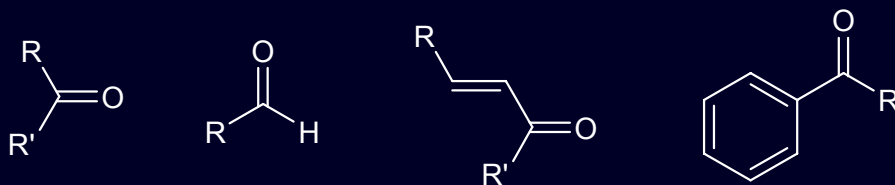
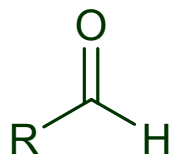


Карбонильные соединения

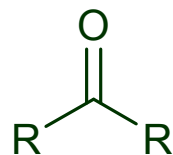


Под **КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ** в органической химии понимают вещества, содержащие в молекуле карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$ и не содержащие связанных непосредственно с нею гетероатомов или других функциональных групп.

Разновидности **КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**



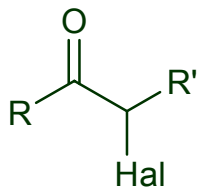
АЛЬДЕГИДЫ



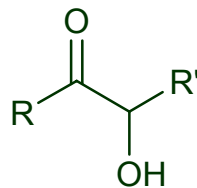
КЕТОНЫ

R, R' = Алкил, Арил, Винил

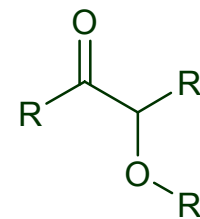
к группе карбонильных соединений также принято относить, например:



галогенкарбонильные



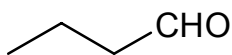
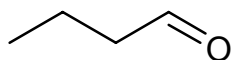
гидроксикарбонильные



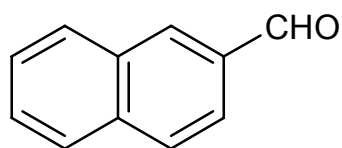
алкоксикарбонильные

Номенклатура

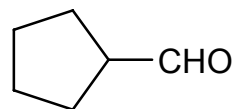
Номенклатура IUPAC (заместительная)



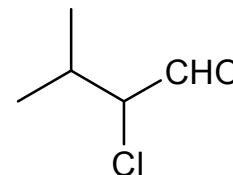
бутаналь



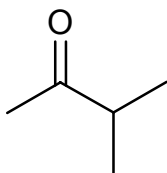
нафталин-2-карбальдегид



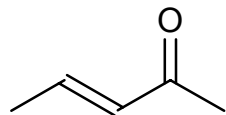
циклопентанкарбальдегид



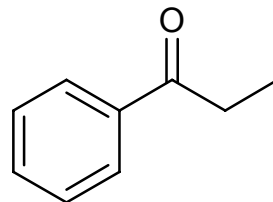
2-хлор-3-метилбутаналь



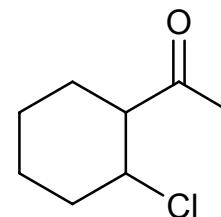
3-метилбутанон-2



(3E)-3-пентен-2-он



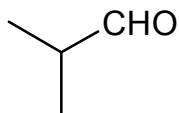
1-фенил-1-пропанон



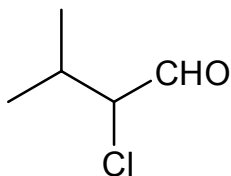
1-(2-хлорциклогексил)этанон

Номенклатура

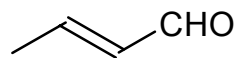
Тривиальные названия; радикало-функциональная номенклатура



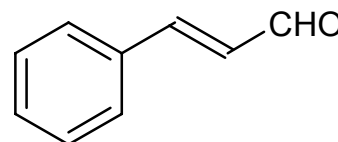
изомасляный
альдегид



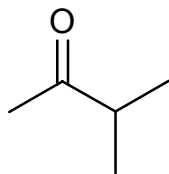
α -хлоризовалериановый
альдегид



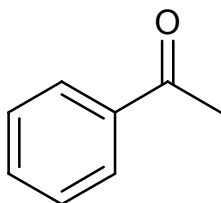
кротоновый
альдегид



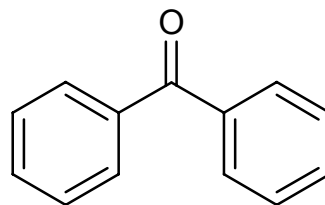
коричный
альдегид



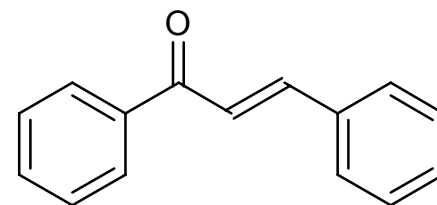
метилизопропилкетон



ацетофенон



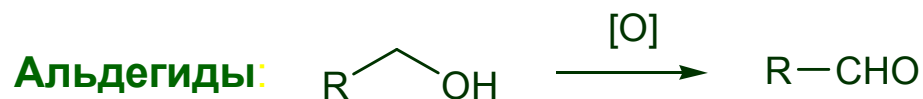
бензофенон



халкон

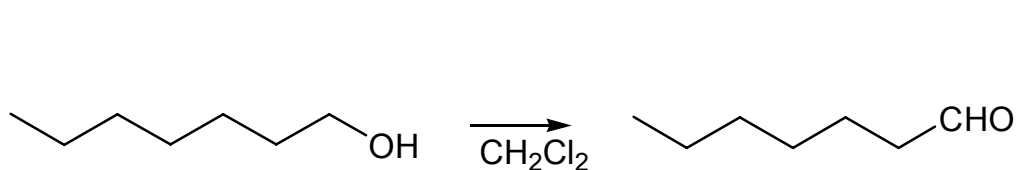
Методы получения

1. Окисление спиртов

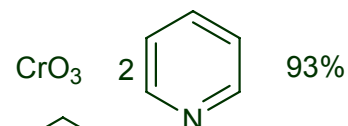


Следует использовать **мягкие окислители!**

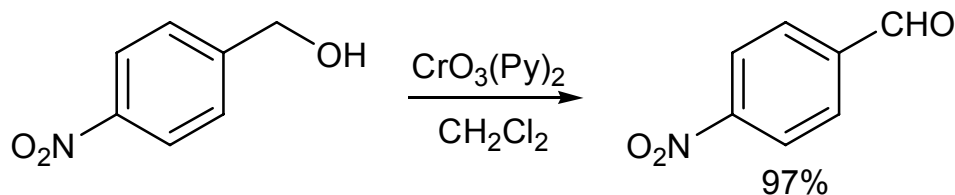
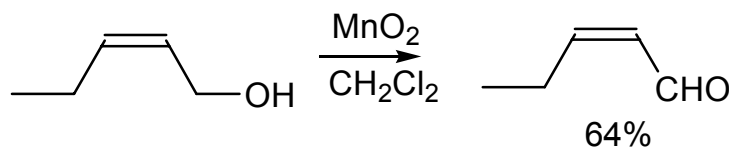
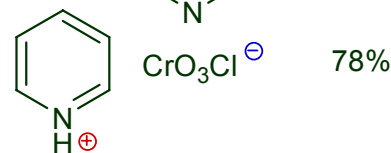
комплексы CrO_3 с пиридином или аминами в CH_2Cl_2 или CHCl_3 ;
 MnO_2 в CH_2Cl_2 или гексане



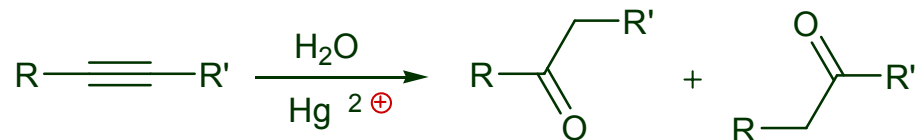
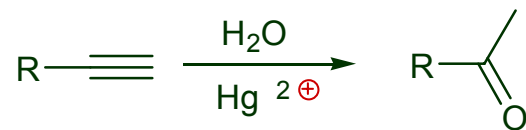
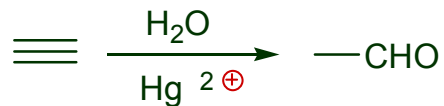
Коллинс



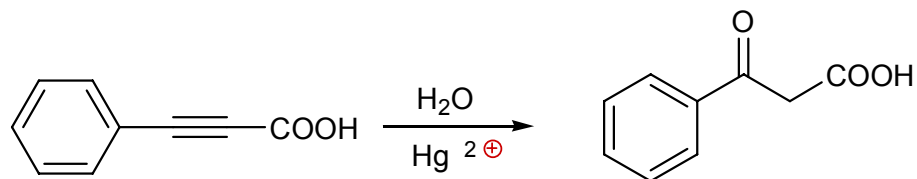
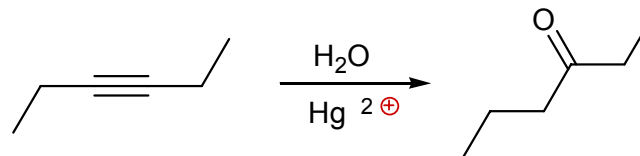
Кори



2А. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

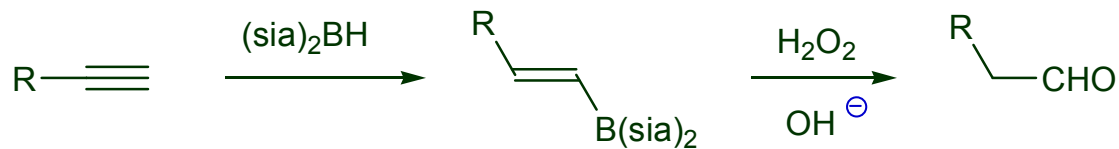


симметричные алкины –
единственный продукт

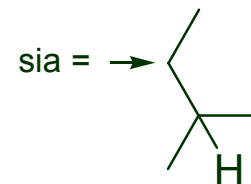


2Б. Гидроборирование-окисление алкинов

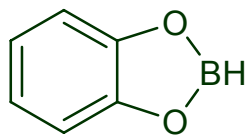
альдегиды:



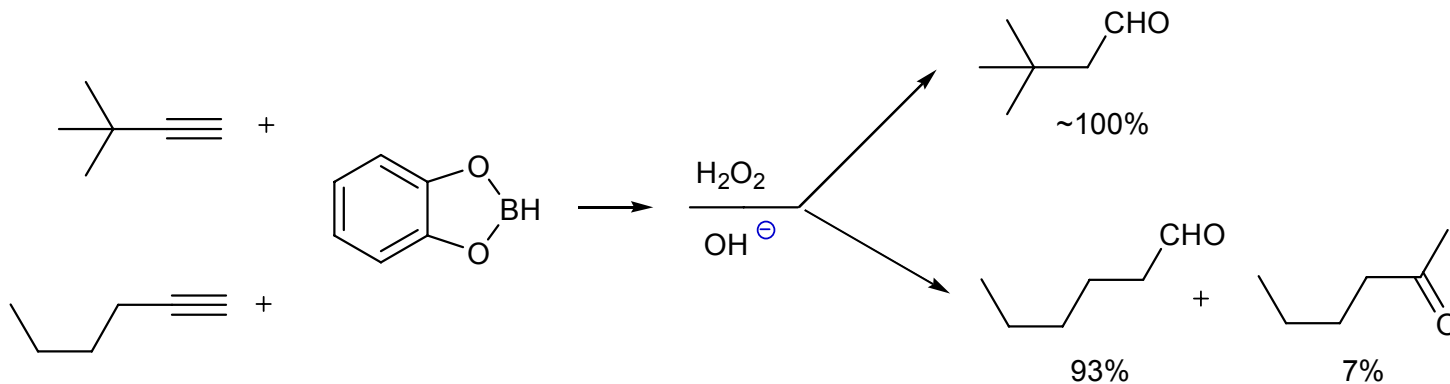
$(\text{sia})_2\text{BH}$ - дисиамилборан



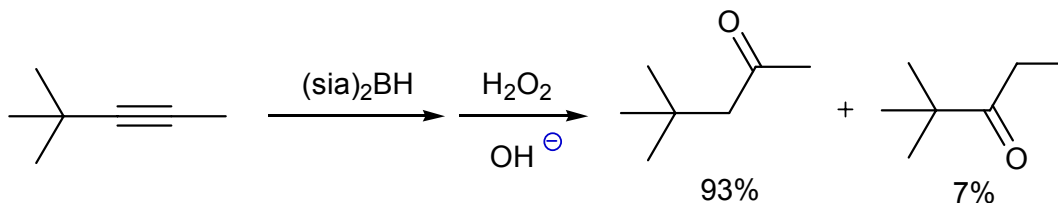
эффективен также



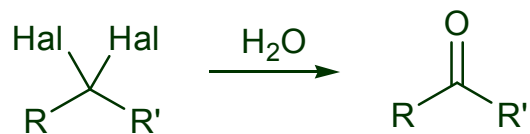
пирокатехинборан



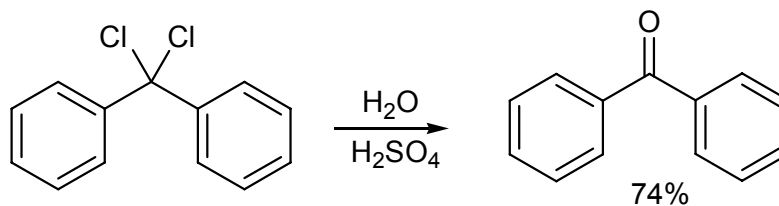
кетоны:



3. Гидролиз дигалогенпроизводных



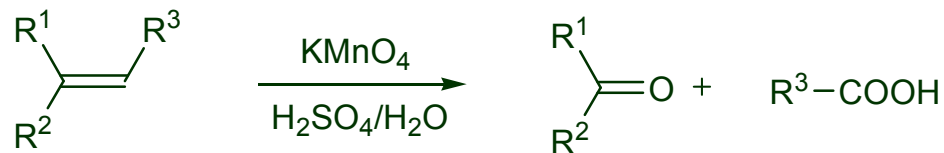
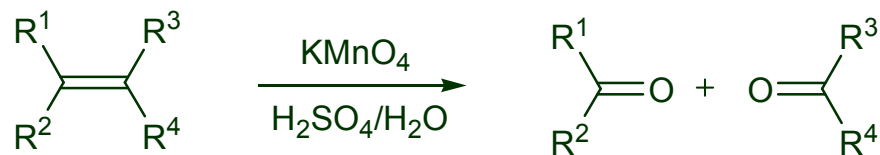
например:



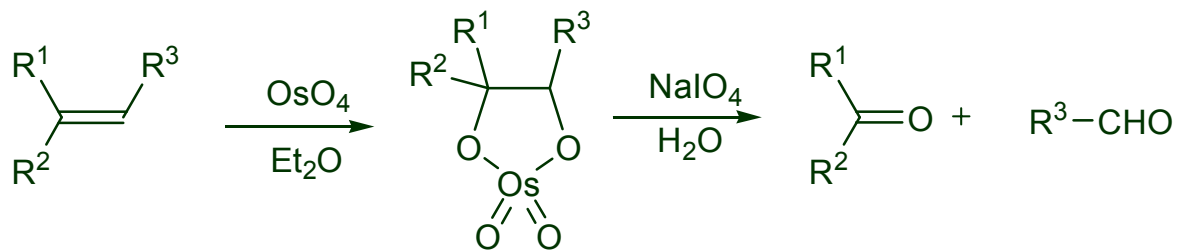
реакция находит **ограниченное** применение:



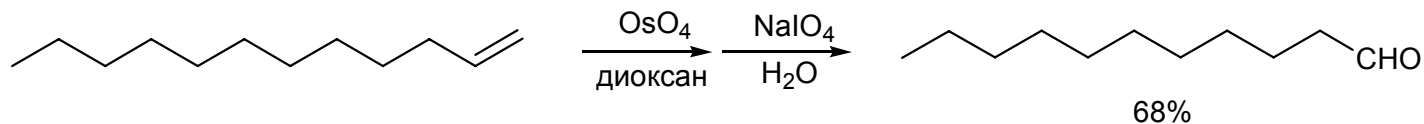
4. Окислительное расщепление алкенов



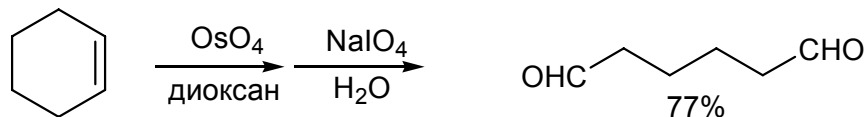
НИЗКИЕ выходы;
НЕВОЗМОЖНО получение альдегидов



удовлетворительные или
высокие выходы



примеры:

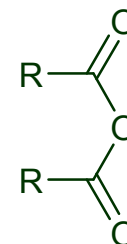
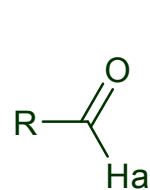


5. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

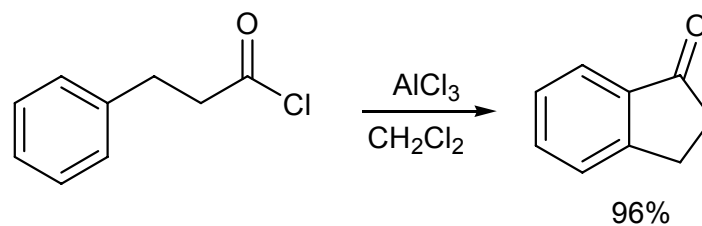
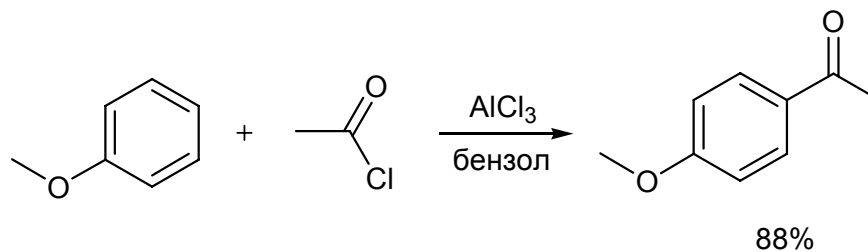


в зависимости от структуры реагентов используют различные катализаторы

ацилирующие агенты:

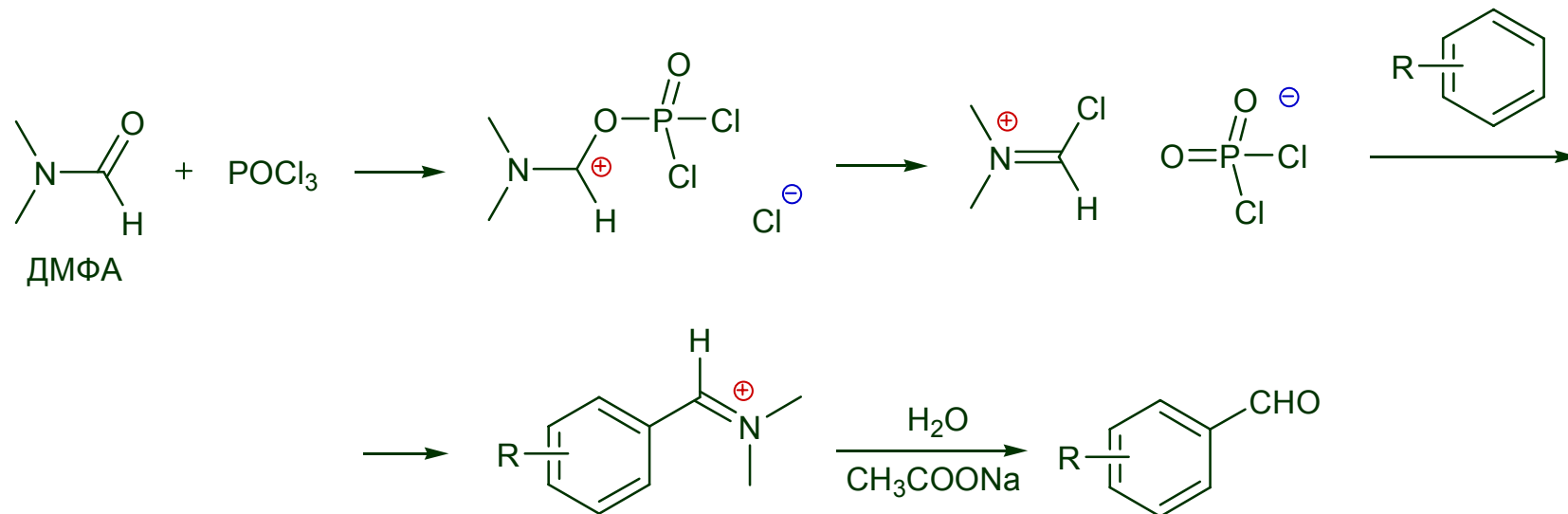


примеры:

