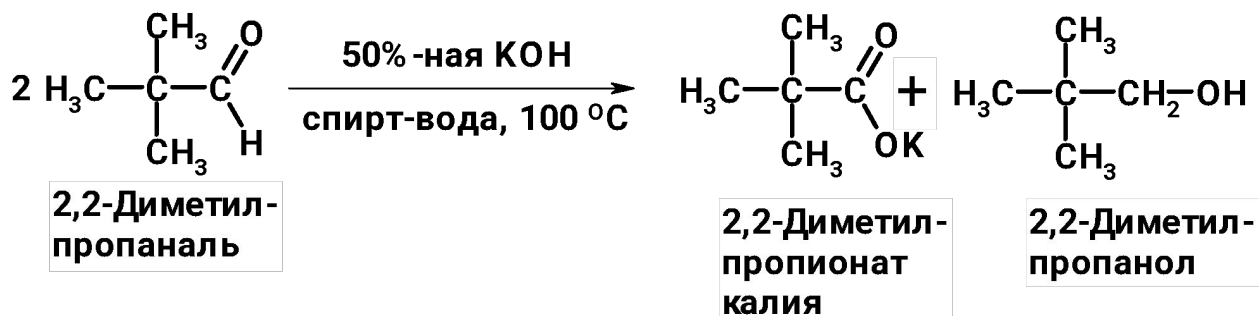
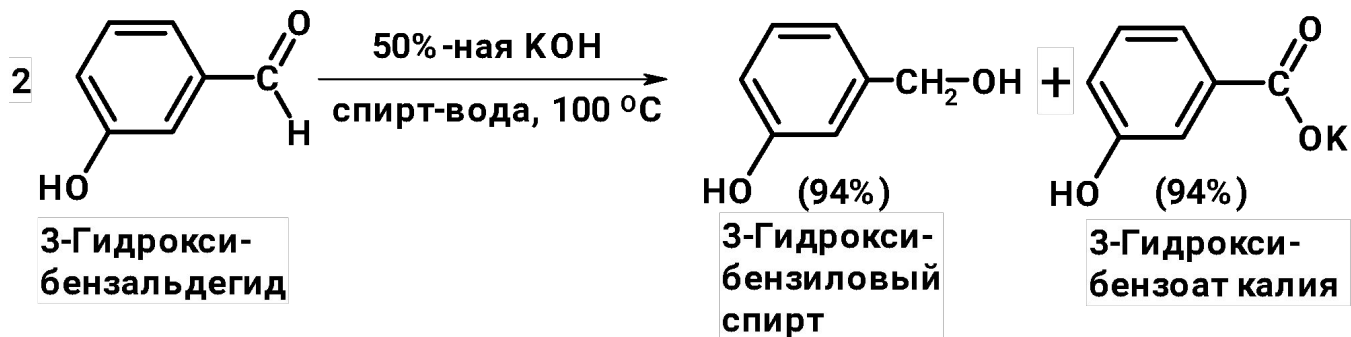
Альдегиды, не имеющие  $\alpha$ -С-Н-связей, в присутствии щелочи подвергаются реакции диспропорционирования:



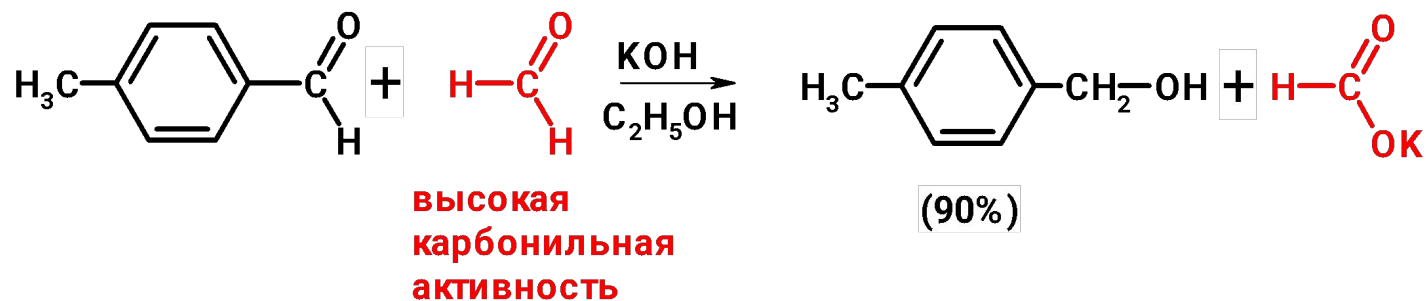
### Механизм



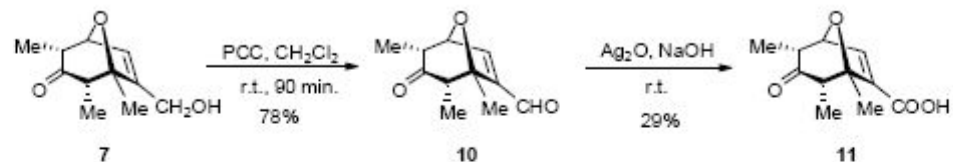
$$v = k[\text{ArCHO}]^2 \cdot [\text{OH}^-]$$



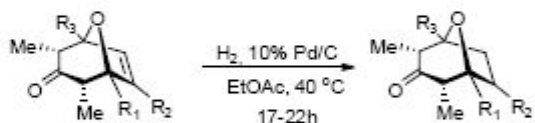
При перекрестной реакции Канницаро формальдегид превращается в формиат анион



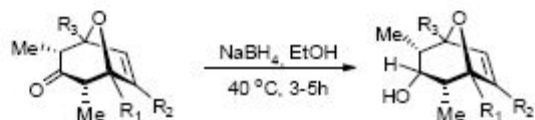
**Scheme 2.** Synthetic functional group interconversions of oxabicycles **6**, **7** and **9**.



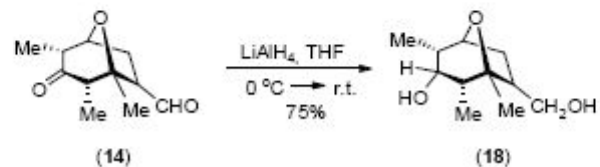
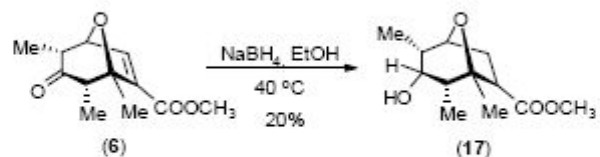
PCC-пиридиний хлорхромат



(6): R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = COOCH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = H (12): 92%  
 (7): R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH, R<sub>3</sub> = H (13): 88%  
 (10): R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = CHO, R<sub>3</sub> = H (14): 82%

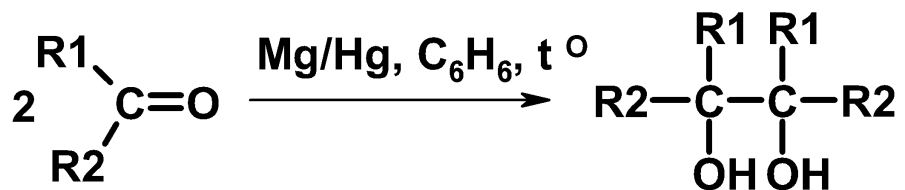


(7) (15): 83%  
 (9): R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = Me (16): 78%