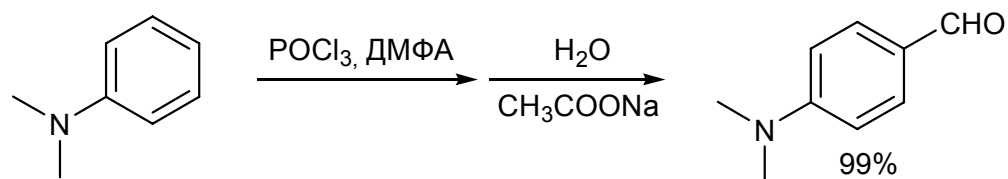


6. Формилирование по Вильсмейеру

реагируют только **активные** арены

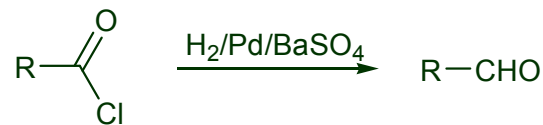


пример:



7. Из производных карбоновых кислот

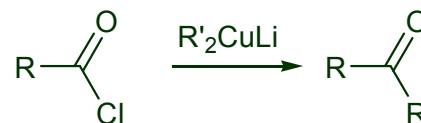
Хлорангидриды - альдегиды



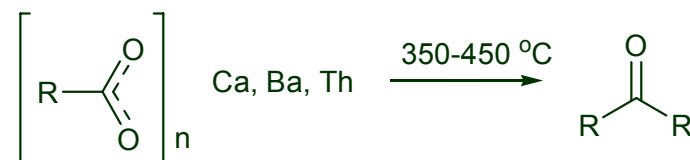
Сложные эфиры - альдегиды



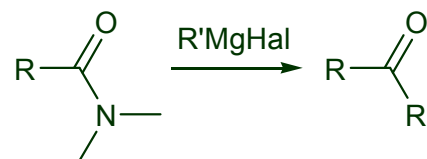
Хлорангидриды - кетоны



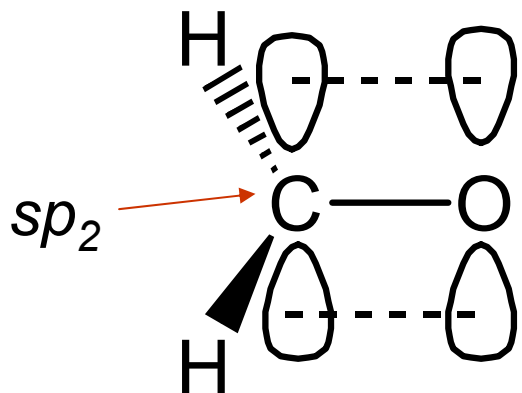
Соли карбоновых кислот - кетоны



Амиды - кетоны

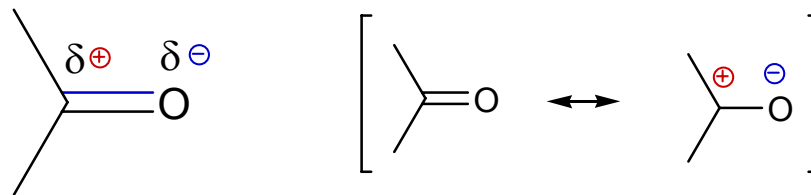


Структура формальдегида



	C=O	C-H
Длина связи:	1.20 Å	1.10 Å
Валентный угол:	121.8 °	116.5 °

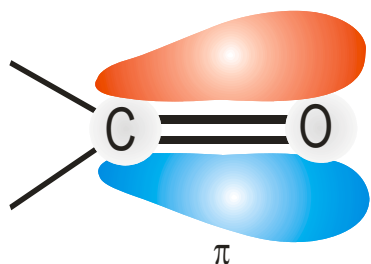
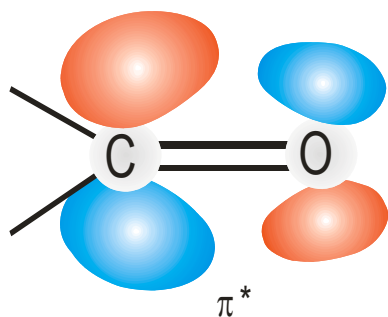
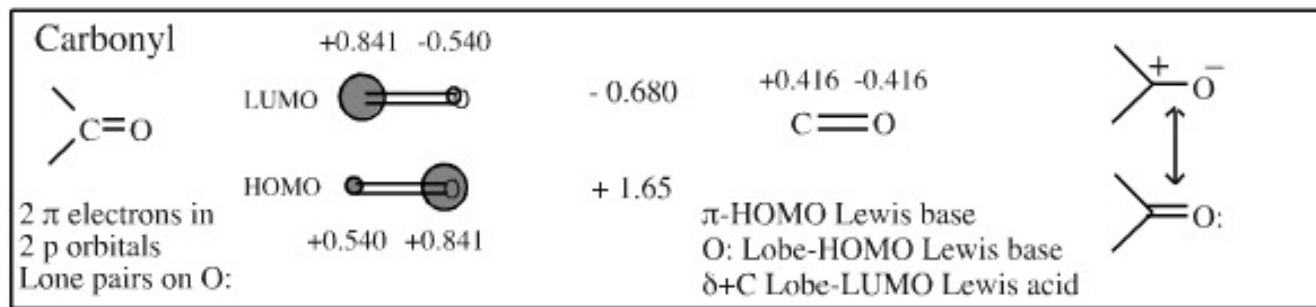
Распределение электронной плотности в карбонильных соединениях



Полярность карбонильной группы обусловлена различием в электроотрицательности O (3.5) и C (2.5)

Поляризуемость карбонильной группы обусловлена лабильностью π -электронов O и C

Строение карбонильной группы

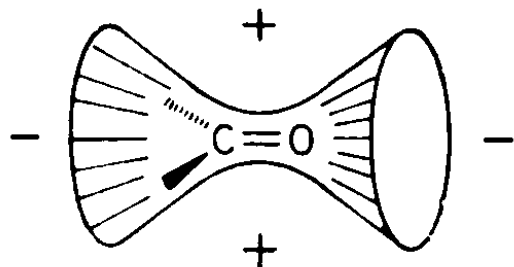


π -орбитали карбонильной группы несимметричны. Вклад С и О в образование связывающей МО (НОМО) и разрыхляющей МО (LUMO) различен.

С электрофилами взаимодействует занятая парой электронов СМО: электрофил атакует по атому О. С нуклеофилами взаимодействует вакантная РМО, атака по атому С.

"Вклад" базисной орбитали в МО определяет легкость образования связи с электрофилом или нуклеофилом. А направление атаки определяет заряд: **эффективный заряд на С равен +0.416**

Спектры ЯМР карбонильных соединений



- Области экранирования (+, сдвиг вправо, в сильное поле) и дезэкранирования (-, сдвиг влево, в слабое поле) для карбонильной группы

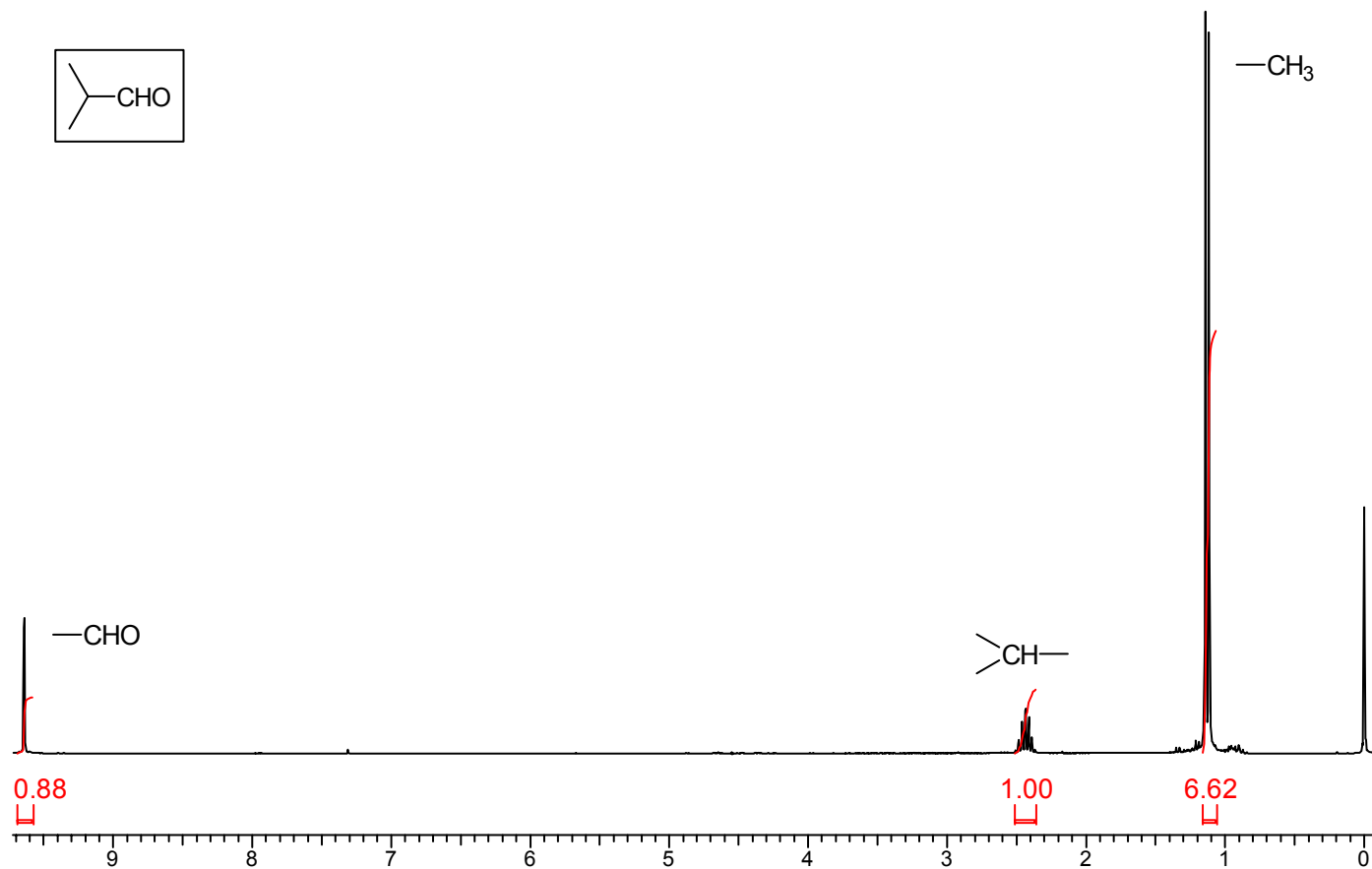
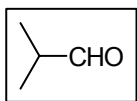
Спектры ^1H ЯМР

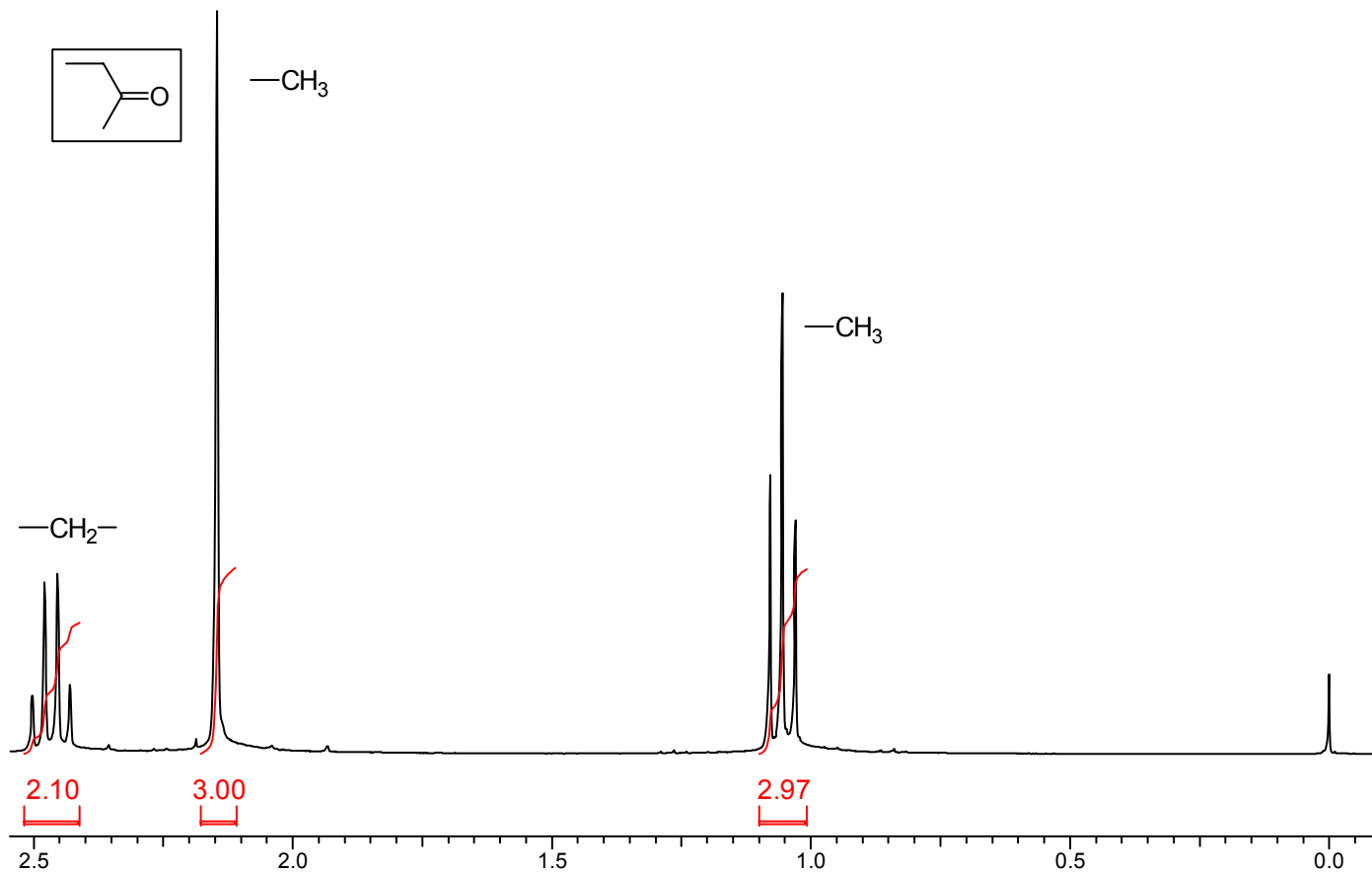
Альдегиды: характерным является сигнал группы $-\text{CHO}$, обычно расположенный в области 9.5-10.5 м.д.

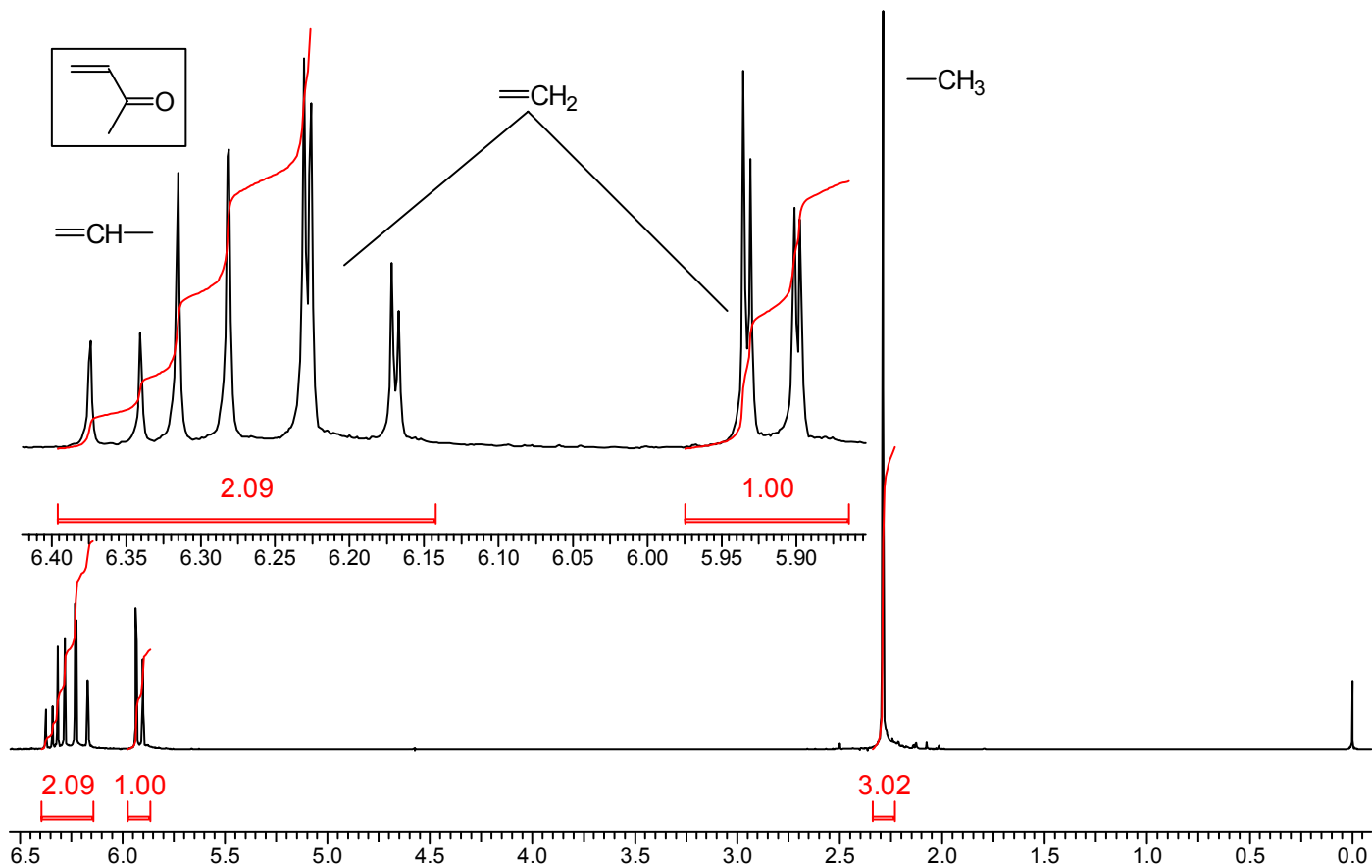
Альдегиды и кетоны: Сигналы протонов алкильных групп, расположенных рядом с карбонильной, обычно лежат в области 2-3 м.д.