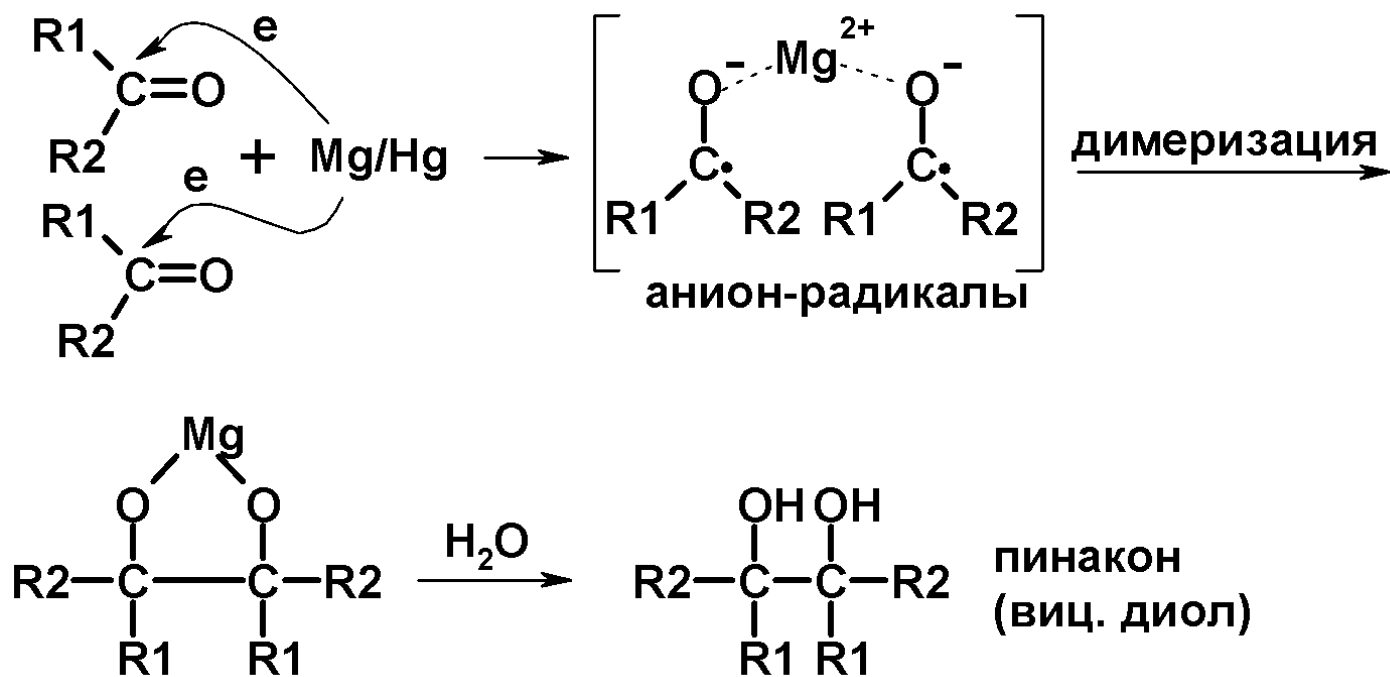




## Восстановление до пинаконов



### Механизм

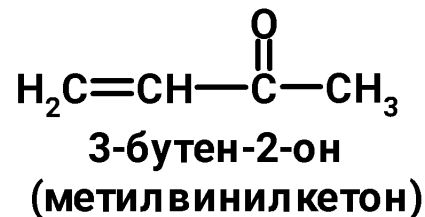
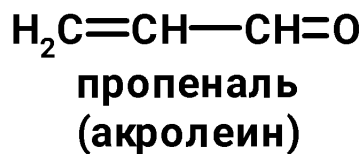
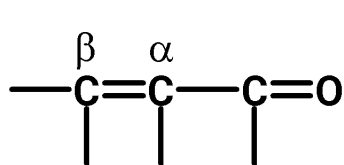


# Непредельные альдегиды и кетоны

## Непредельные несопряженные альдегиды и кетоны

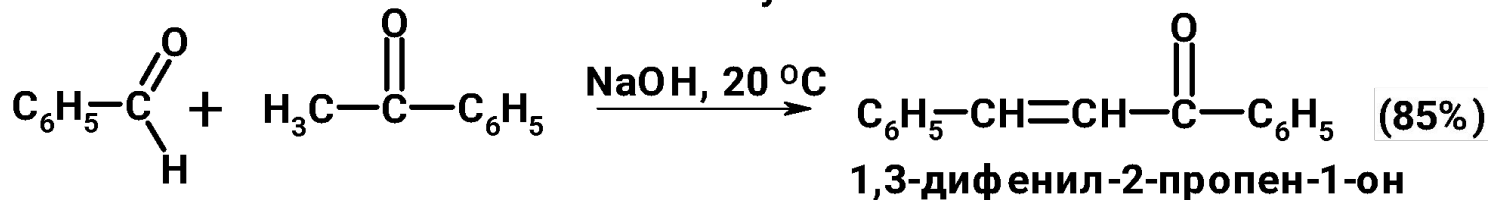
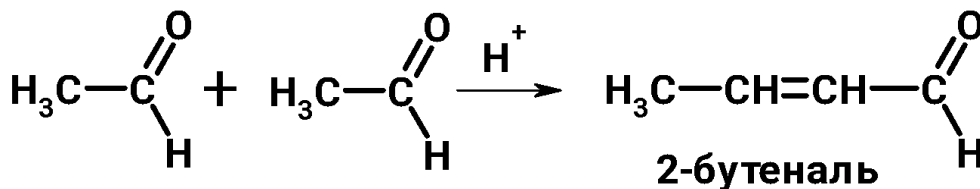


## Непредельные сопряженные ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенные) альдегиды и кетоны

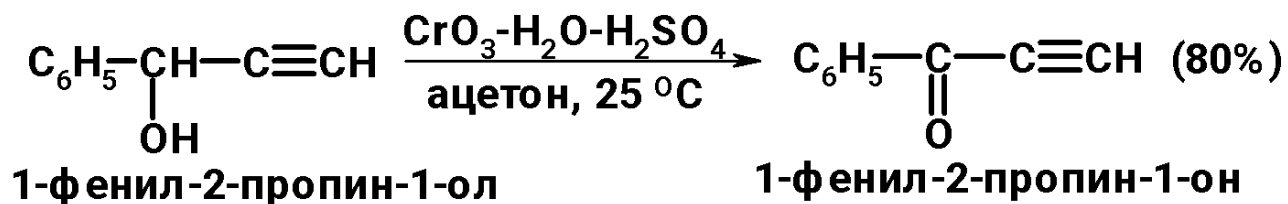
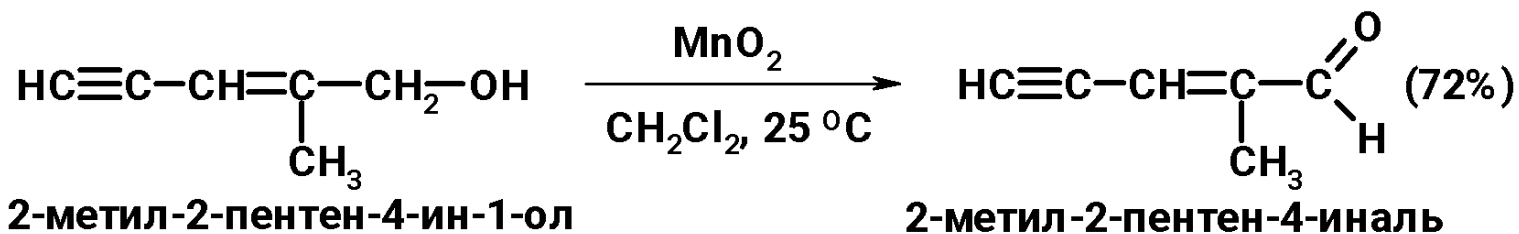


## Способы получения

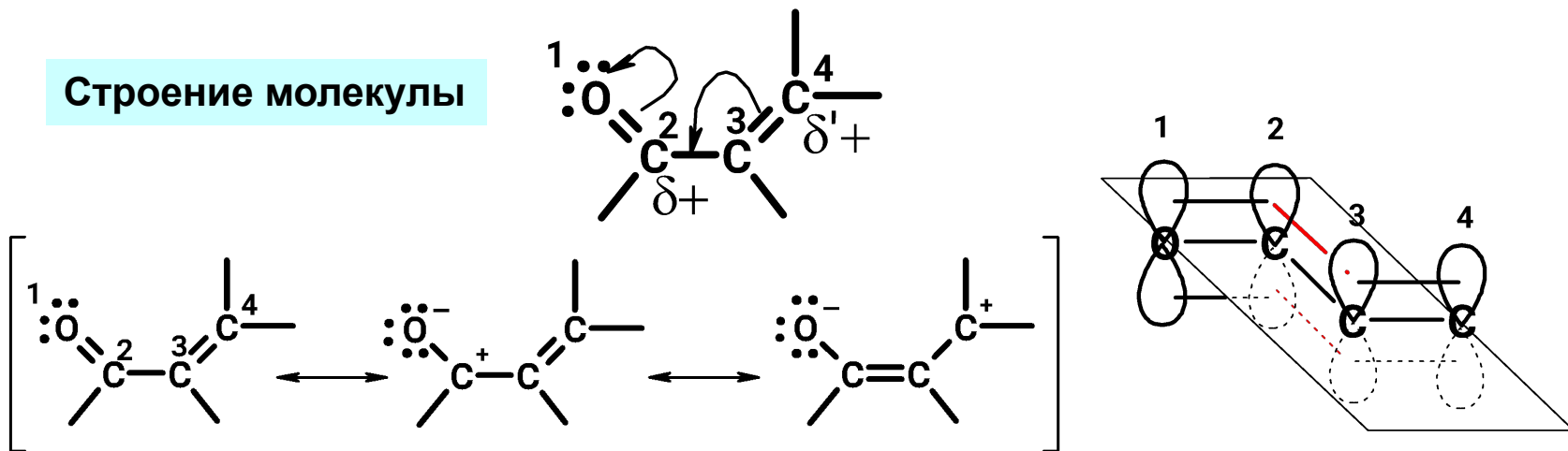
### Кротоновая конденсация

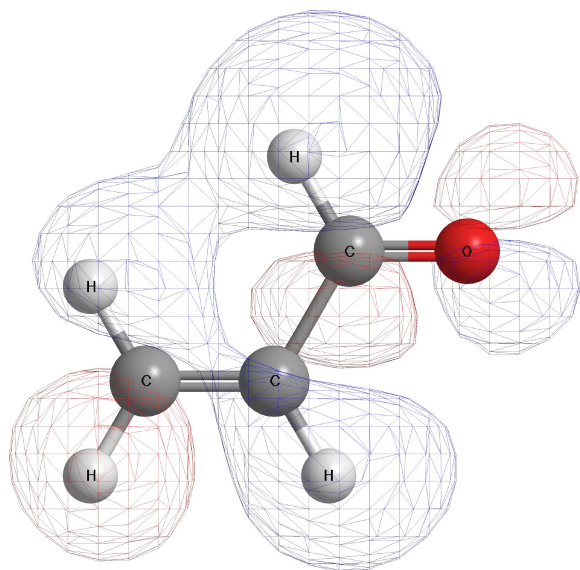


## Окисление ненасыщенных спиртов



## Строение молекулы

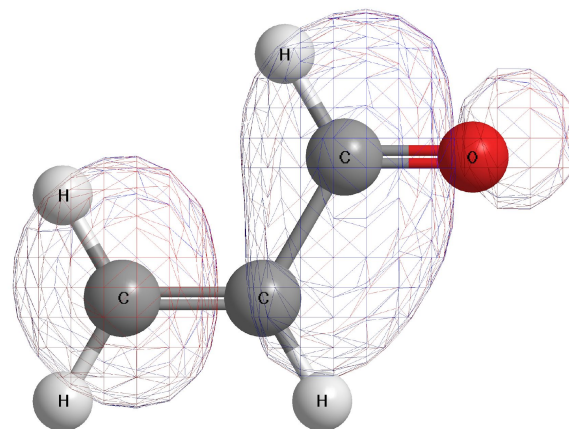




**ВЗМО**

Следствие сопряжения:

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



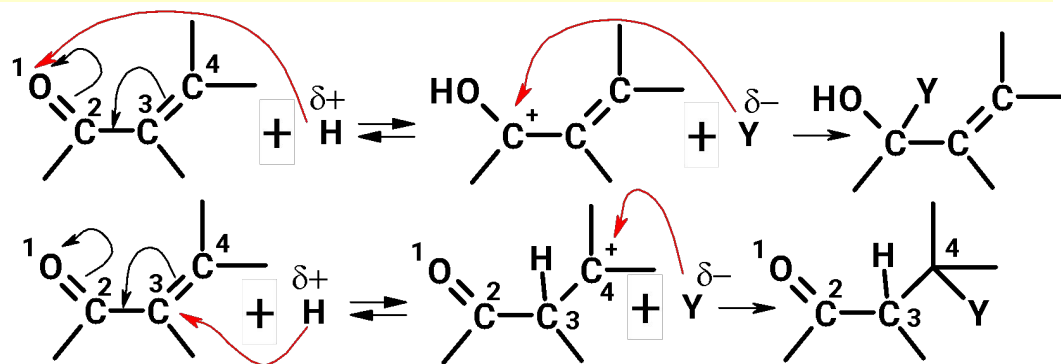
**НСМО**

# Химические свойства

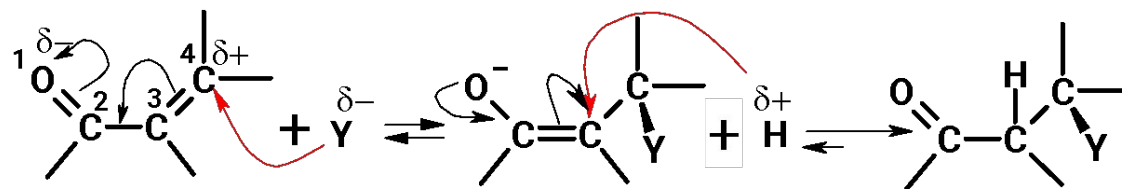
## Сопряженное присоединение

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

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



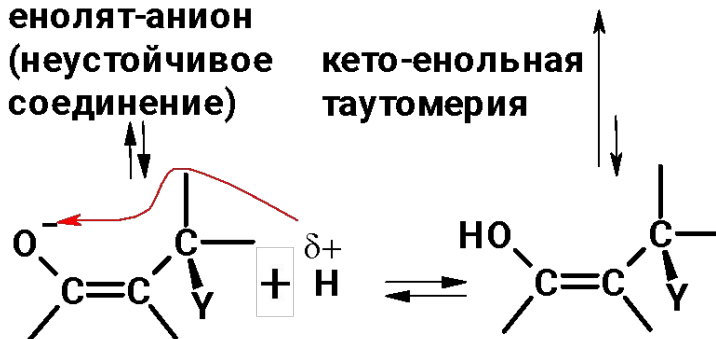
### 1,4-Присоединение к $\alpha,\beta$ -ненасыщенным енонам



нуклеофильная атака на активированную двойную связь

енолят-анион (неустойчивое соединение)

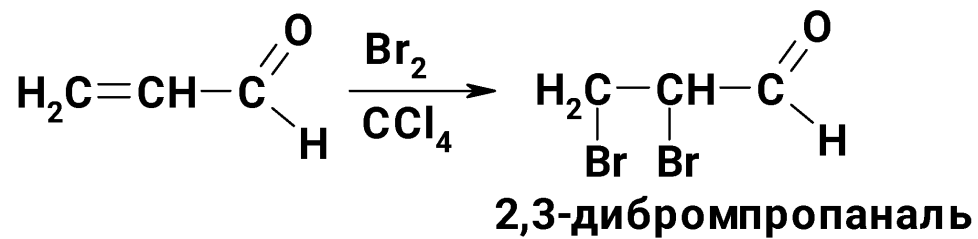
кето-енольная таутомерия



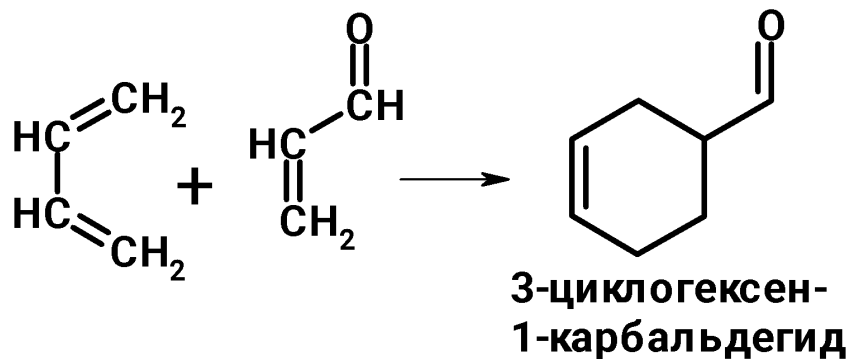
**продукт 1,4-присоединения - енол (неустойчивое соединение)**