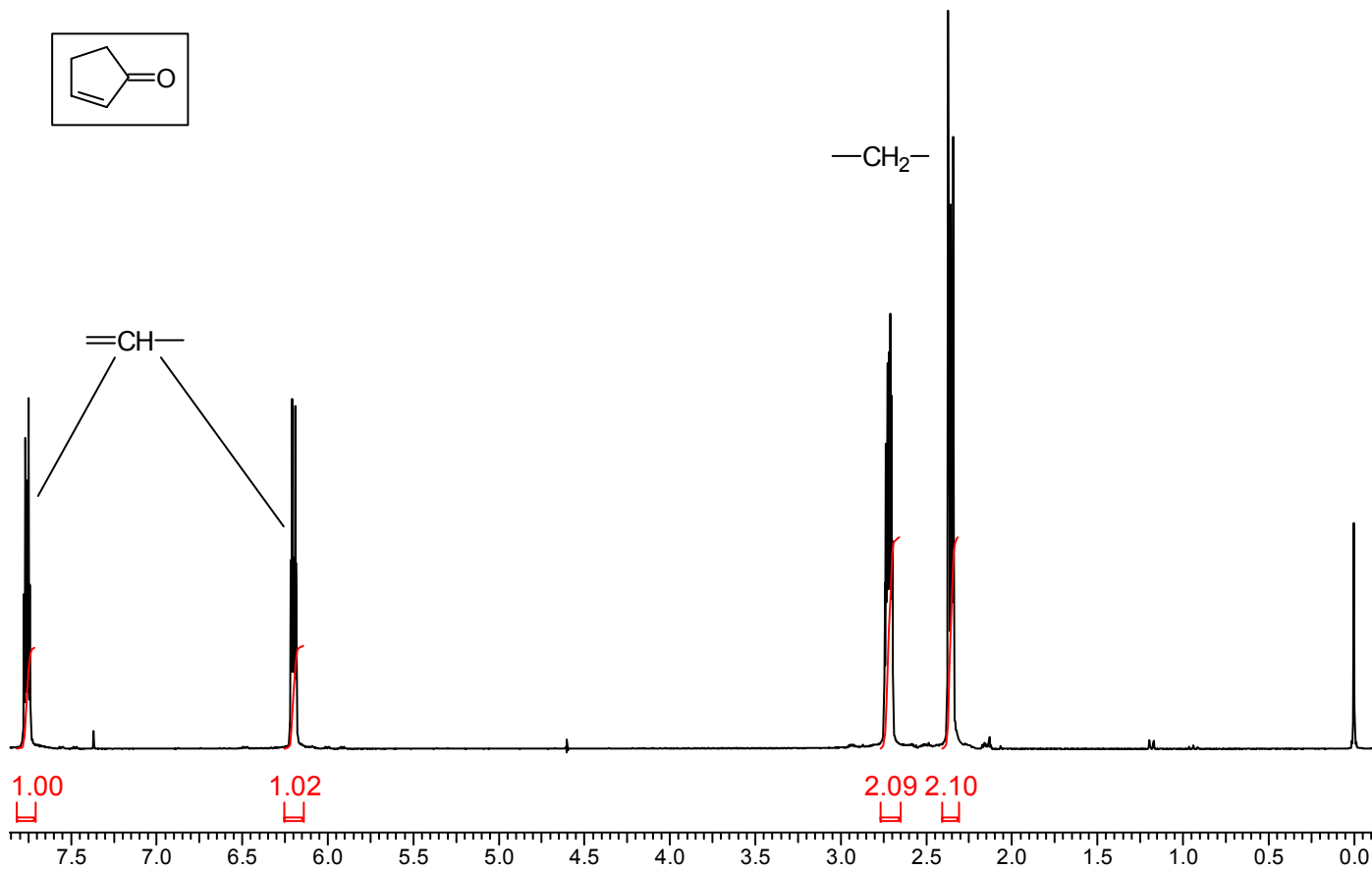
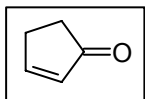
Спектры ^{13}C ЯМР

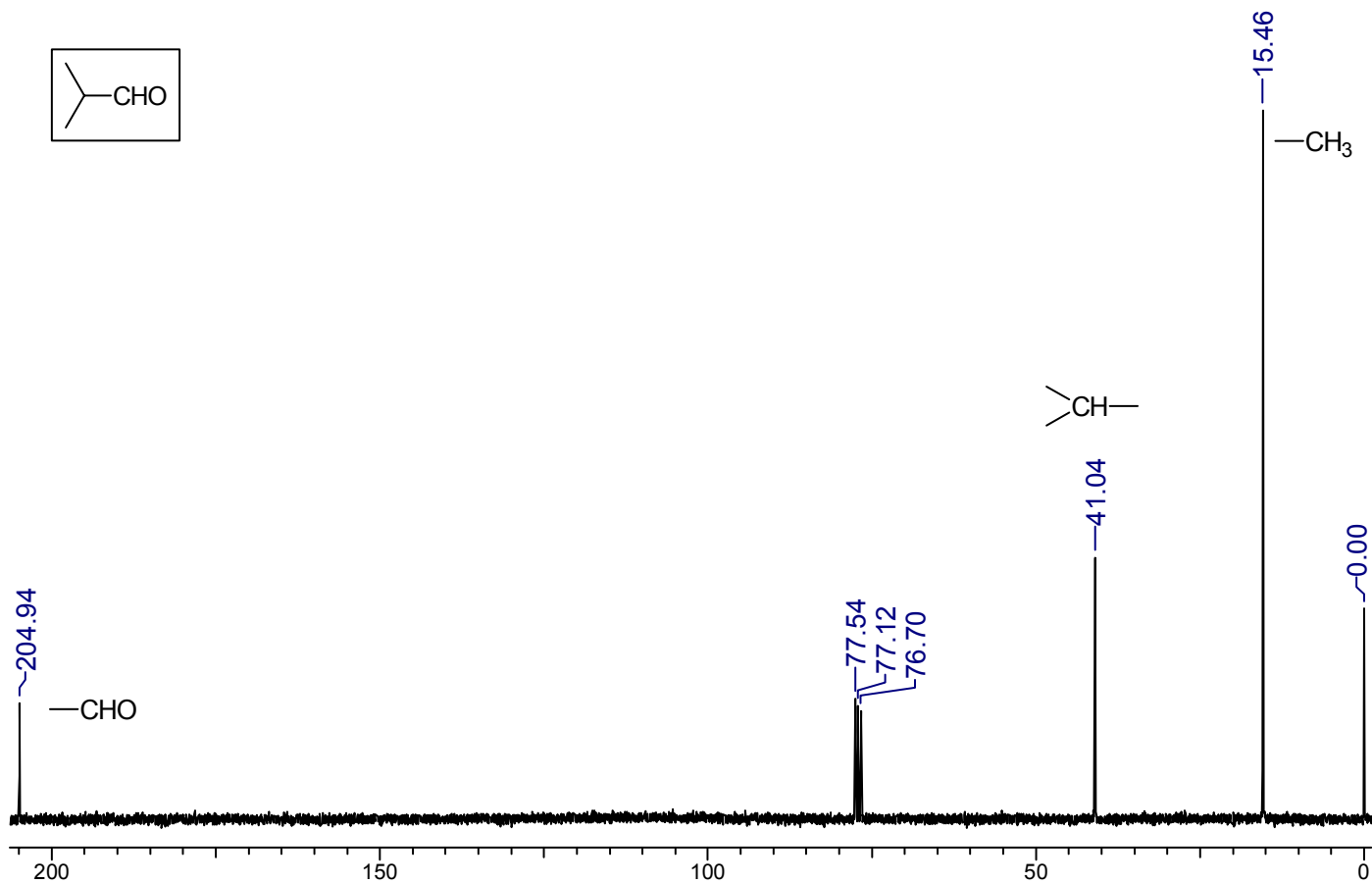
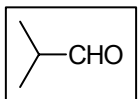
Наиболее характерным является сигнал атома углерода карбонильной группы. Как для альдегидов, так и для кетонов он обычно наблюдается в области 180-200 м.д.

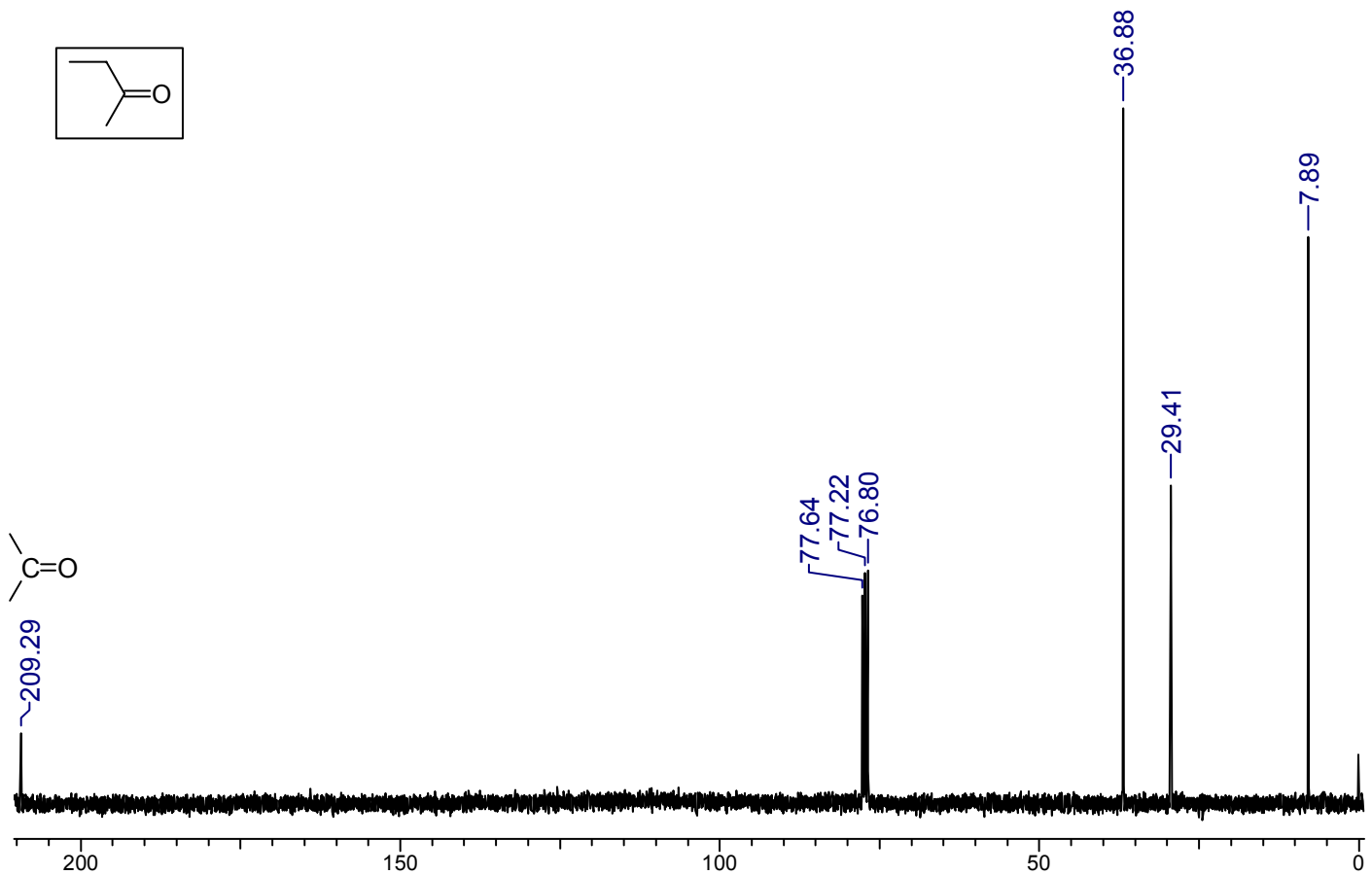
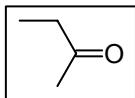


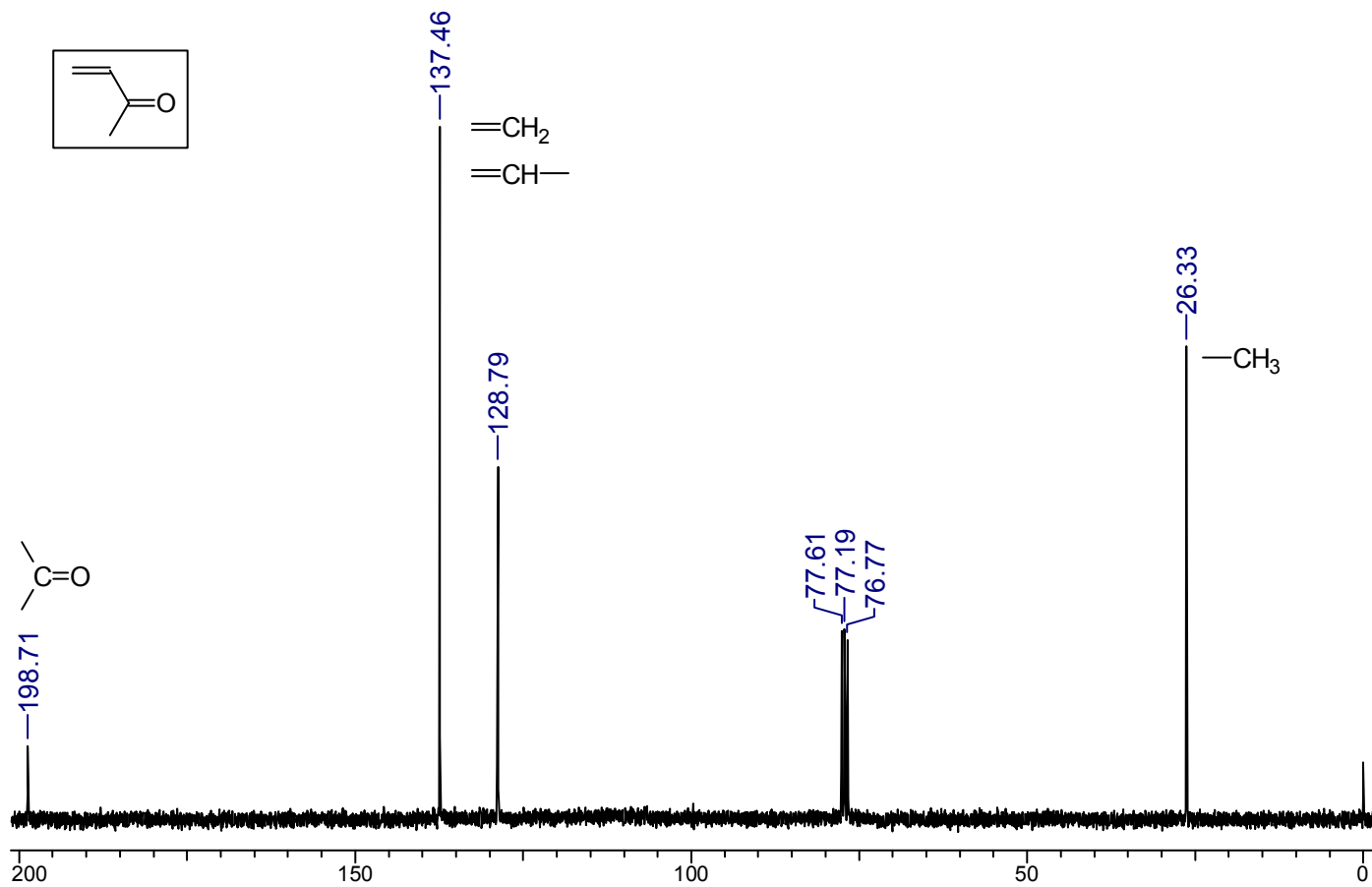
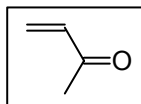






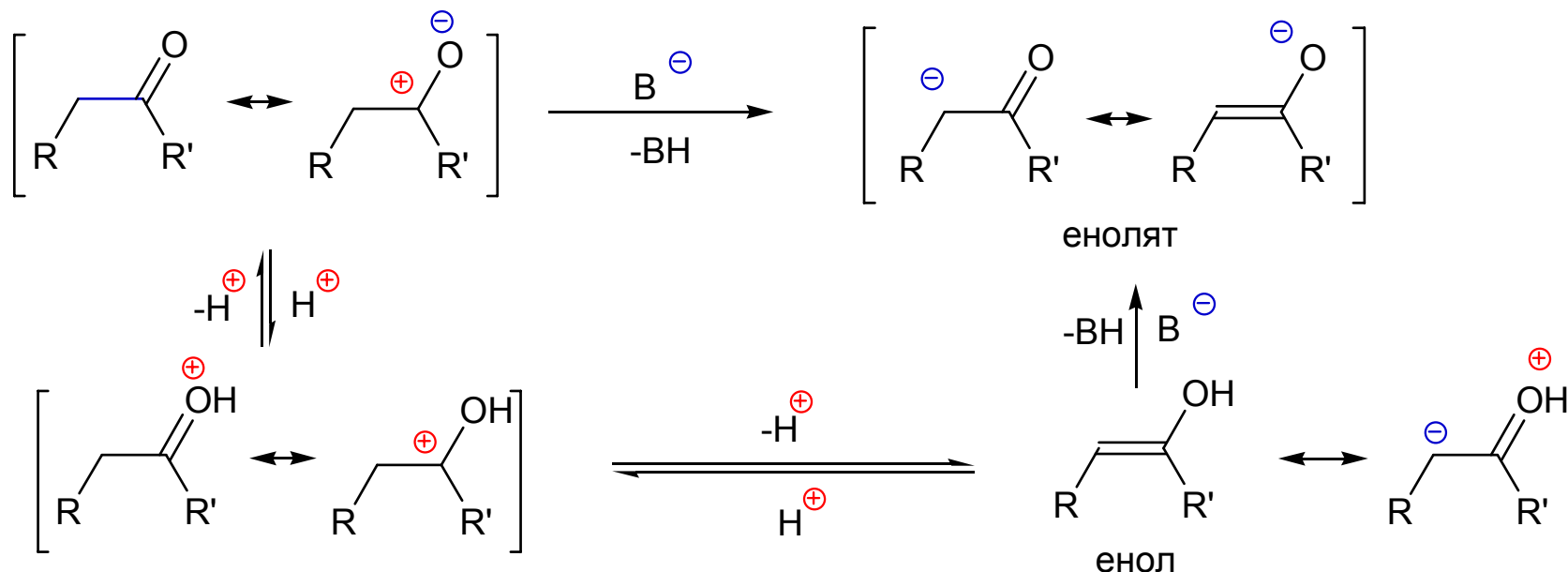






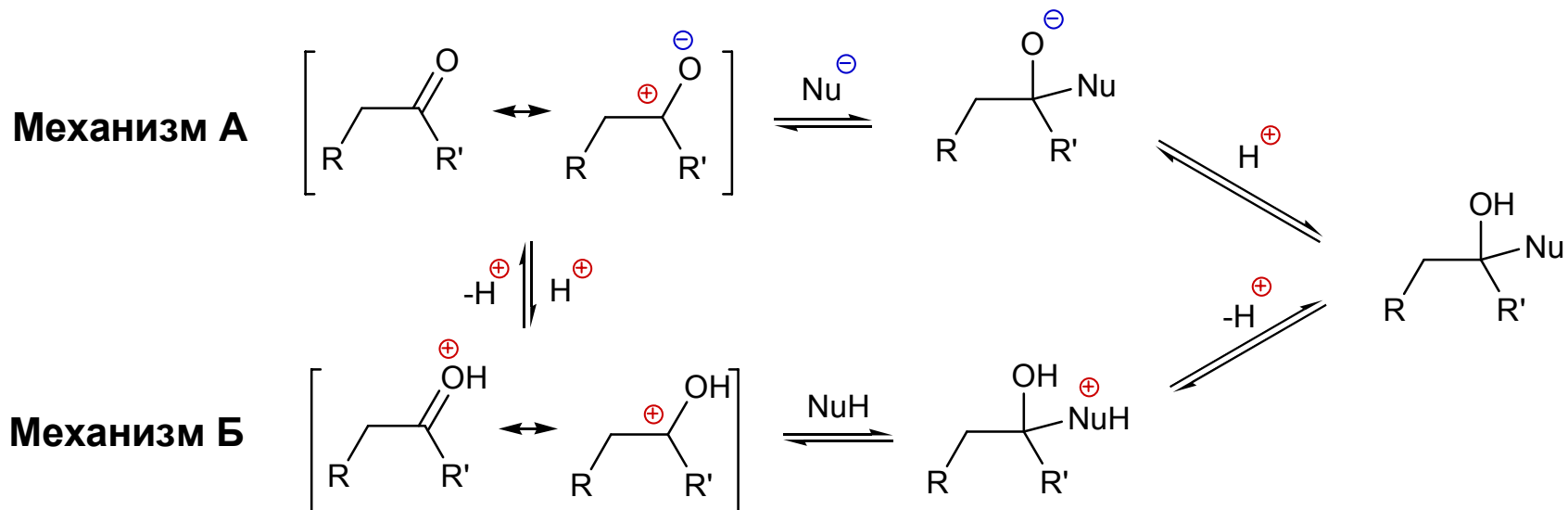
Химические свойства

Реакционная способность – общие моменты.



1. Можно ожидать взаимодействия карбонильных соединений с **нуклеофилами**: по **атому С карбонильной группы**. Кислотный катализ способен существенно **активировать** этот процесс.
2. Можно ожидать взаимодействия карбонильных соединений с **электрофилами**:
 - по **атому О** карбонильной группы енола или енолята;
 - по **α -углеродному атому енолята**;
 - по **α -углеродному атому енола**

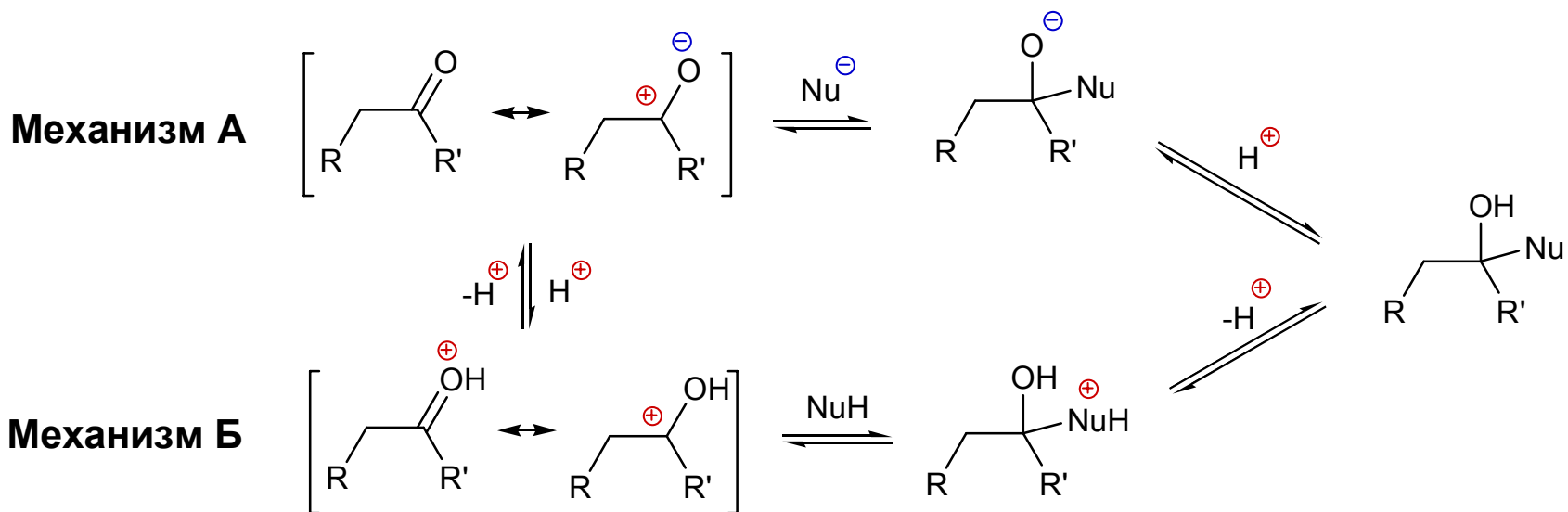
Общая схема взаимодействия карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами



По **Механизму А** реагируют только самые активные, отрицательно заряженные нуклеофилы: металлоорганические соединения (EtMgBr, BuLi, PhLi и т.д.); цианид-анион (CN[⊖]) и т.д.