## 1,2-Присоединение по С=С связи

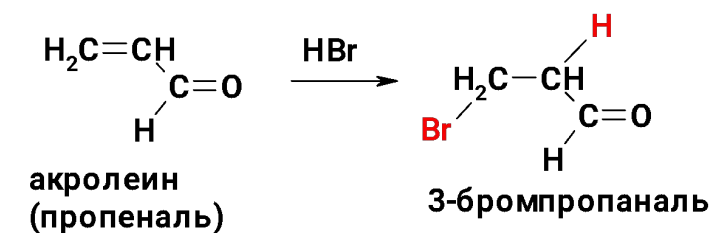
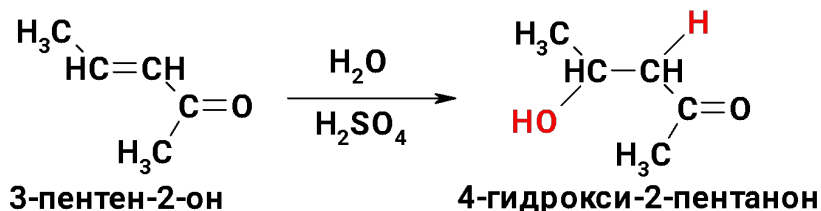
### Галогенирование



### Реакция Дильса-Альдера

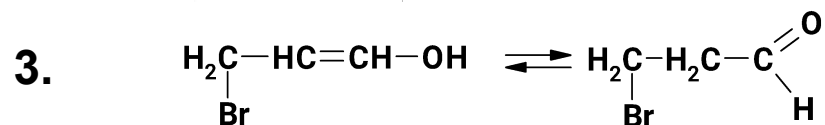
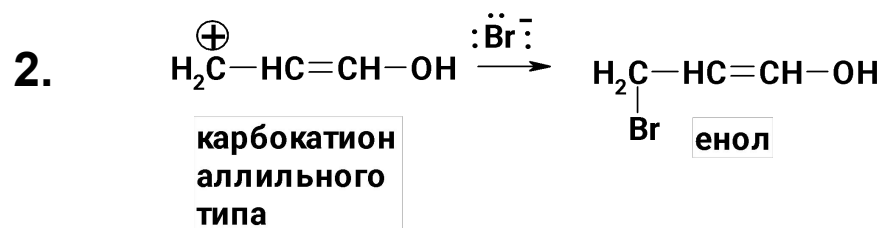
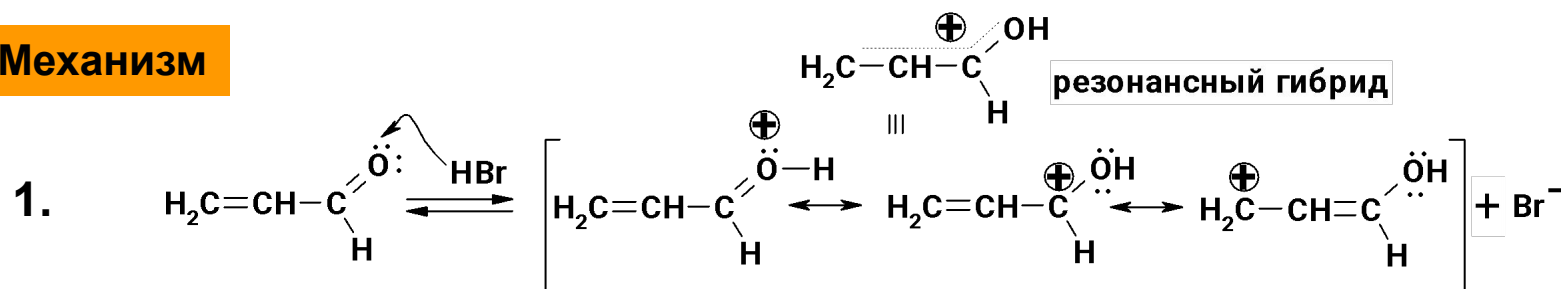


## 1,4-Присоединение электрофильных реагентов



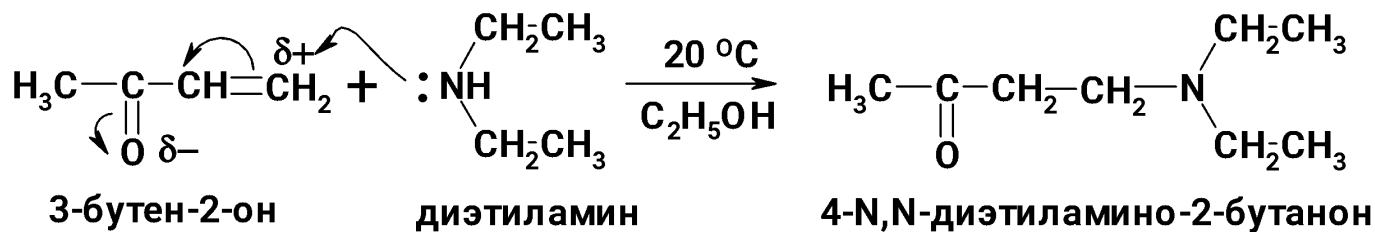
**НCl, HBr, H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/H<sup>+</sup> присоединяются «против» правила Марковникова**

### Механизм



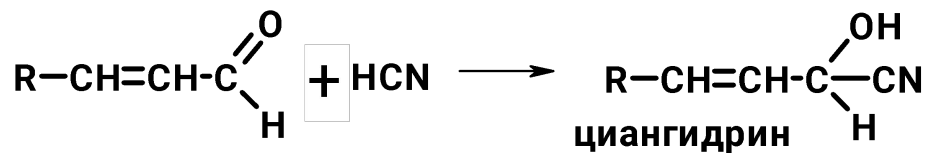
## 1,4-Присоединение нуклеофильных реагентов

### Присоединение аминов

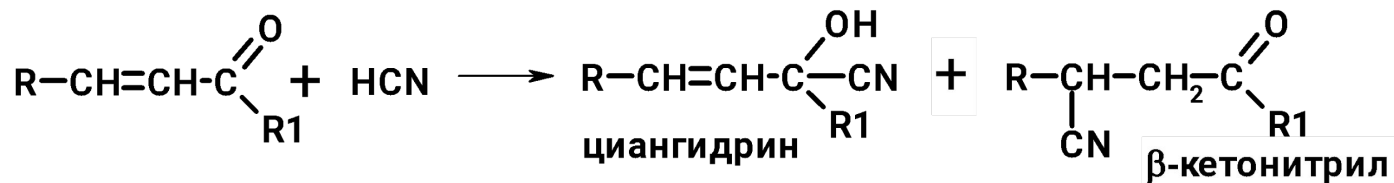


### Присоединение HCN

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



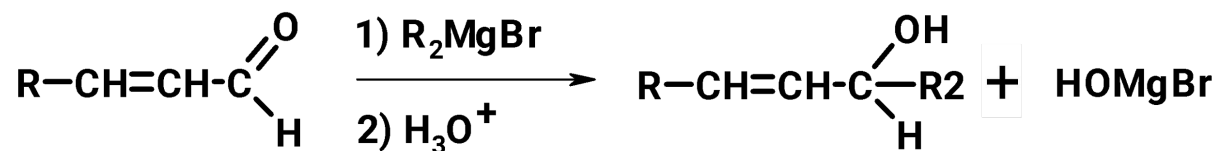
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения (стерические затруднения)