По **Механизму В** реагируют нуклеофилы способные к дальнейшему отщеплению протона: вода, спирты (MeOH, EtOH и т.д.); аммиак, первичные и вторичные амины (Me₂NH, PhNH₂ и т.д.) и т.д.

Взаимодействие карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами – общие закономерности



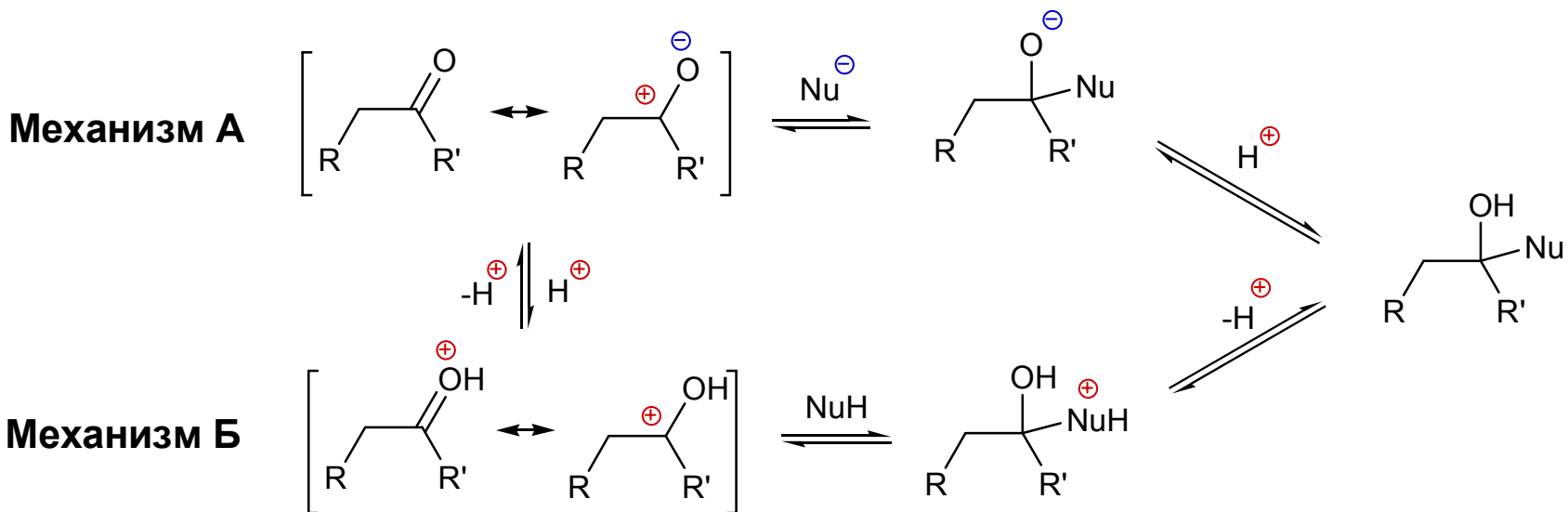
1. Различают обратимые и необратимые реакции присоединения. Необратимыми являются реакции с металлоорганическими соединениями и комплексными гидридами металлов.

2. Реакционная способность альдегидов выше реакционной способности кетонов.

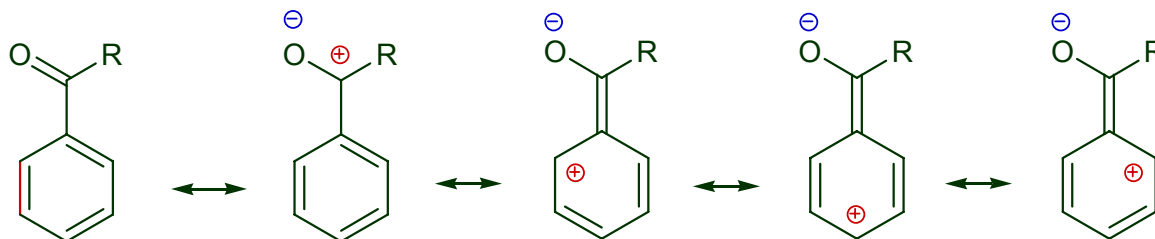
Причины:

- интермедиат в случае альдегидов менее затруднен стерически;
- кетоны термодинамически устойчивее альдегидов за счет стабилизирующего эффекта второго алкильного заместителя

Взаимодействие карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами – общие закономерности

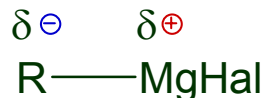
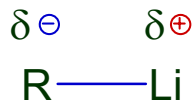


3. Аليفатические карбонильные соединения более реакционноспособны, чем ароматические. Причина: -M- эффект группы C=O и снижение эффективного положительного заряда на атоме С карбонильной группы.



1. Взаимодействие с литий- и магнийорганическими соединениями

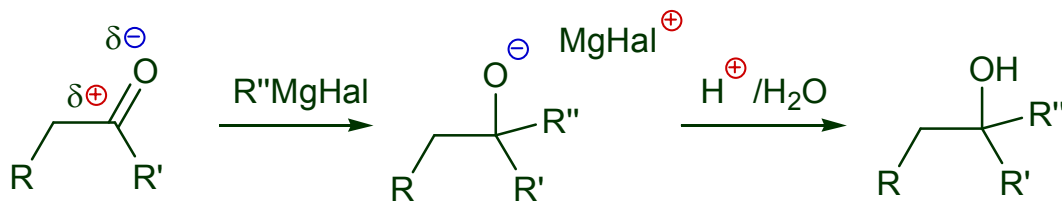
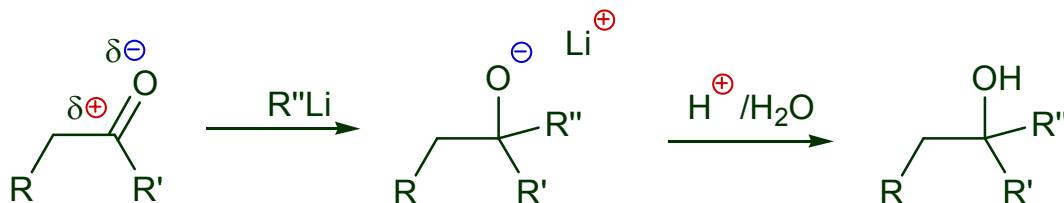
Литий- и магний- органические соединения проявляют свойства карбанионов вследствие разницы в электроотрицательностях углерода и металлов



электроотрицательность

C	2.5
Li	1.0
Mg	1.2

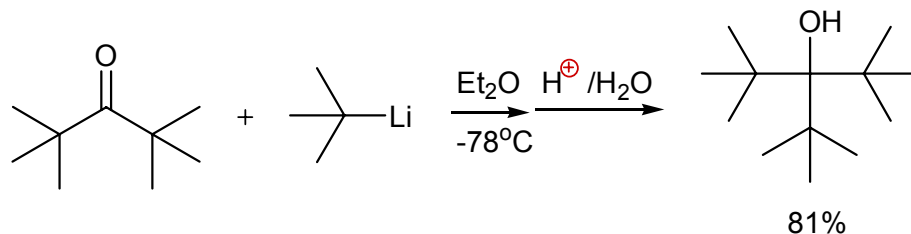
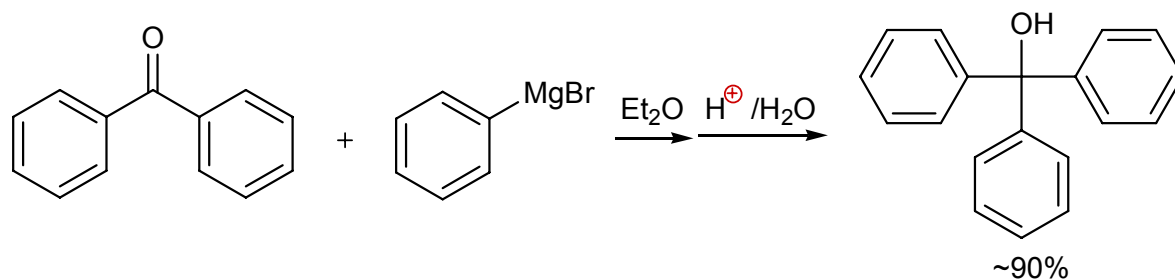
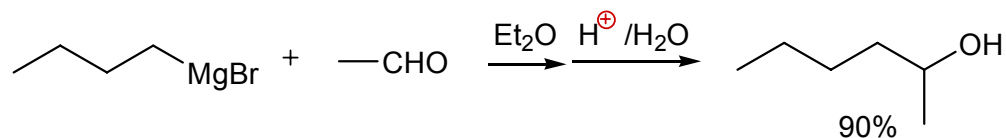
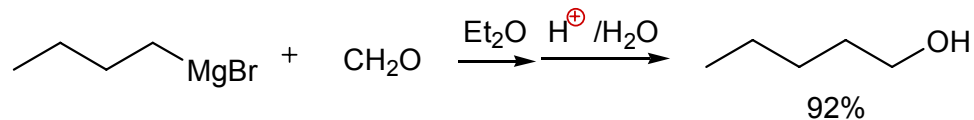
Общая схема взаимодействия литий- и магнийорганических соединений с карбонильными соединениями:



Реакция
**не является
обратимой!**

1. Взаимодействие с литий- и магнийорганическими соединениями

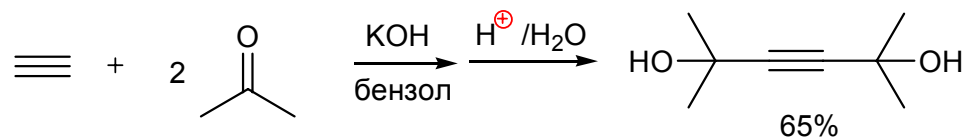
Примеры реакций:



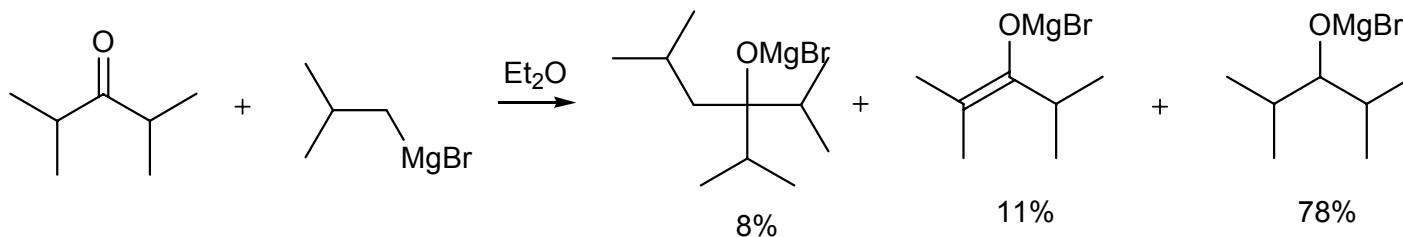
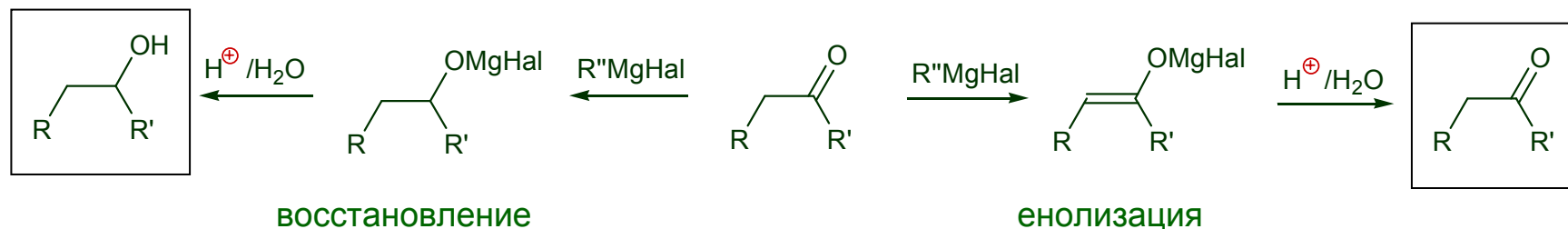
последняя реакция в случае $t\text{BuMgBr}$ **не приводит** к образованию продукта присоединения!

1. Взаимодействие с литий- и магниорганическими соединениями

В реакцию могут вступать и "кислые" углеводороды в присутствии оснований, например:



Побочные процессы при взаимодействии карбонильных соединений и МОС:

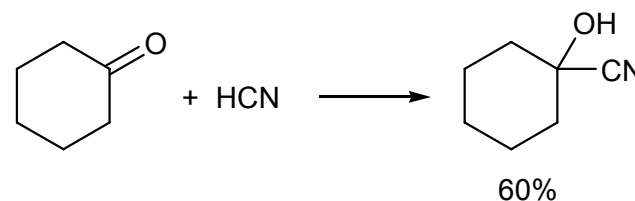
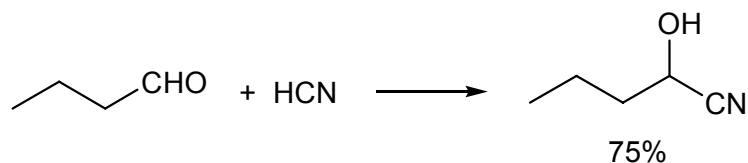
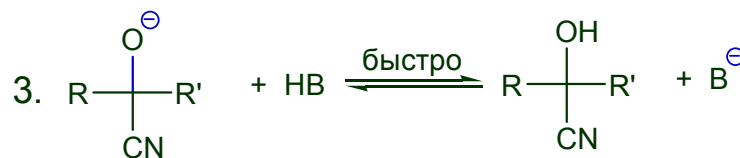
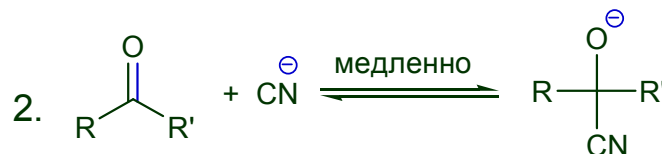


2. Образование циангидринов

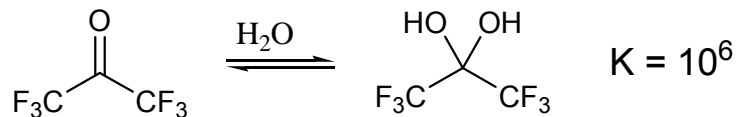
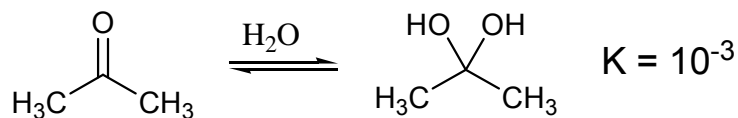
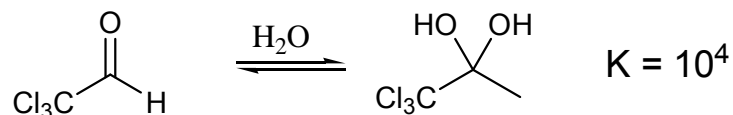
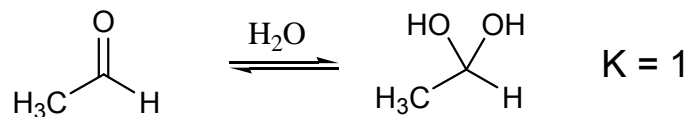
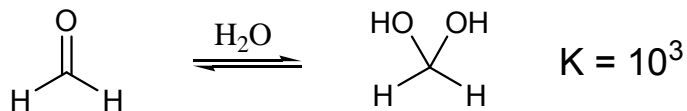
Альдегиды и пространственно незатрудненные кетоны реагируют с **HCN**:



Первая органическая реакция, для которой детально исследован механизм



3. Взаимодействие с водой (гидратация)

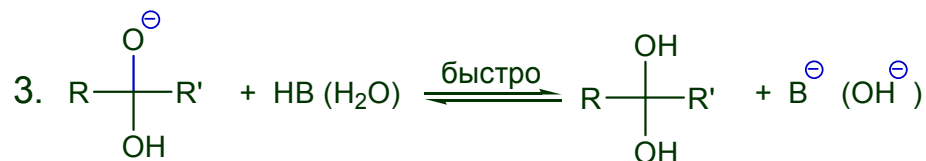
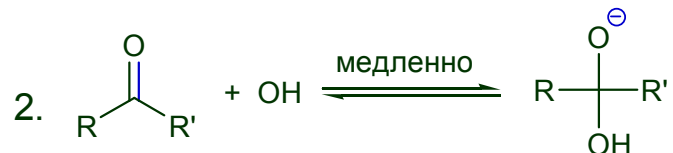


Заместители с **+I - эффектом**:
- стабилизируют карбонильное соединение.

Заместители с **-I - эффектом**:
увеличивают положительный заряд на атоме С карбонильной группы, вследствие чего:
- дестабилизируют карбонильное соединение;
- облегчают атаку нуклеофила по атому С карбонильной группы;
- стабилизируют гидратную форму.

Объемные заместители:
препятствуют гидратации (стерические факторы)

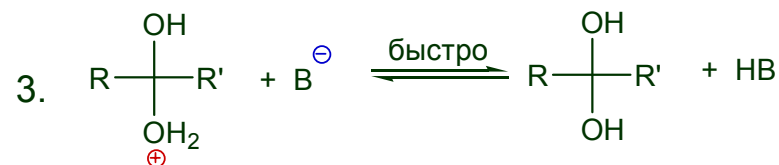
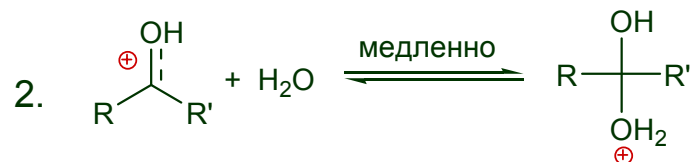
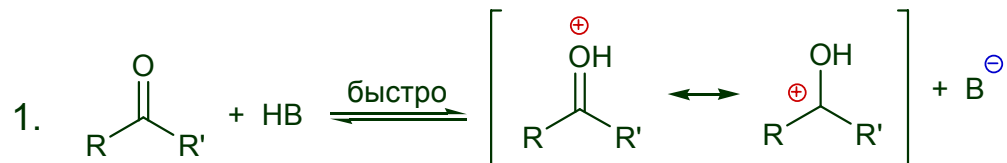
ОСНОВНОЙ катализ



при кислотном катализе совершенно не обязательно протонирование по атому O карбонильной группы.

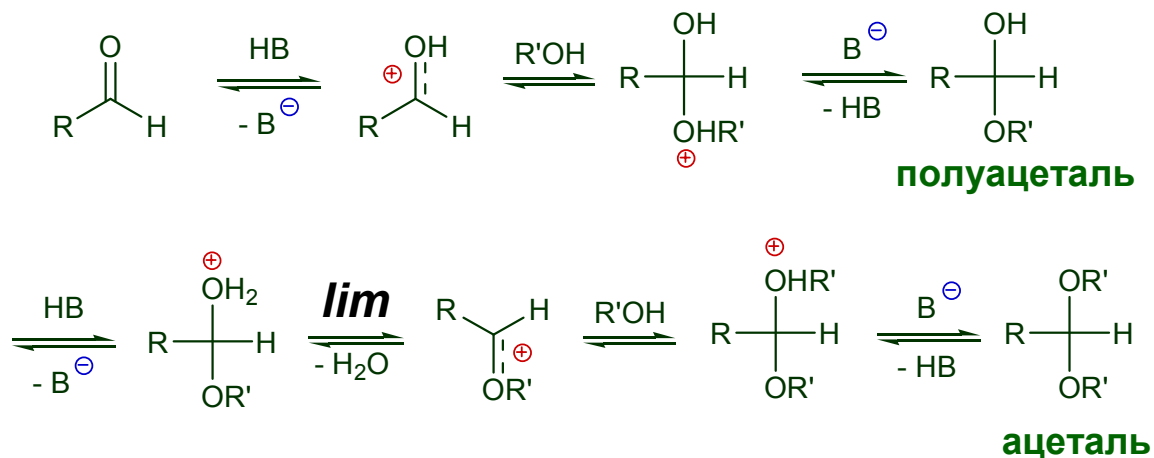
Активация наблюдается и при образовании водородной связи C=O...H-B

КИСЛОТНЫЙ катализ

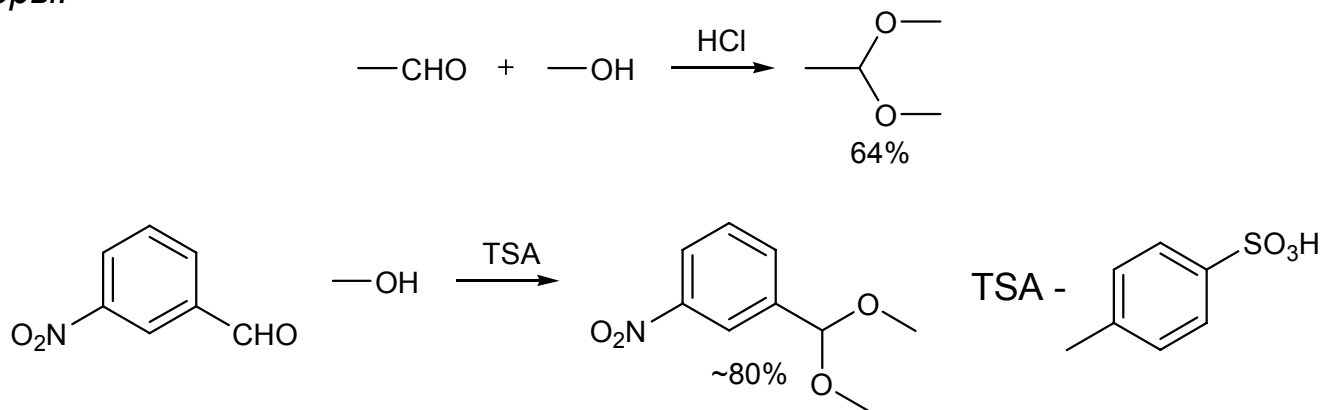


4. Взаимодействие со спиртами

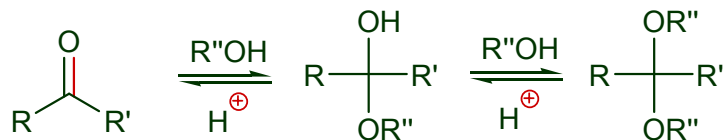
Альдегиды образуют **ацетали**. **Кислотный** катализ:



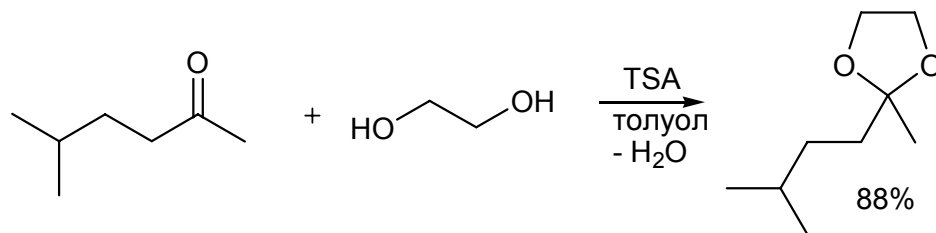
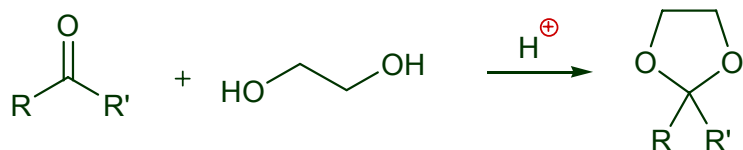
примеры:



Кетоны образуют **кетали**. Реакция также катализируется кислотами.

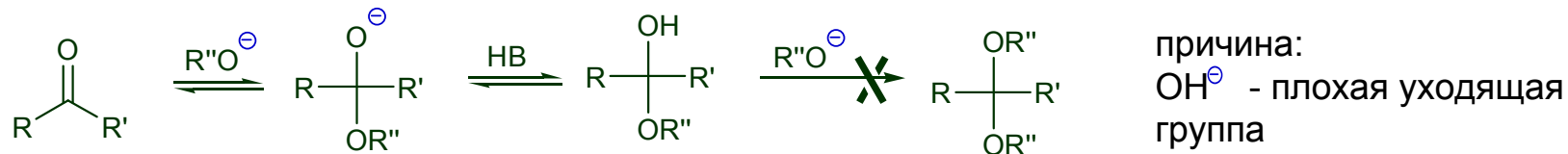


Однако реакционная способность кетонов **принципиально ниже** - и в относительно мягких условиях с удовлетворительными выходами удается получать только **циклические кетали**. Можно также использовать отгонку воды из реакционной смеси.



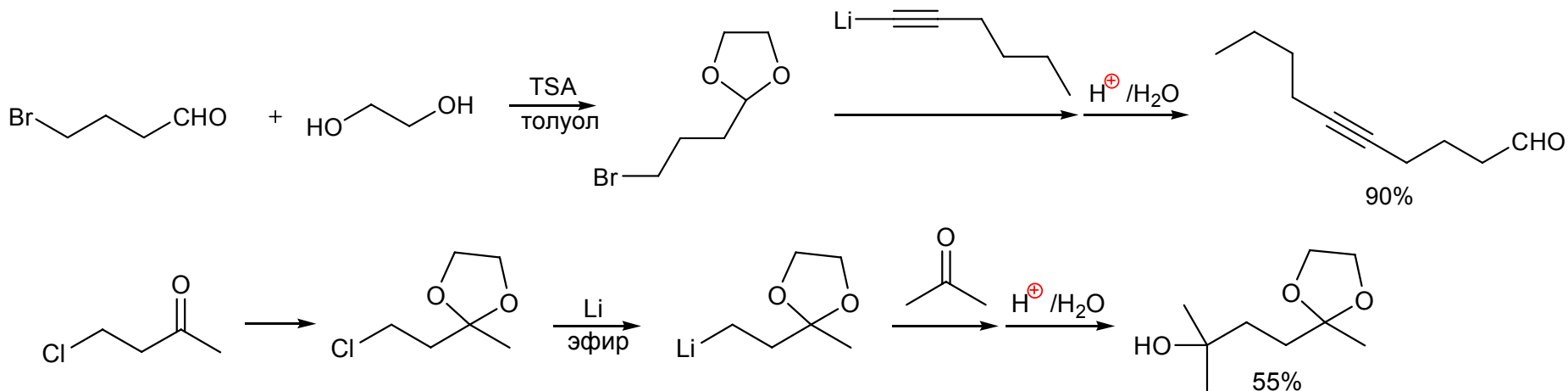
4'. Свойства ацеталей и кеталей

Основания не катализируют образование **ацеталей** и **кеталей**.



$\text{R}''\text{O}^-$ - также плохая уходящая группа: ацетали и кетали **не реагируют с нуклеофилами и щелочами** – и в то же время под действием кислот способны превращаться в **исходные карбонильные соединения**.

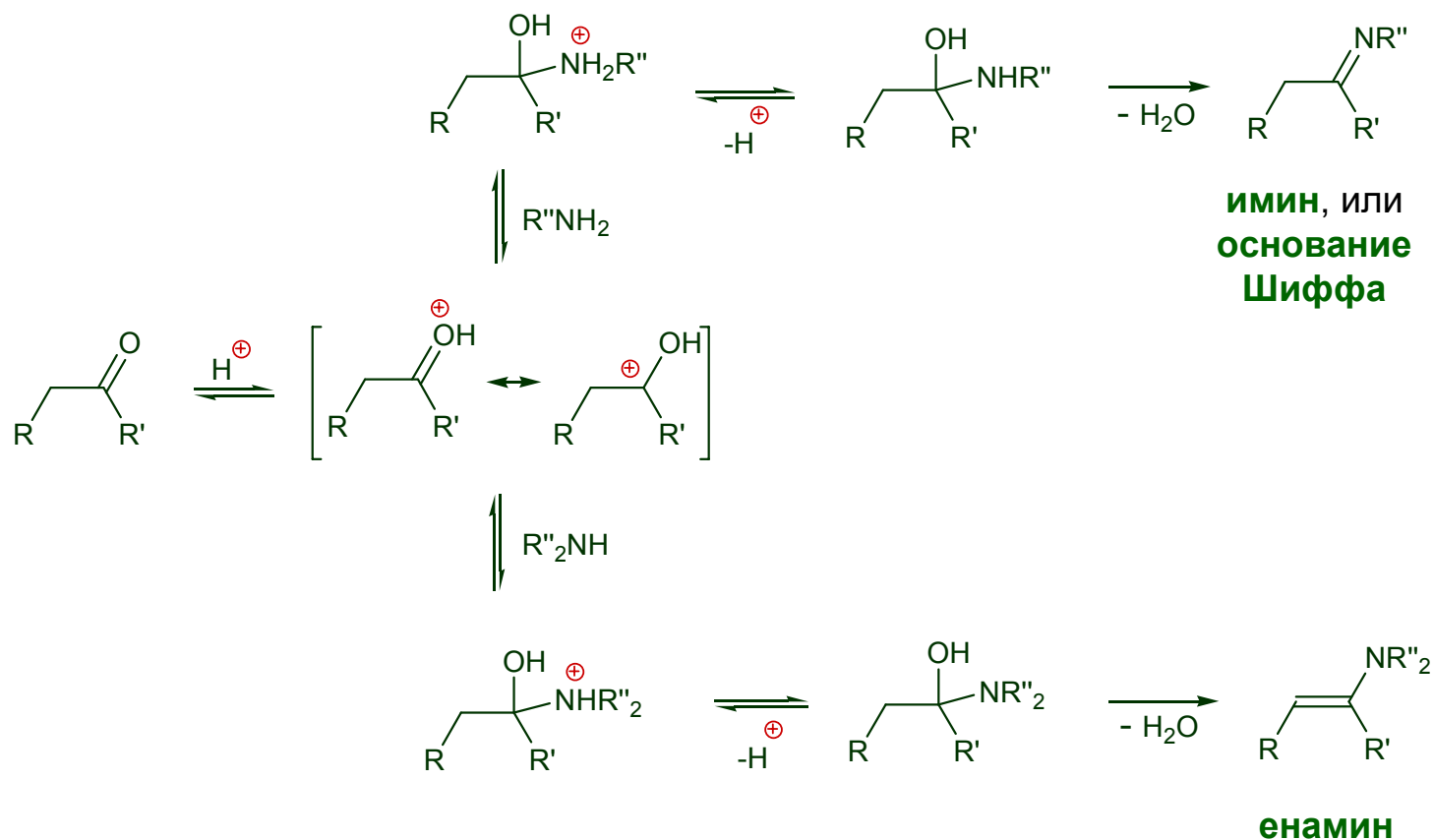
Получение ацеталей и кеталей используется для **защиты карбонильной группы** при проведении реакций с нуклеофилами



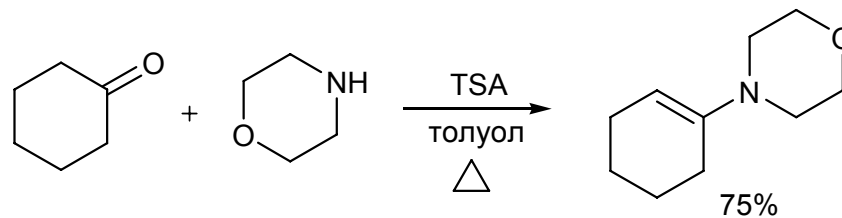
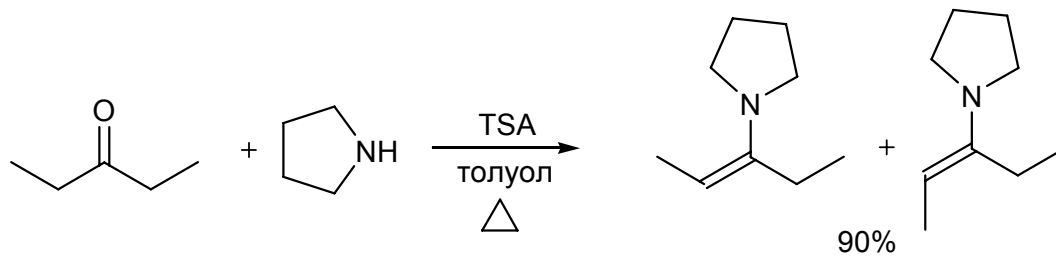
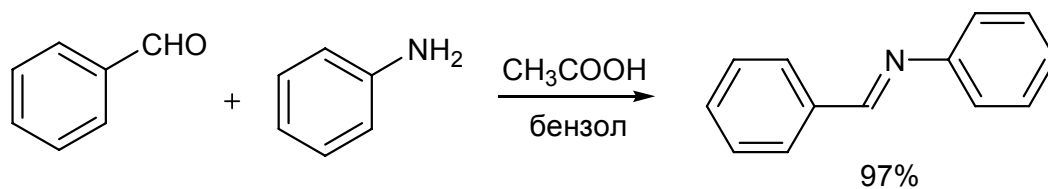
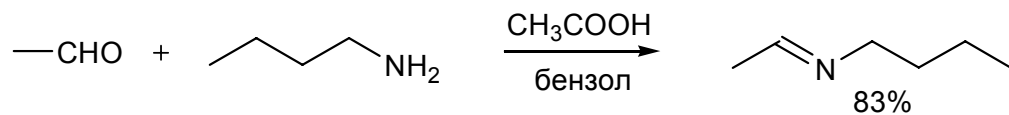
Защитной группой называется группа, которая временно вводится в молекулу для сохранения при органических реакциях определенного реакционного центра

6. Взаимодействие с аминами

Взаимодействие с первичными и вторичными аминами представляет собой обратимое кислотнокатализируемое нуклеофильное присоединение по карбонильной группе. По механизму реакции **однотипны** – однако приводят к **различным** продуктам:



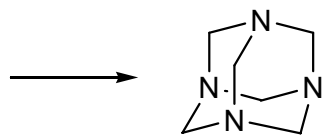
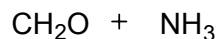
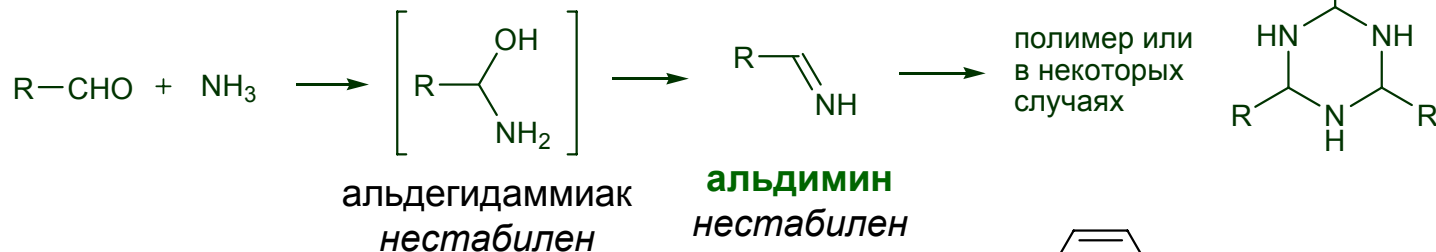
примеры:



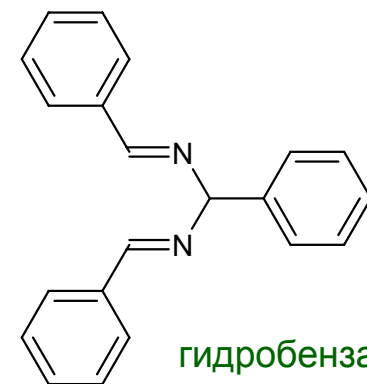
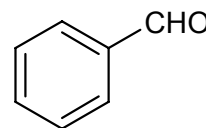
7. Взаимодействие с аммиаком

реакция протекает принципиально **сложнее** реакции с первичными аминами

альдегиды:

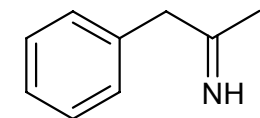
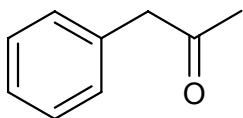
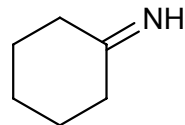
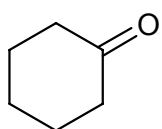


уротропин
(гексаметиленetetрамин)

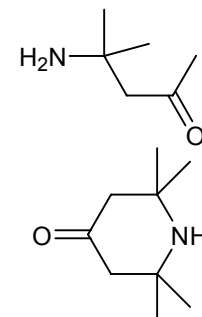


гидробензамид

кетоны:

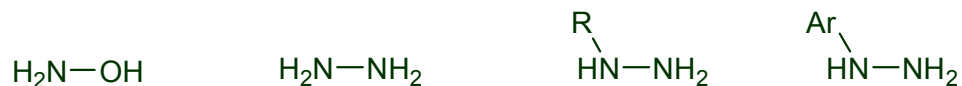


реакции осложняются протеканием побочных процессов (конденсации и т.п.)

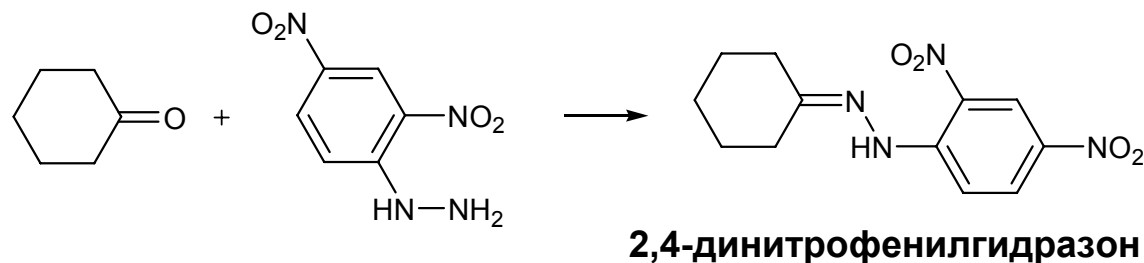
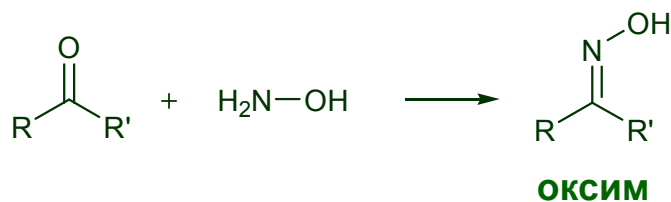
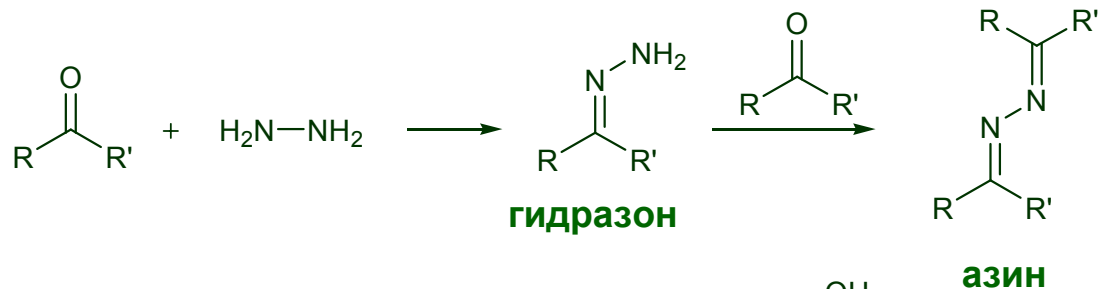


и другие продукты

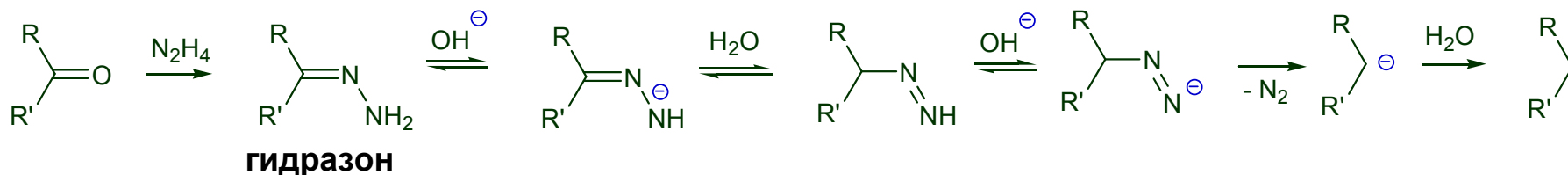
8. Взаимодействие с другими соединениями общей формулы Z-NH₂



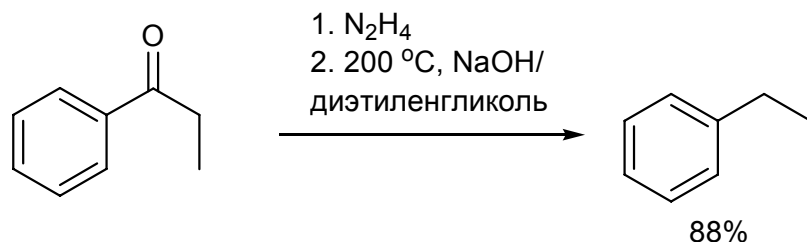
Аналогами первичных аминов являются **гидроксиламин**, **гидразин** и **органические гидразины**. Эти соединения реагируют аналогично первичным аминам, однако **более активны**.