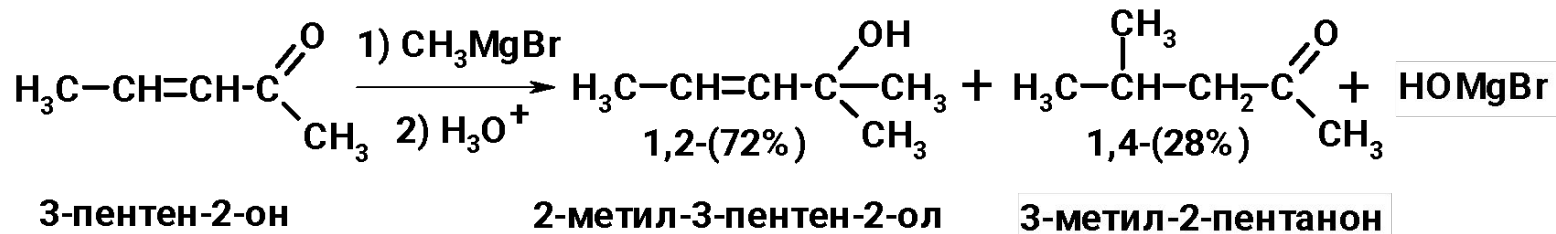
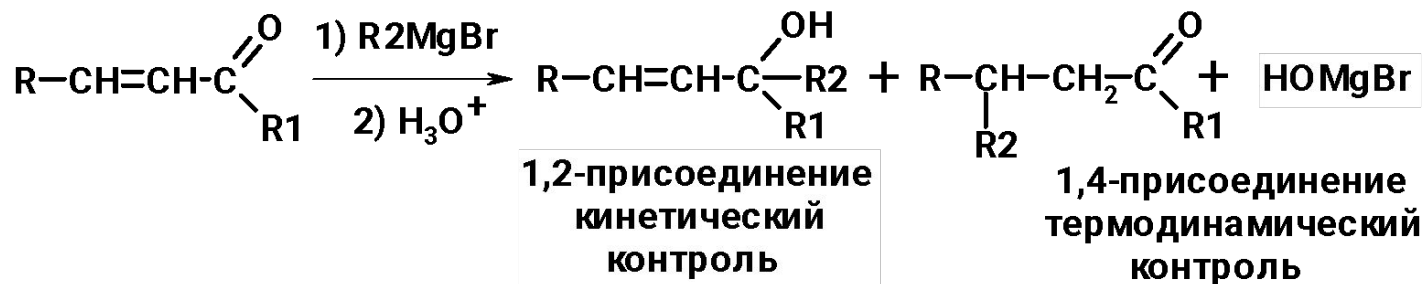


## Присоединение реактивов Гриньяра

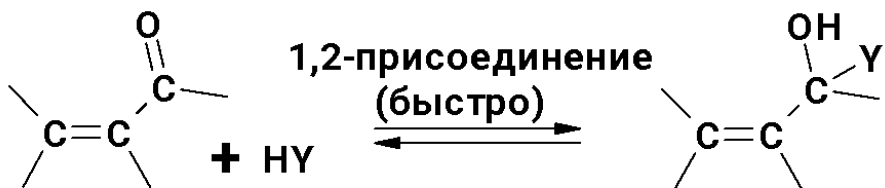
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов преимущественно протекает 1,2-присоединение по C=O связи



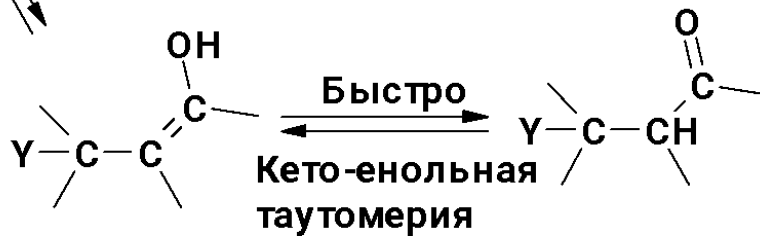
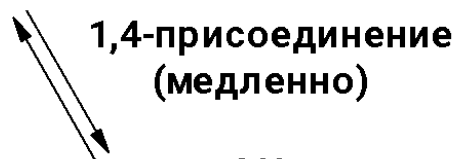
Для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов наблюдается конкуренция 1,2- и 1,4-присоединения



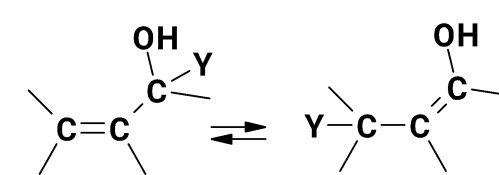
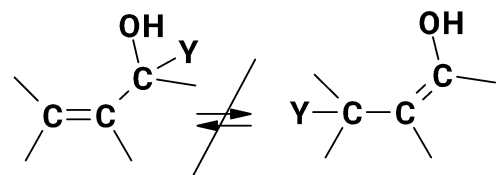
## Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением



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

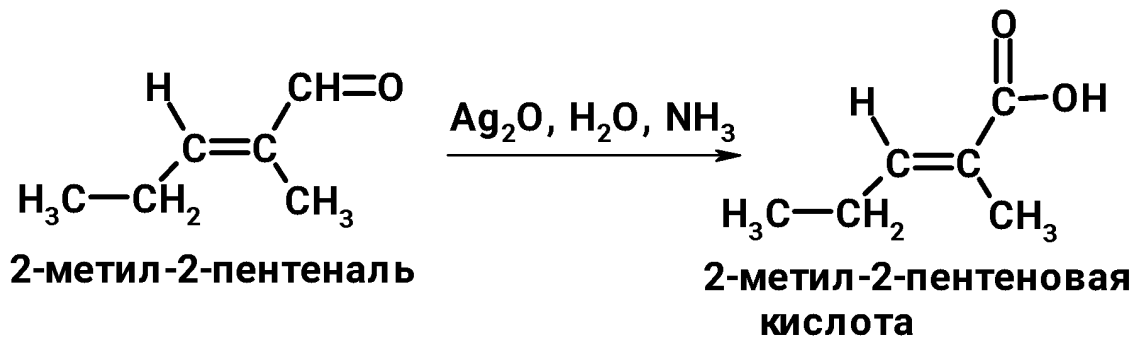


Более стабильный продукт, медленнее образуется. Продукты 1,2-и 1,4-присоединения находятся в равновесии. Термодинамический контроль.



## Окисление

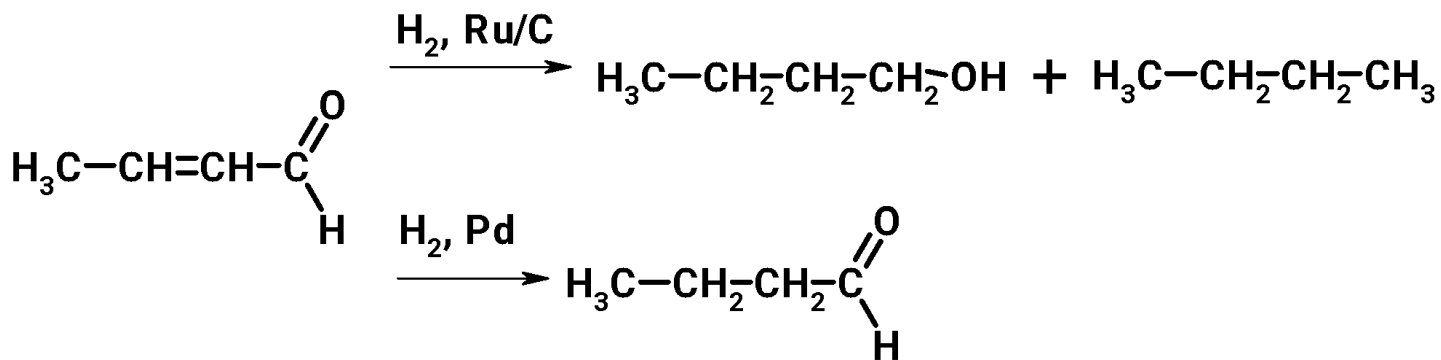
Окисление реактивом Толленса (реакция «серебряного зеркала»)



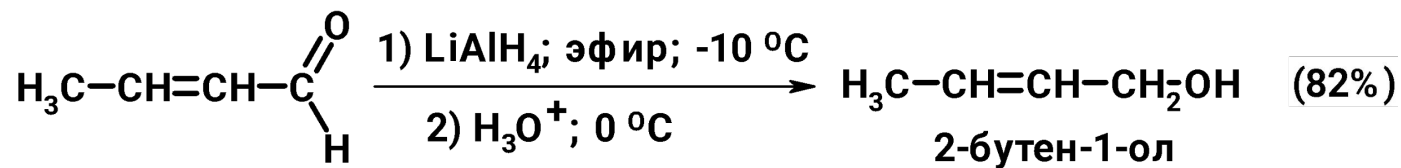
**В жестких условиях окисление проходит с разрушением молекулы.**