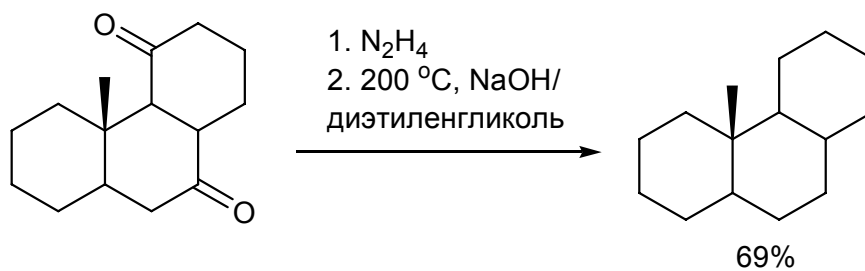
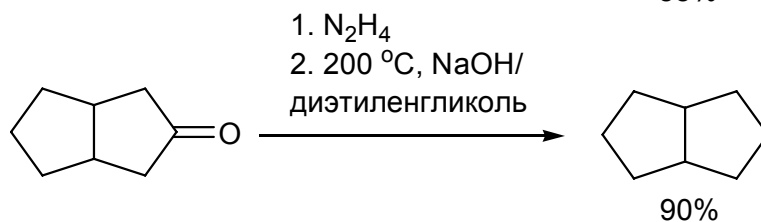
9. Восстановление по Кижнеру-Вольфу



примеры:



(к вопросу о получении
n-алкилбензолов)



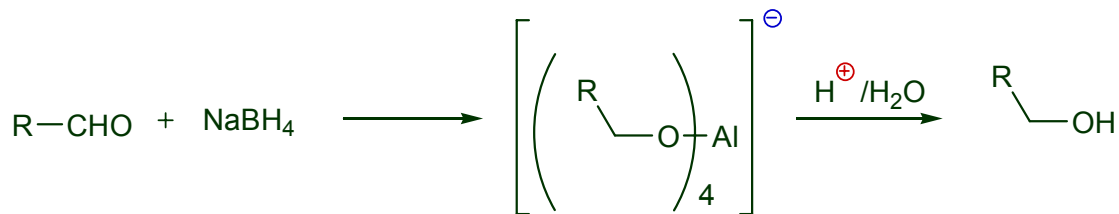
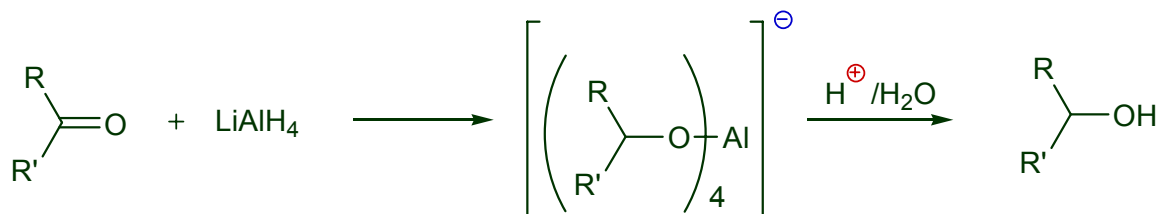
10. Взаимодействие с комплексными гидридами

LiAlH₄ – лития алюмогидрид
NaBH₄ – натрия борогидрид

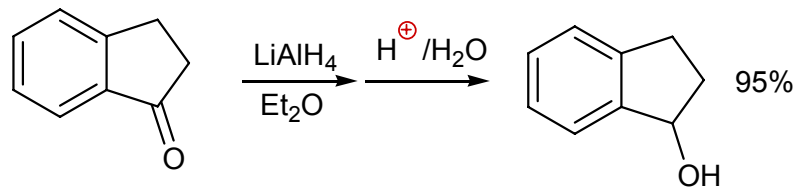
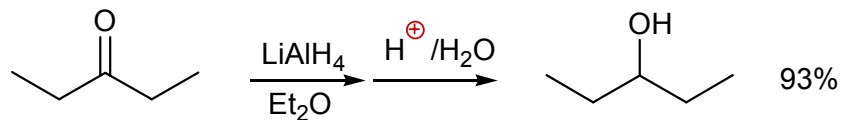
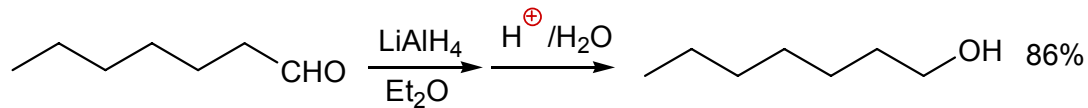
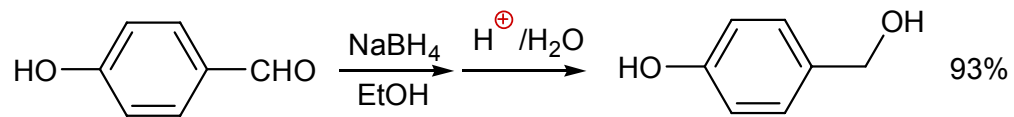
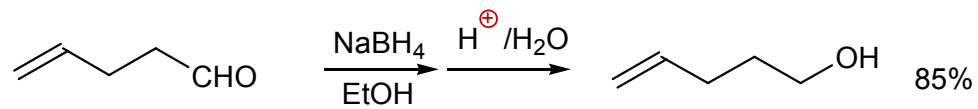
- эффективные реагенты для восстановления карбонильных соединений до **спиртов** и (в некоторых случаях) **углеводородов**.

LiAlH₄ – может быть использован только в апротонных растворителях. С водой реагирует со взрывом.

NaBH₄ – восстановление можно проводить в воде и спиртах (кроме метанола).

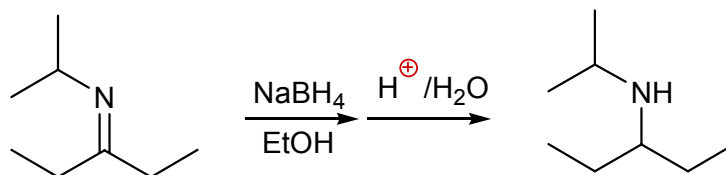
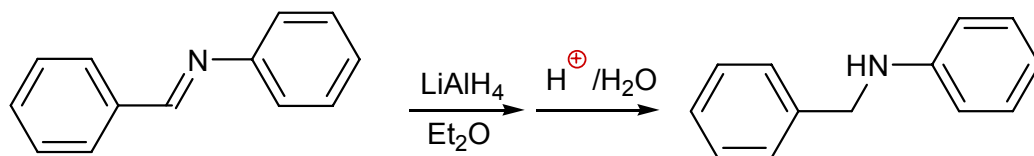


10. Взаимодействие с комплексными гидридами

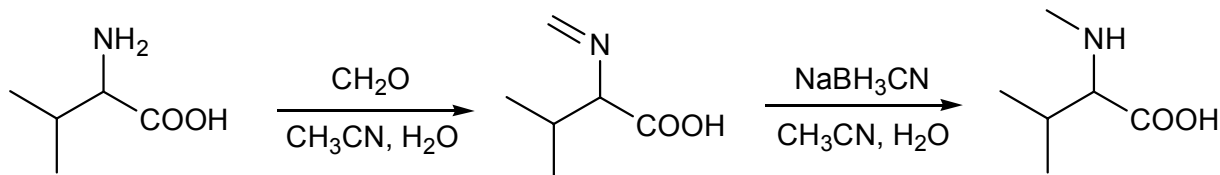


11. Взаимодействие иминов с гидридами алюминия и бора

Аналогично альдегидам и кетонам, **имины** также способны присоединять гидриды алюминия и бора. При этом (после гидролиза) образуются **амины**.

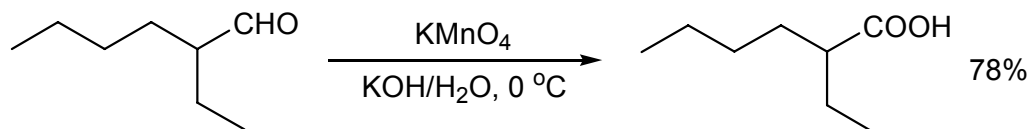
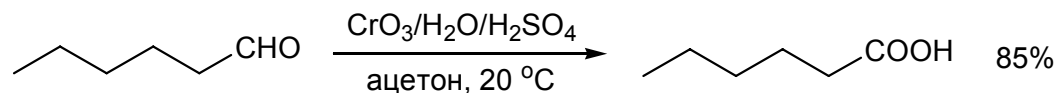


Возможно проведение метилирования аминов смесью формалин/ NaBH_3CN

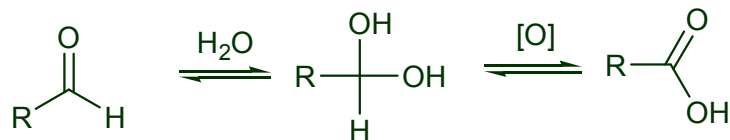


12. Окисление

Альдегиды способны легко окисляться в водных средах до карбоновых кислот:

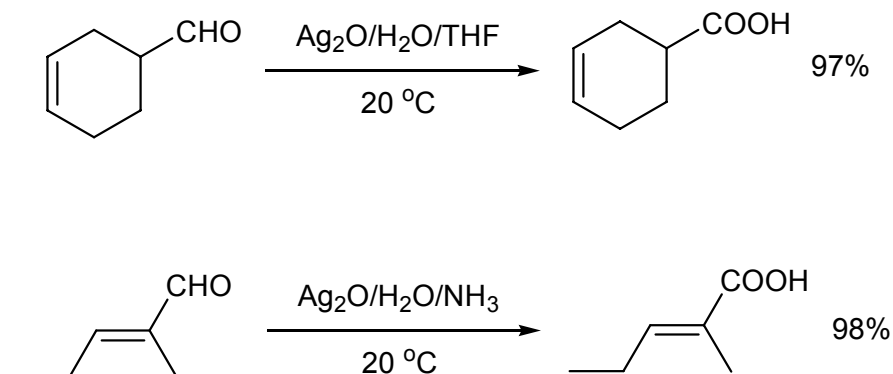


Вероятно, окислению подвергается гидратная форма альдегида, находящаяся в равновесии с альдегидом в водной среде:



Кислые окислители (реагент Джонса) и щелочные окислители (KMnO_4/KOH) способны **повредить** многие функциональные группы, поэтому для окисления альдегидной группы до карбоксильной часто пользуются нейтральным **реагентом Толленса** ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$).

Примеры реакций:

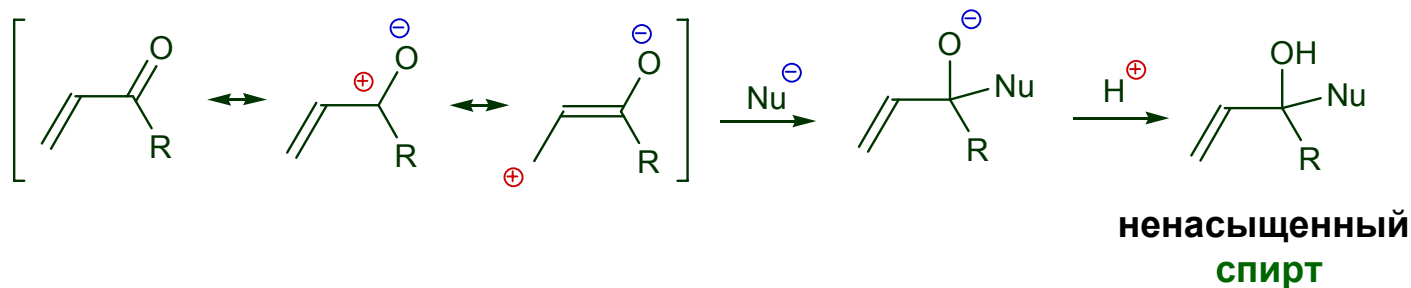


(реакция "серебряного зеркала")

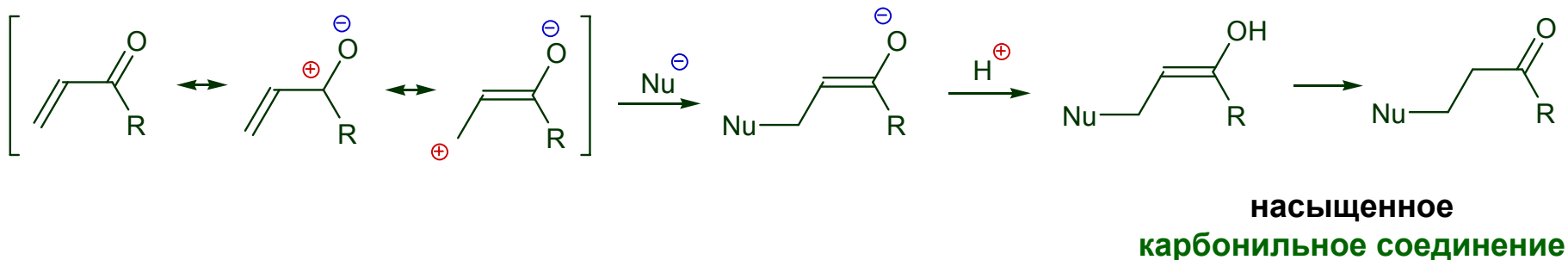
13. Сопряженное присоединение к непредельным карбонильным соединениям

Непредельные карбонильные соединения способны реагировать с нуклеофилами по положениям как [1,2], так и [1,4].

Реакция по положению [1,2]:



Реакция по положению [1,4]:



13. Сопряженное присоединение к сопряженным карбонильным соединениям

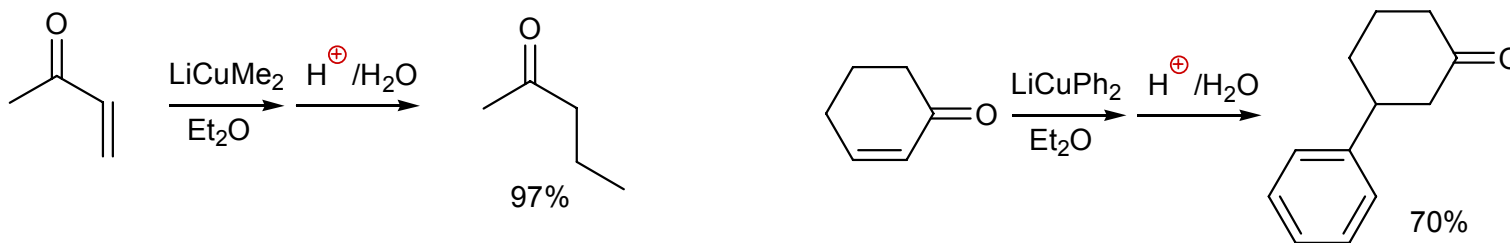
Сильные нуклеофилы (LiAlH_4 , NaBH_4 , RLi , RMgHal) обычно реагируют по положению [1,2]:



Слабые нуклеофилы (например, амины) реагируют в основном по положению [1,4]:

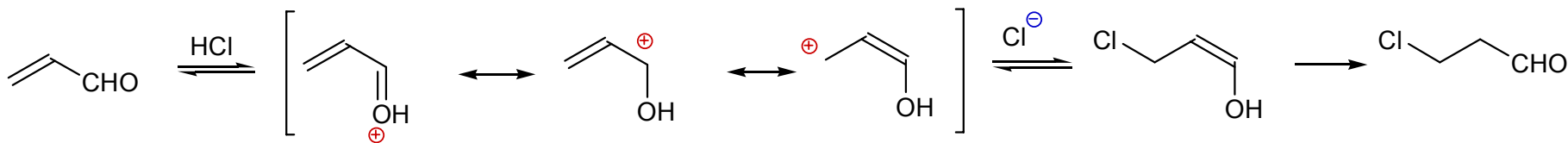


1,4-присоединение литийорганических соединений можно осуществить через **литийдиалкилкупраты**:



13. Сопряженное присоединение к сопряженным карбонильным соединениям

Реакция может протекать и в условиях катализа кислотами:

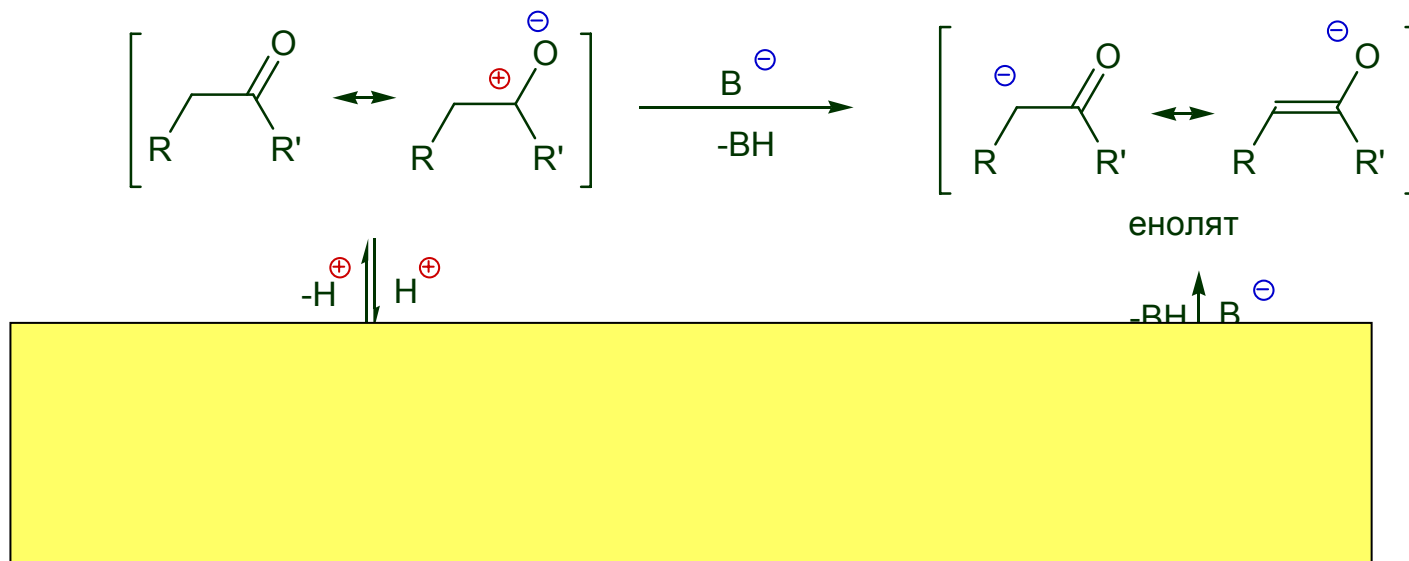


Внимание!

формально реакция протекает **против** правила Марковникова:
водород присоединяется к **более** замещенному атому С.

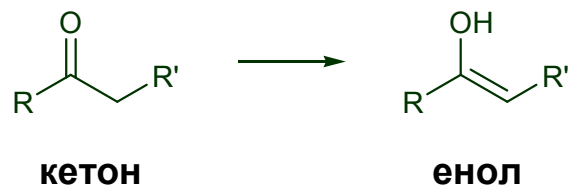
Химические свойства

Реакционная способность – общие моменты.

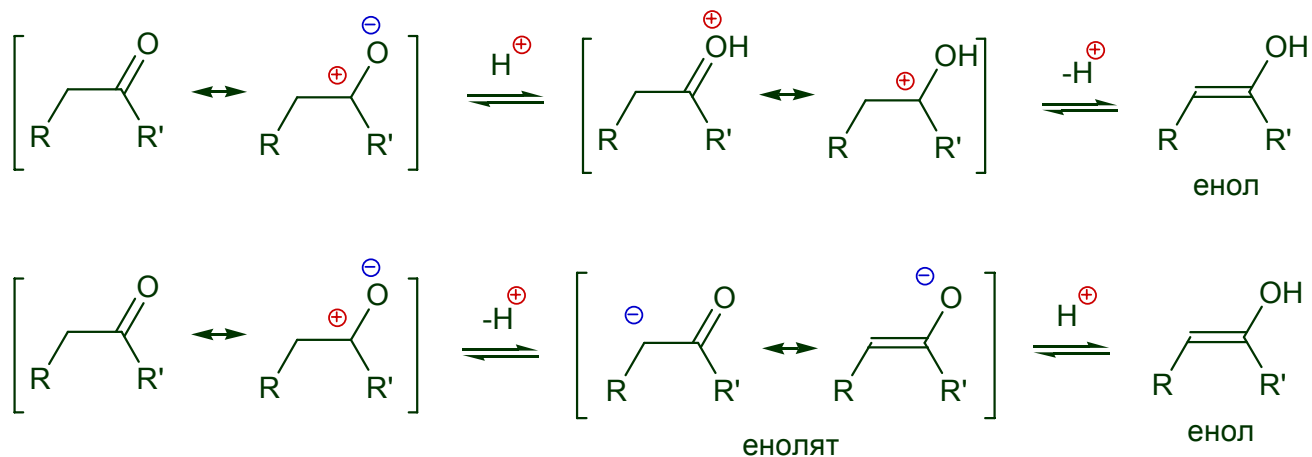


1. Карбонильные соединения взаимодействуют с **нуклеофилами**: по **атому С карбонильной группы**. Кислотный катализ способен существенно **активировать** этот процесс.
2. Можно ожидать взаимодействия карбонильных соединений с **электрофилами**:
 - по **атому О** карбонильной группы енола или енолята;
 - по **α -углеродному атому енолята**;
 - по **α -углеродному атому енола**

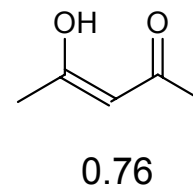
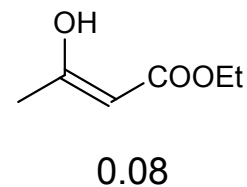
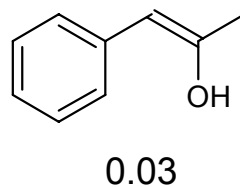
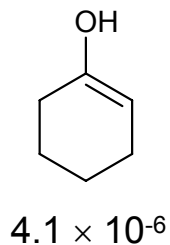
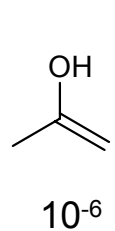
14. Кето-енольная таутомерия



Катализируется как кислотами, так и основаниями



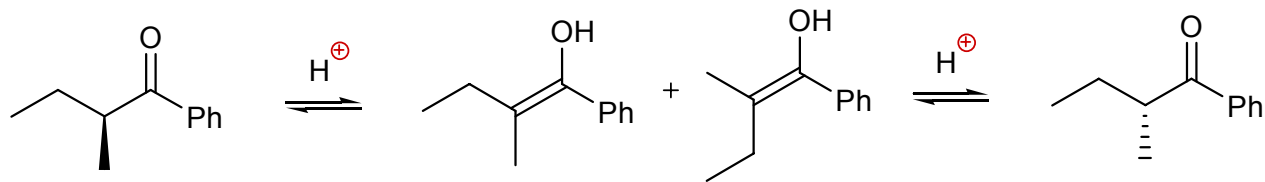
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ДОЛЯ ЕНОЛЬНОЙ ФОРМЫ:



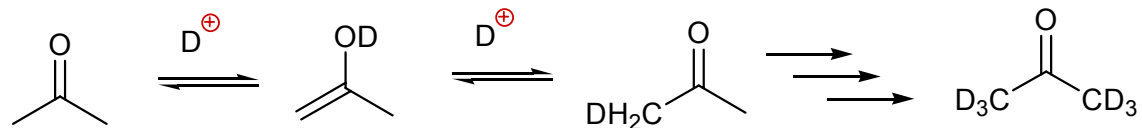
ПРЯМОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЕНОЛА И С-Н – КИСЛОТНОСТЬЮ КАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ НЕТ!

Доказательства протекания енолизации в кислой среде:

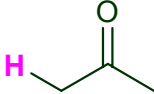
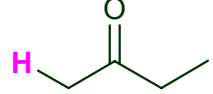
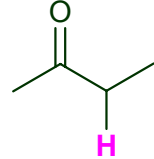
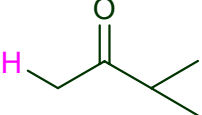
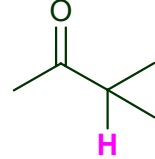
1. Рацемизация S-PhCOCH(CH₃)-CH₂CH₃



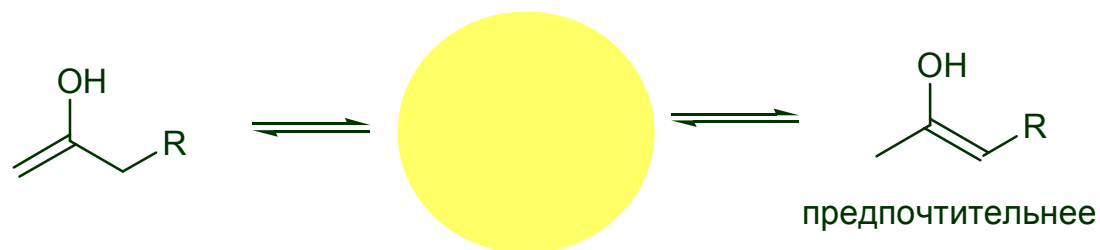
2. H/D обмен при выдерживании ацетона в тяжелой воде



Относительная скорость енолизации (по данным H/D обмена):

соединение					
относительная скорость H/D обмена	100	76	220	80	195

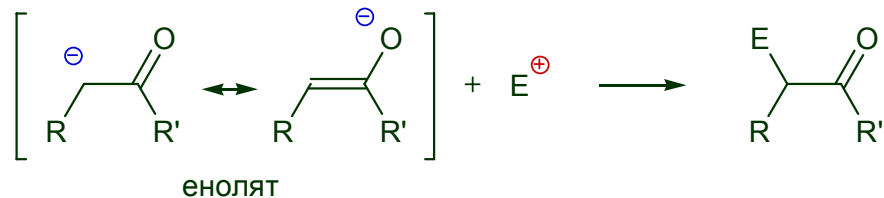
Катализируемая кислотами енолизация:



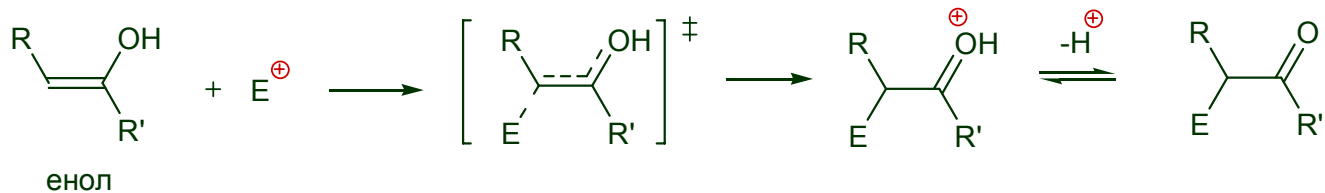
Химические свойства, обусловленные существованием енольных форм

И ЕНОЛЯТЫ, И ЕНОЛЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫ К ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ АТАКЕ:

ЕНОЛЯТЫ



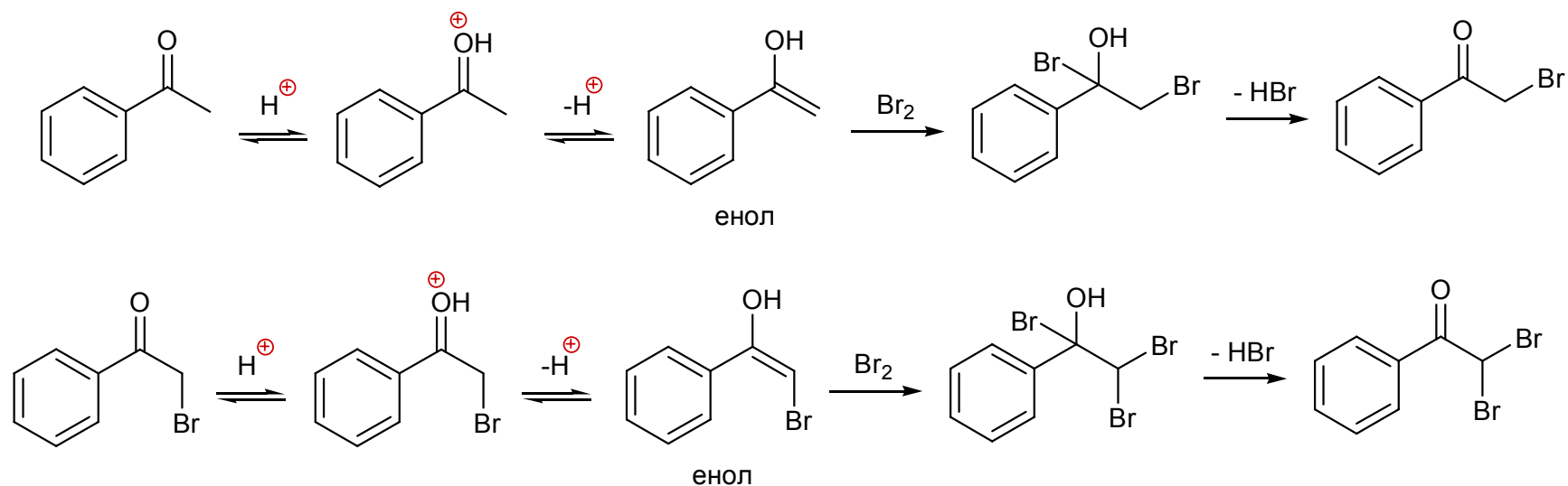
ЕНОЛЫ



енолы более реакционноспособны, чем простые **алкены**, т.к. гидроксильная группа выступает как π -донор электронов

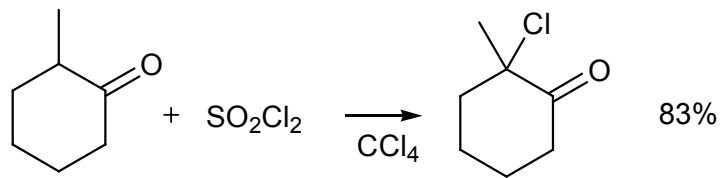
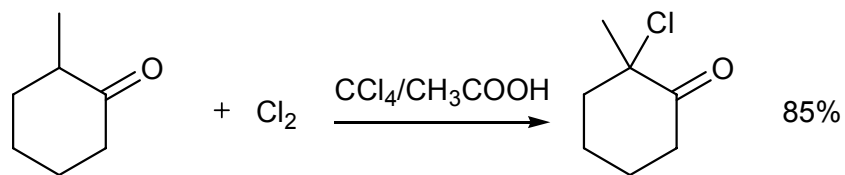
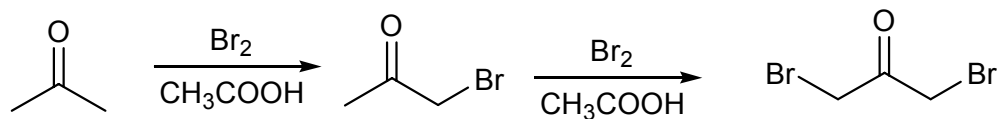
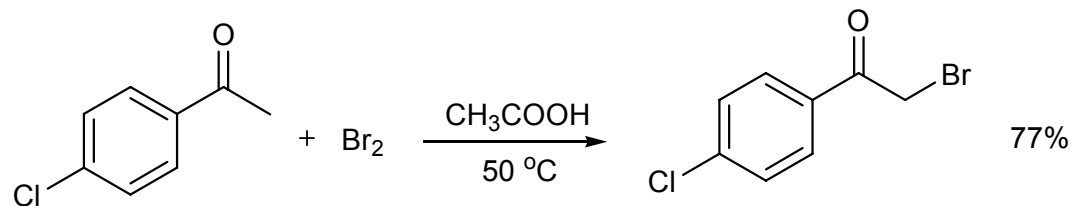
15. Кисотно-катализируемое галогенирование

Рассмотрим взаимодействие ацетофенона с бромом в уксусной кислоте при соотношении реагентов 1:1.

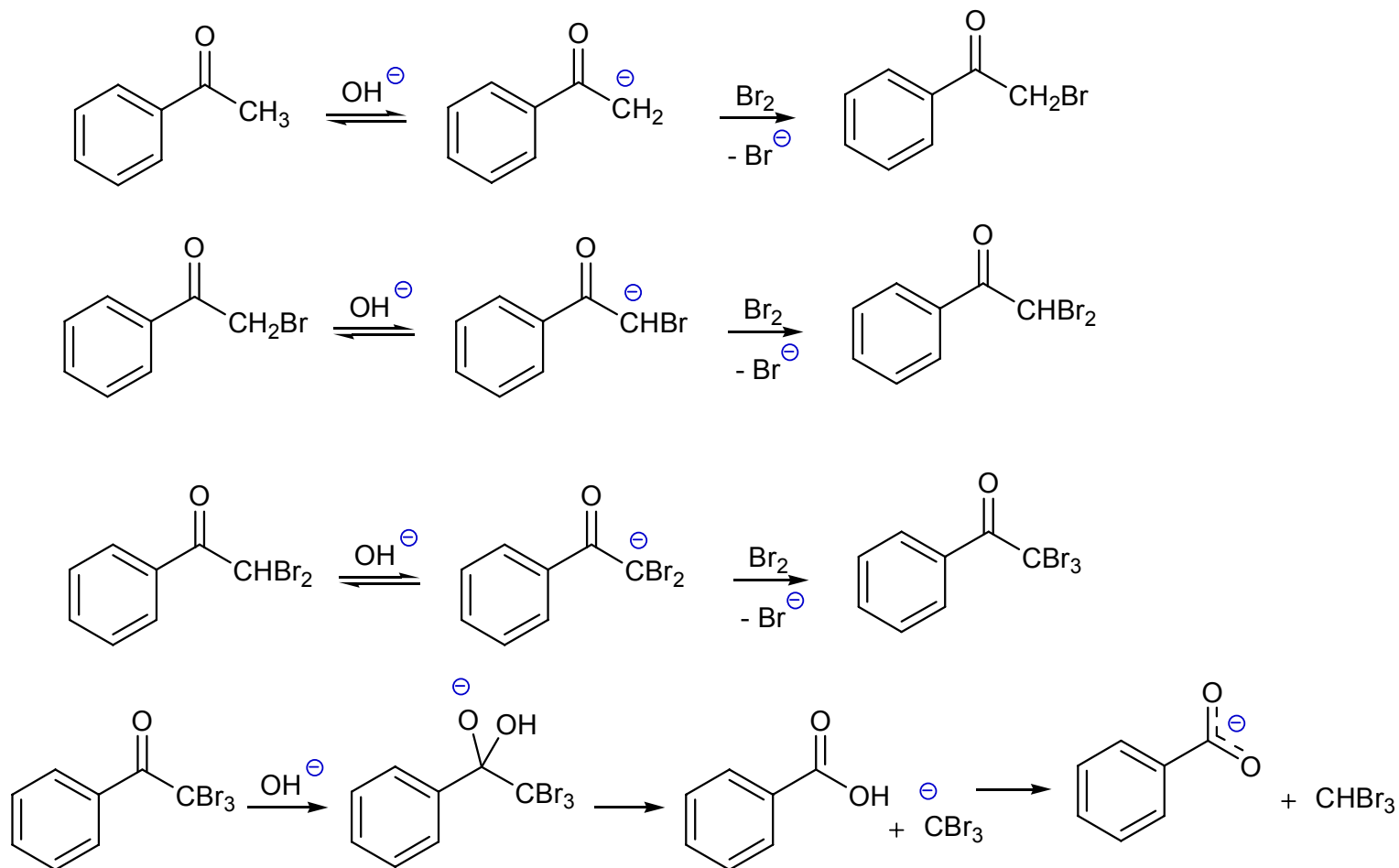


Ацетофенон является более сильным основанием, чем бромацетофенон (бром – акцептор электронной плотности), поэтому бромирование ацетофенона идет существенно быстрее бромирования бромацетофенона, и последний может быть выделен с высоким выходом (85%)

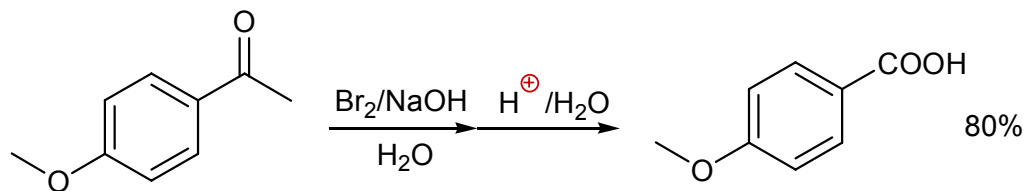
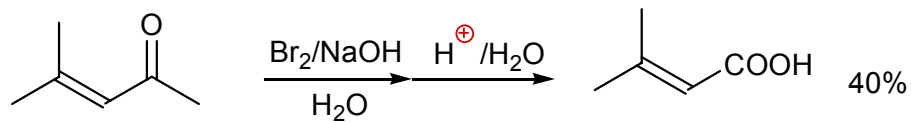
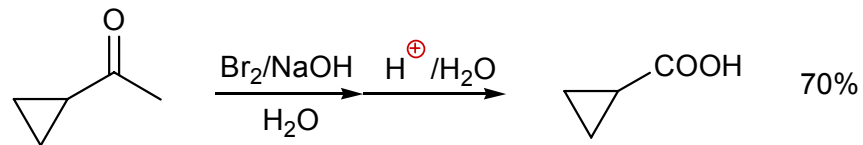
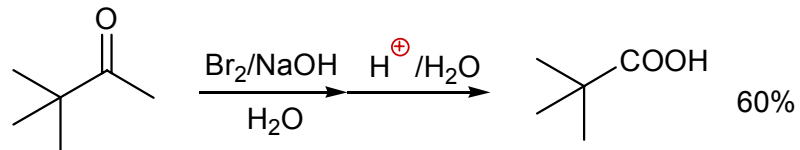
15. Кислотно-катализируемое галогенирование



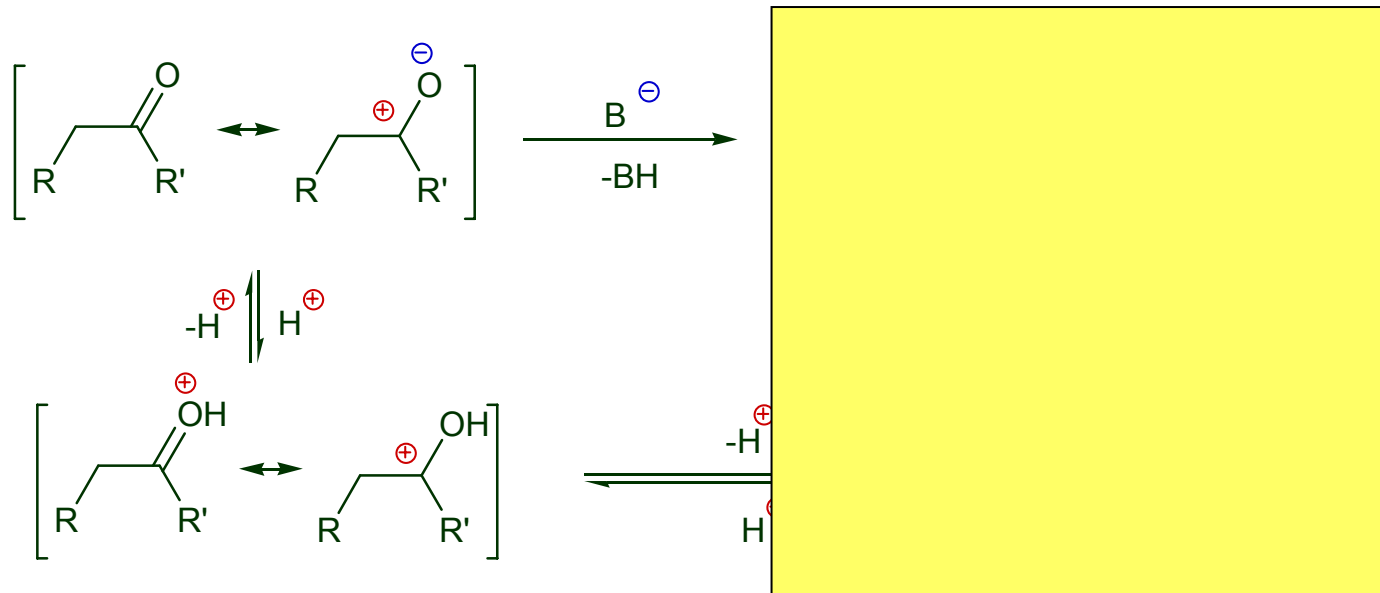
16. Галогенирование кетонов в щелочной среде. Галоформная реакция



Депротонирование бромкетонов идет легче, чем ацетофенона, поэтому, бромацетофенон выделить не удастся. Конечный продукт этого процесса – бензойная кислота и бромформ, поэтому эта реакция называется *галоформной*.