## Восстановление

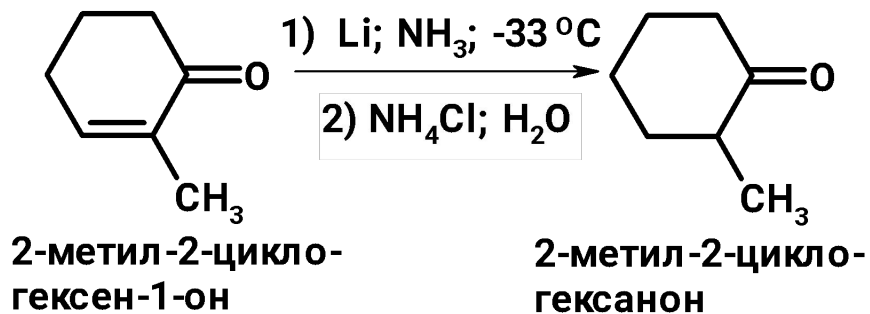
Каталитическое восстановление



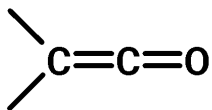
Селективное восстановление C=O группы.  
Восстановители  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$



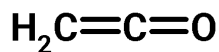
Селективное восстановление C=C группы.  
Восстановители  $\text{Li} / \text{NH}_3$ ;  $\text{Na} / \text{Hg}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .



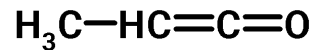
## Кетены



кумулятивные  
двойные связи



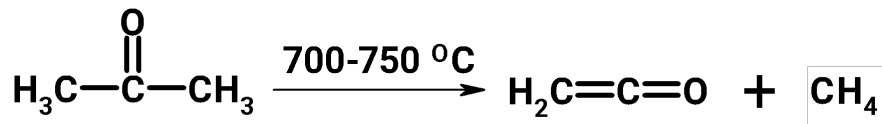
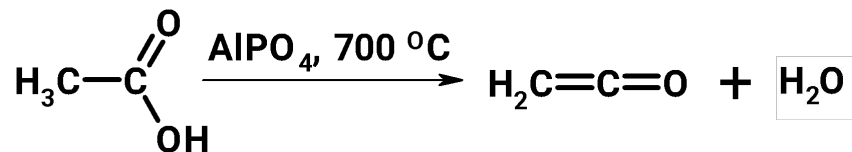
кетен



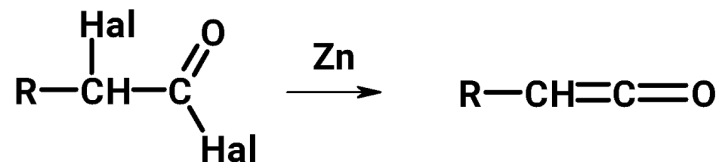
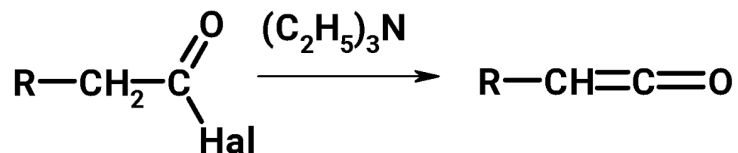
метилкетен

## Способы получения

### Пиролиз

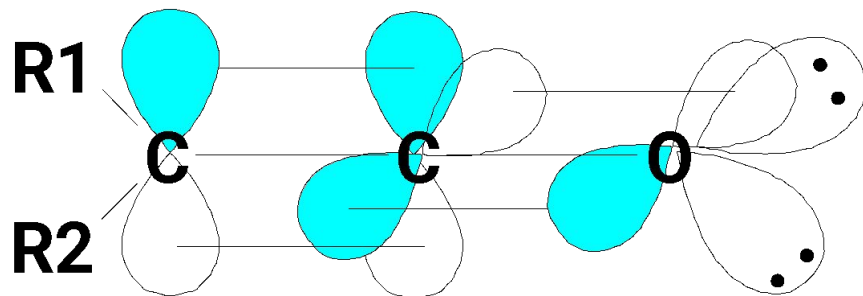
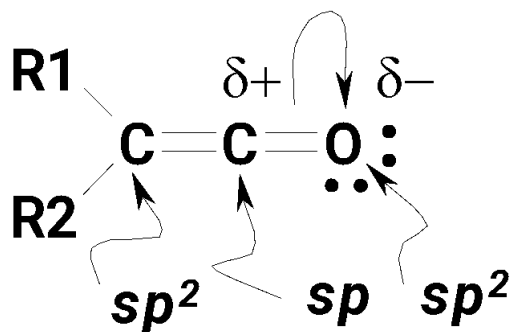


## Дегидрогалогенирование галогенангидридов карбоновых кислот



## Физические свойства и строение молекулы

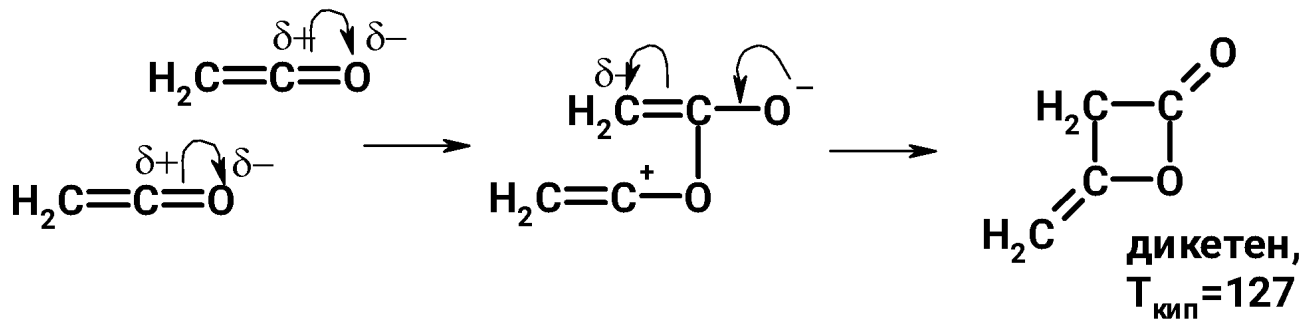
Кетен – газ,  $T_{\text{кип}} = -41 \text{ } ^\circ\text{C}$



## Химические свойства

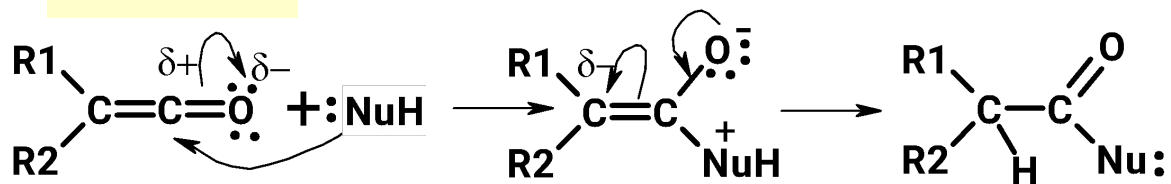
### Димеризация

Кетен в жидком состоянии димеризуется

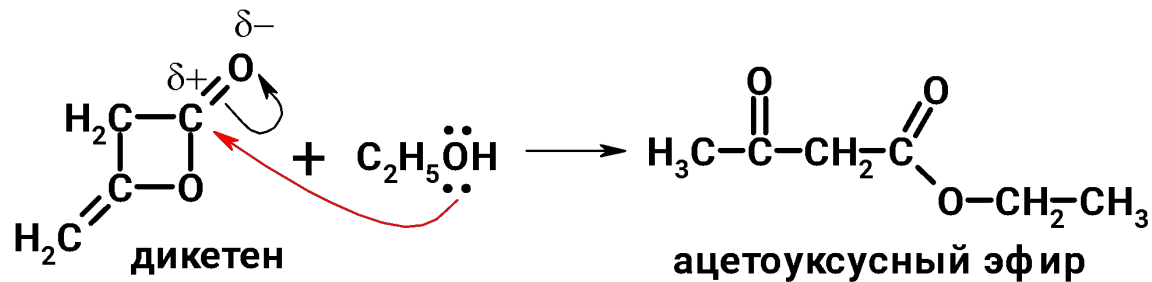
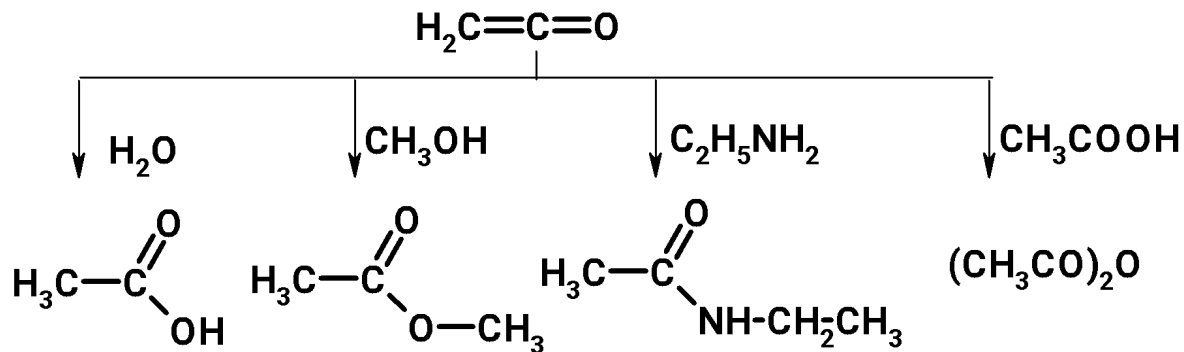


## Реакции с нуклеофилами

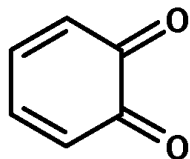
### Механизм



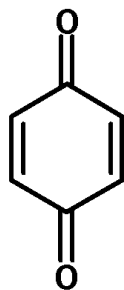
### Примеры реакций



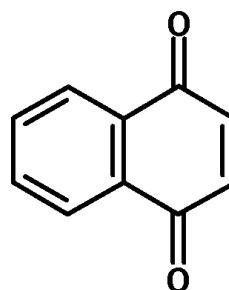
# Хиноны



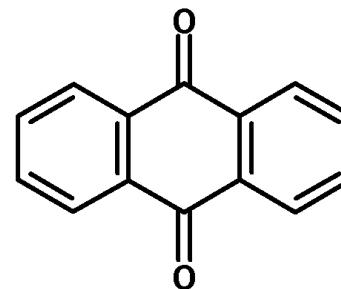
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



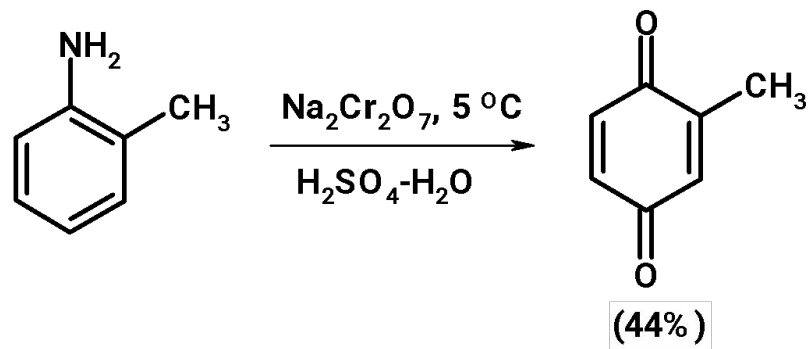
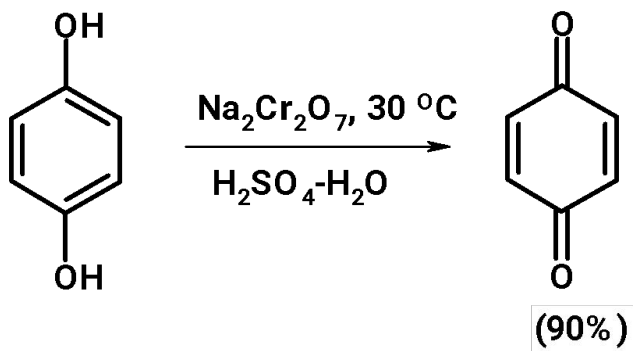
1,4-нафтохинон



9,10-антрахинон

## Способы получения

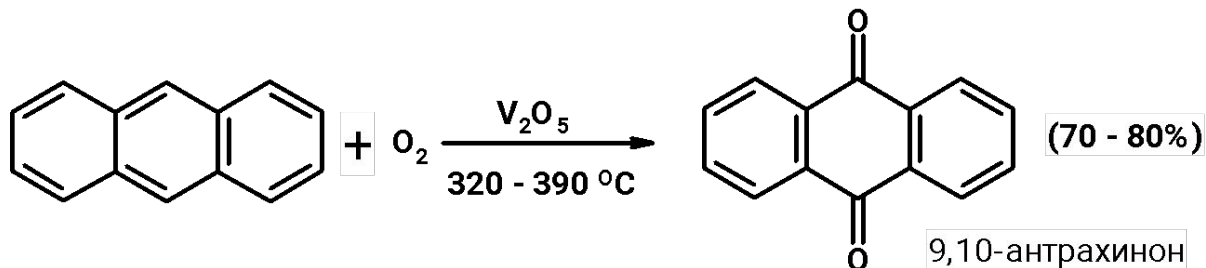
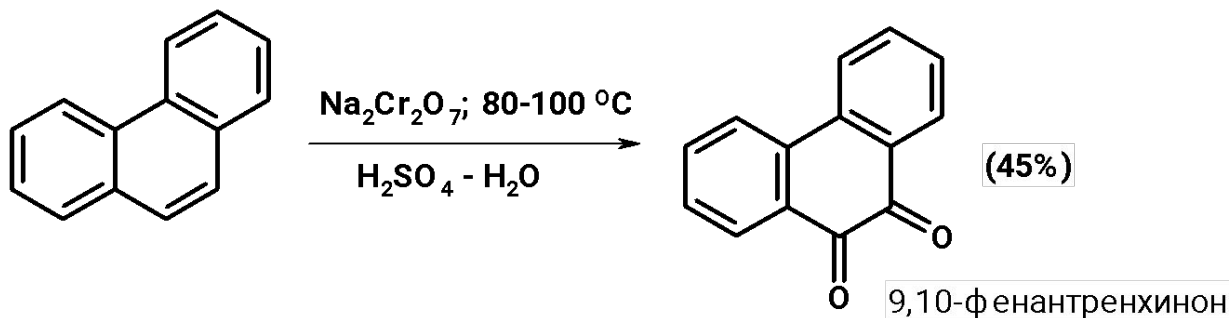
## Реакция окисления фенолов и аминов



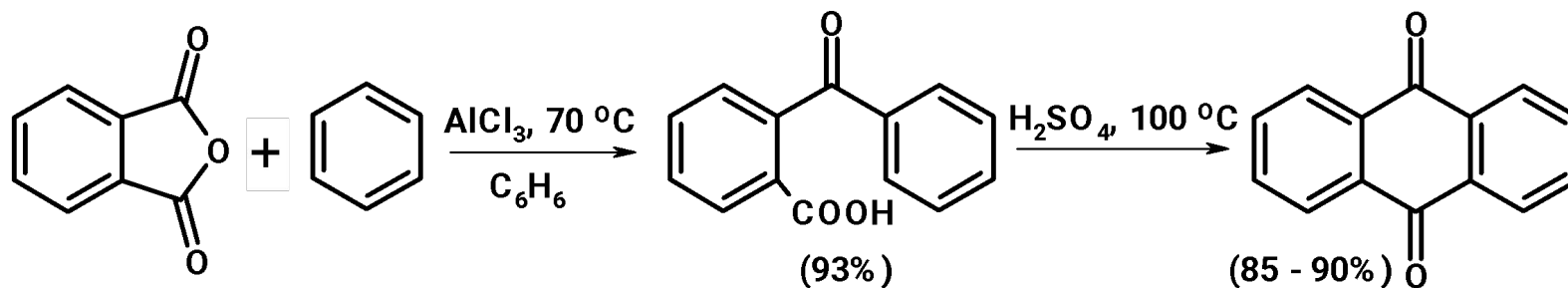


## Окисление полициклических ароматических углеводородов

Промышленный метод получения антрахинона и фенантрехинона

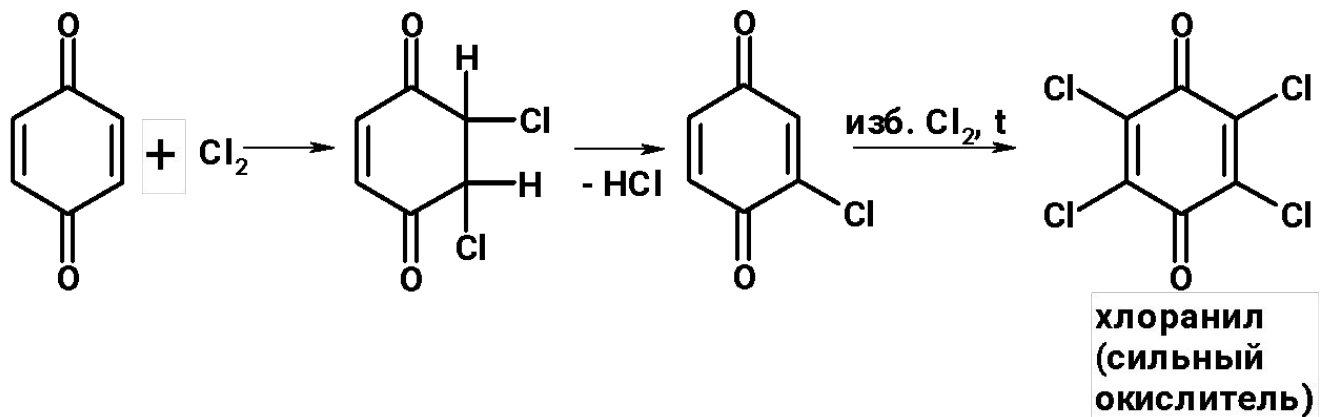
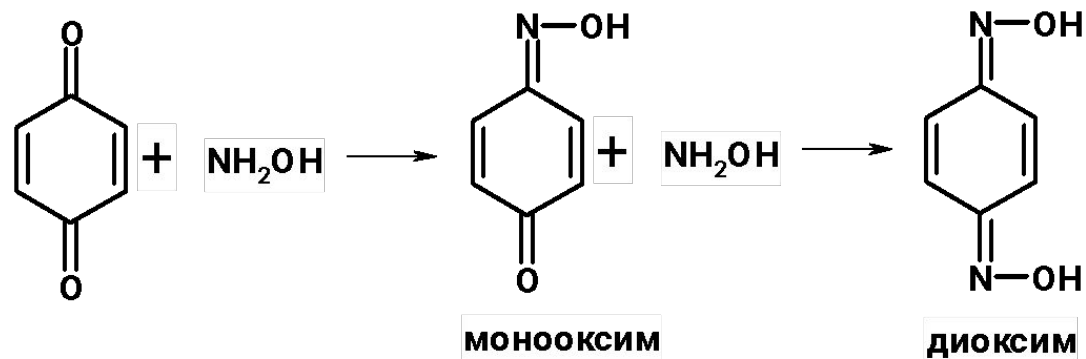


## Ацилирование бензола

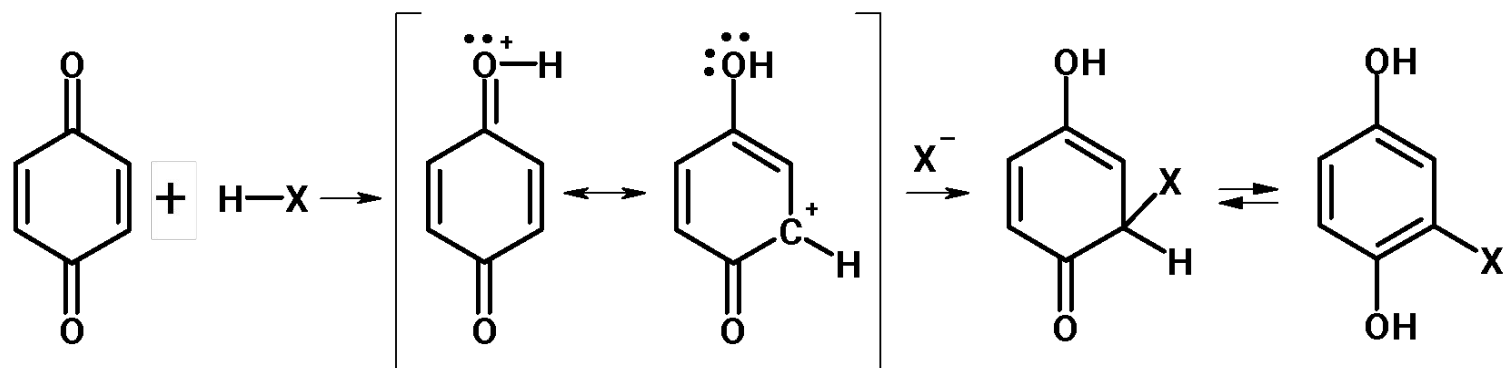




## 1,2-Присоединение

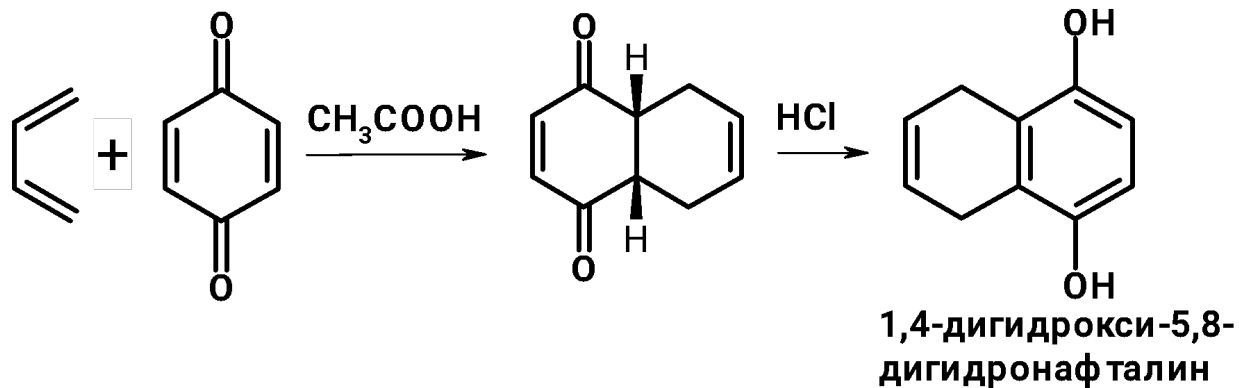


## 1,4-Присоединение

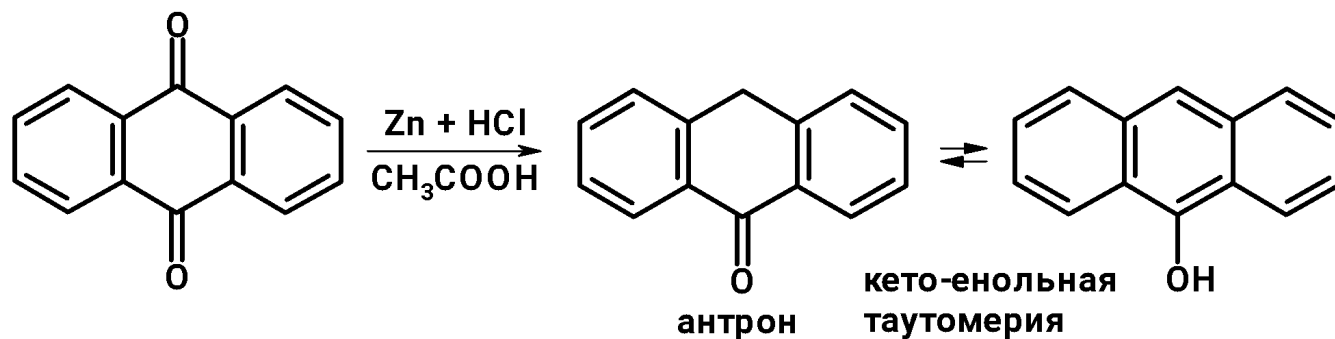


X = Cl, Br, CH<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH

## Реакция Дильса-Альдера



## Восстановление антрахинона



## Электрофильное замещение