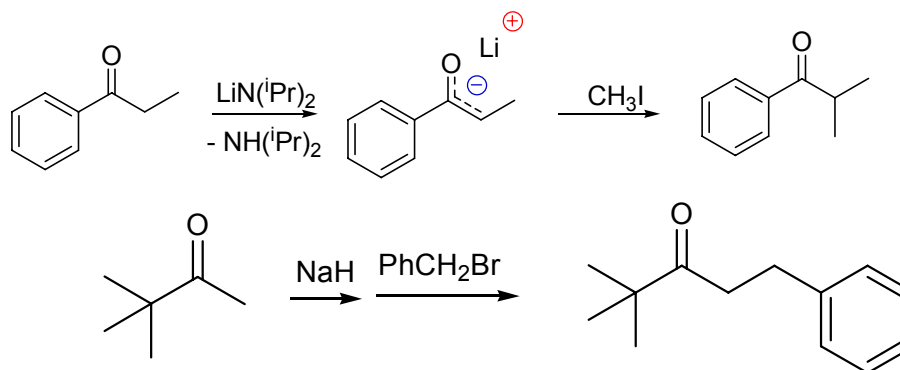
Енолы и еноляты: реакционная способность



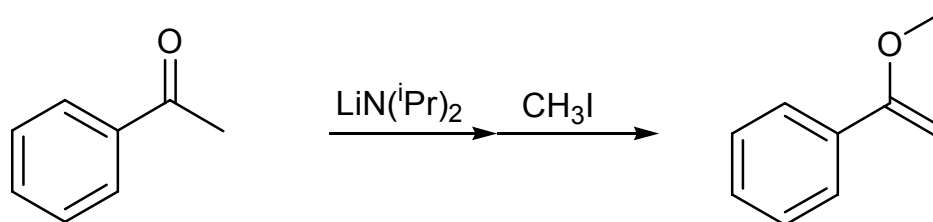
1. Карбонильные соединения взаимодействуют с **нуклеофилами**: по **атому С карбонильной группы**. Кислотный катализ способен существенно **активировать** этот процесс.
2. Карбонильные соединения взаимодействуют с **электрофилами**:
 - по **атому О** карбонильной группы енола или енолята;
 - по **α -углеродному атому енолята**;
 - по **α -углеродному атому енола**

17. Алкилирование енолятов

Енолят-анионы, будучи сильными нуклеофилами, способны реагировать с электрофильными реагентами, например, с алкилгалогенидами:



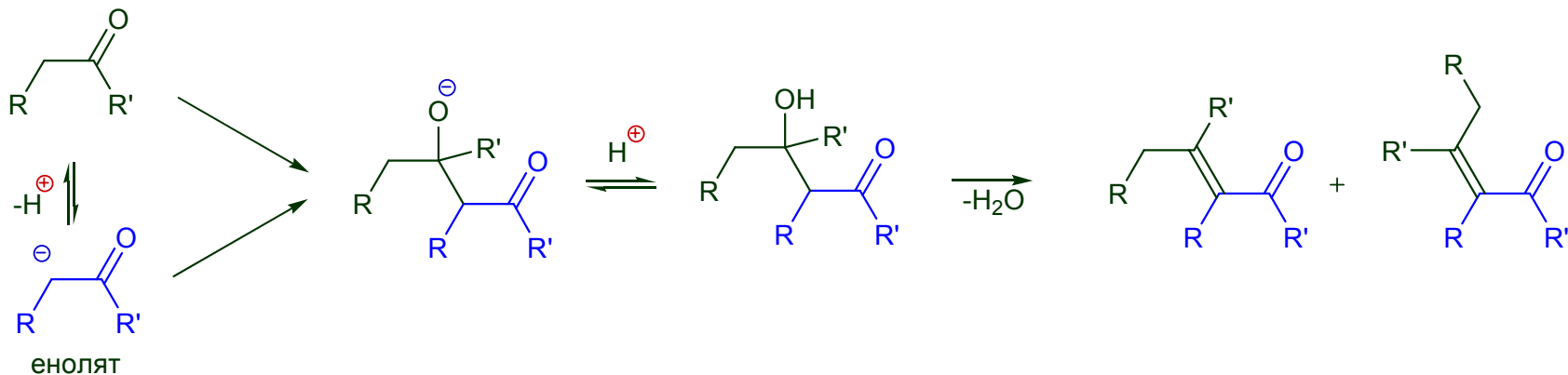
Формально можно предположить возможность протекания алкилирования по атому O с образованием, например:



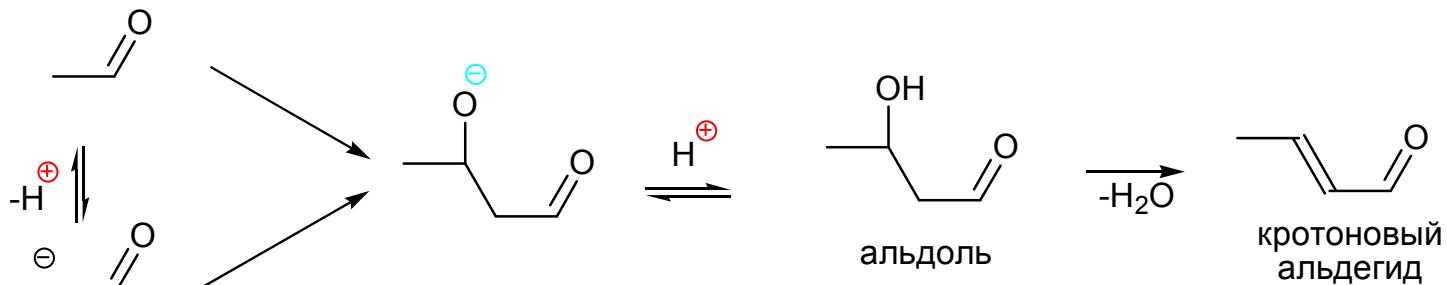
Однако в большинстве случаев монокарбонильные соединения образуют продукты **C-алкилирования** – приведенная выше реакция **не наблюдается**.

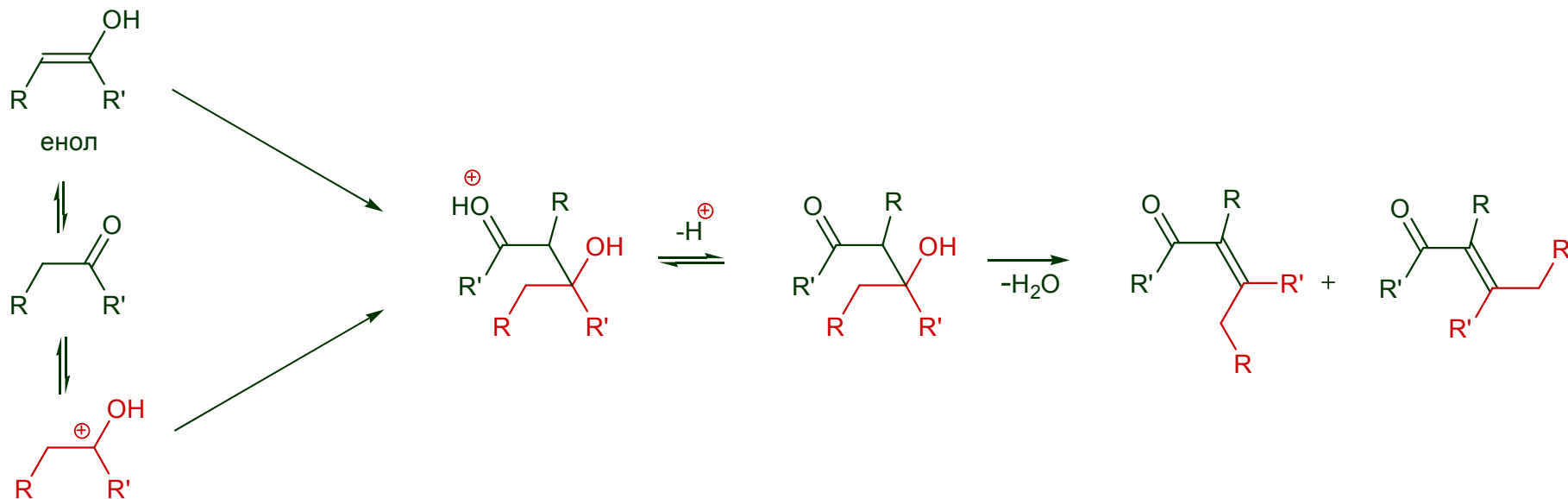
18. Альдольно-кетоновая конденсация

катализ **основанием**:



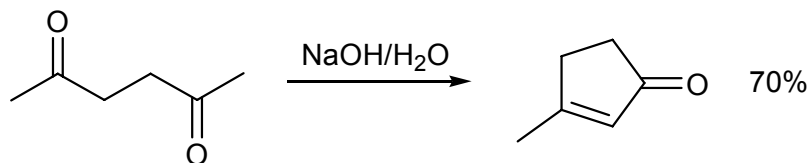
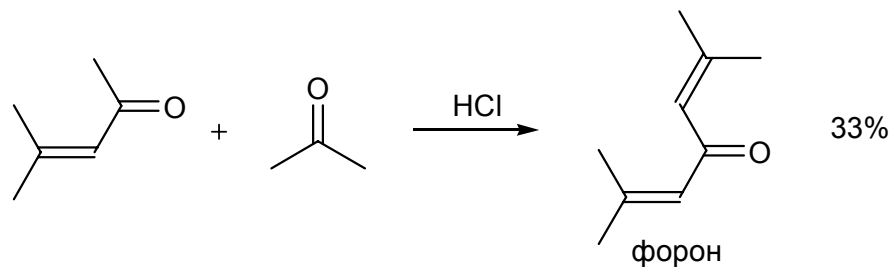
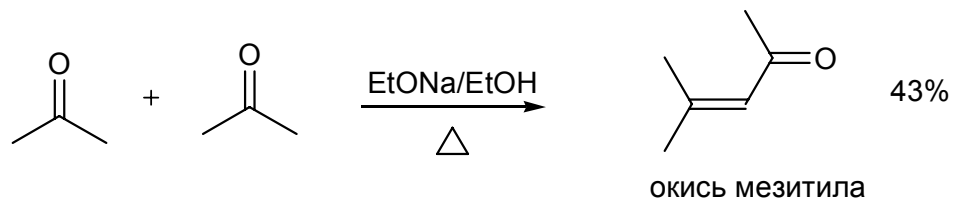
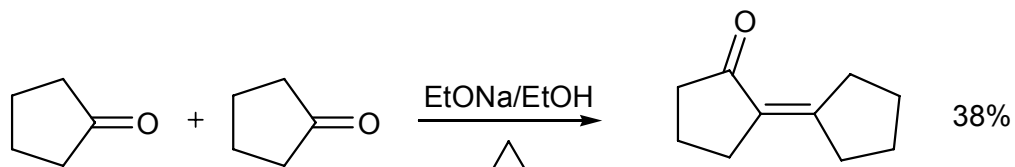
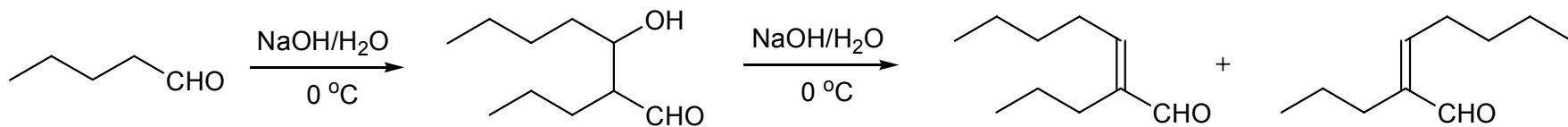
конденсация **ацетальдегида**:



катализ **КИСЛОТОЙ**:

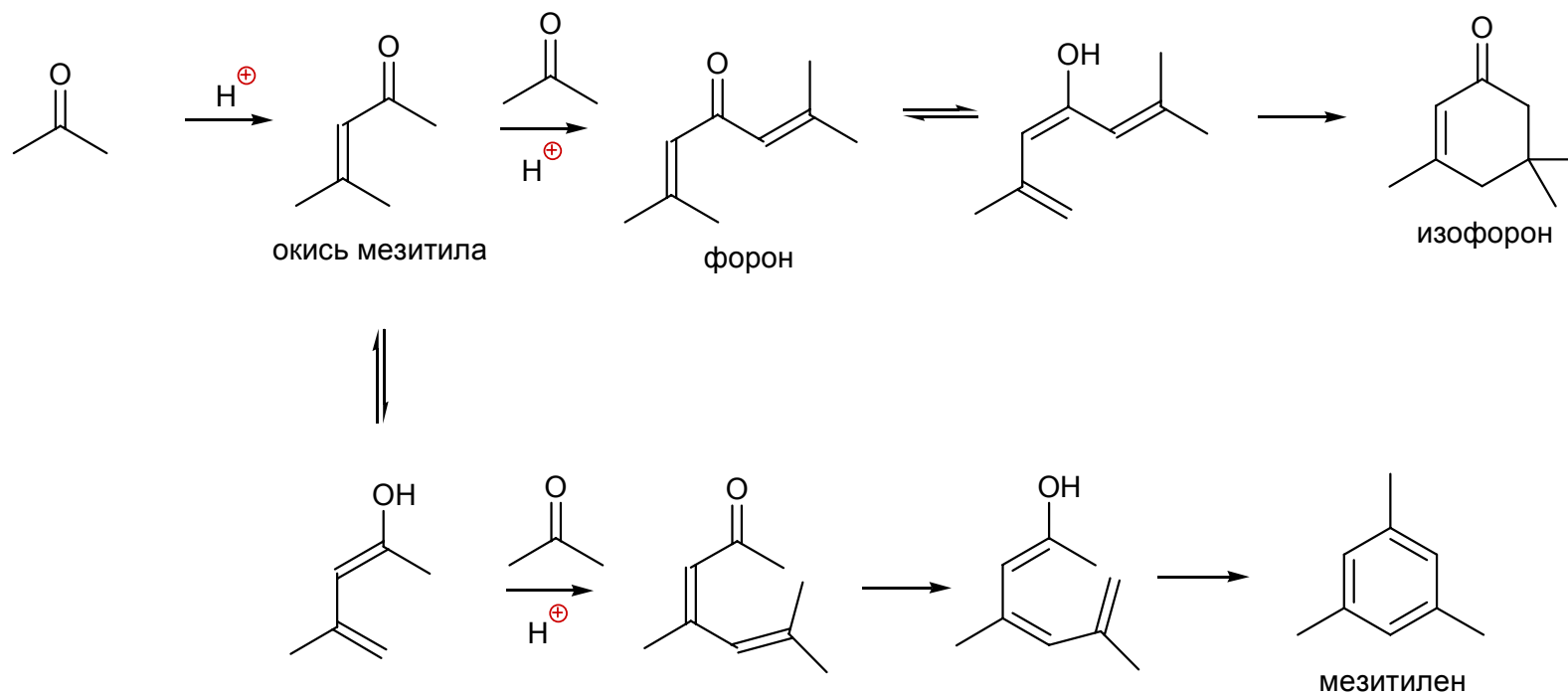
- приводит к тем же продуктам, что и конденсация в щелочной среде;
- применяется реже, чем конденсация в щелочной среде;
- в кислой среде практически невозможно выделить **альдол** – реакция сразу приводит к образованию непредельного карбонильного соединения

18. Альдольно-кетоновая конденсация



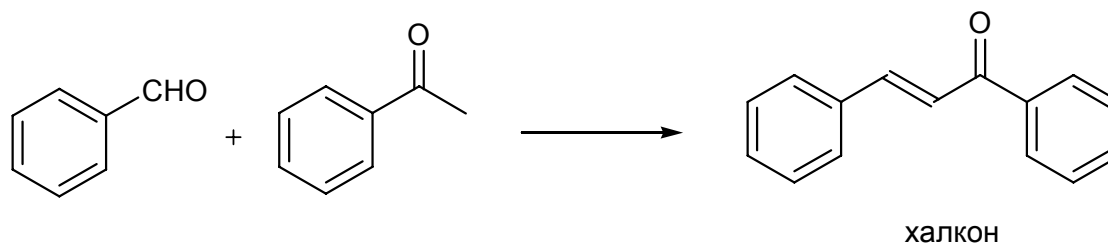
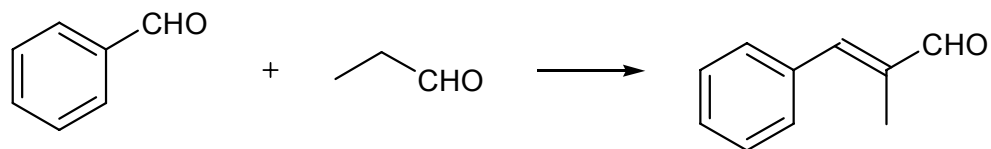
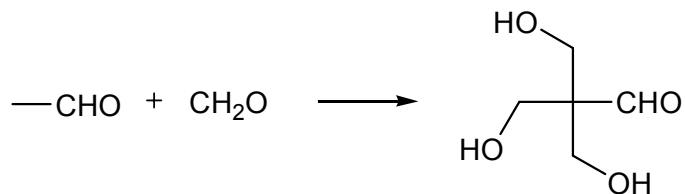
Продукты конденсации ацетона:

Часто конденсация карбонильного соединения приводит к образованию целой гаммы продуктов. Рассмотрим некоторые выделенные и охарактеризованные продукты конденсации ацетона в кислой среде:



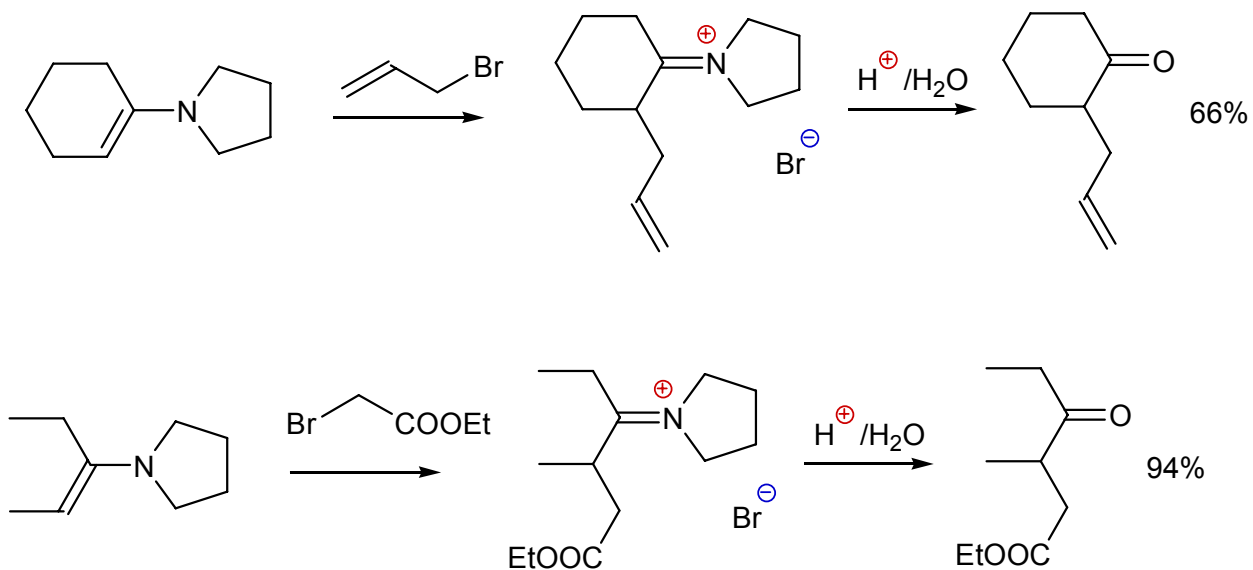
14. Перекрестная альдольно-кратоновая конденсация

В некоторых случаях удается провести реакцию между различными карбонильными соединениями: единственный продукт образуется, например, когда один из компонентов реакции не способен к енолизации



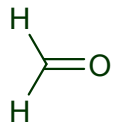
19. Алкилирование енаминов

Енамины реагируют с алкилгалогенидами аналогично енолятам:



Реагенты, имеющие различные структуры, но реагирующие с образованием одних и тех же реагентов называются *синтетическими аналогами*. Еноляты и енамины – синтетические аналоги.

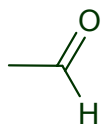
Отдельные представители



Формальдегид - бесцветный газ с резким раздражающим запахом; т. пл. $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $-19,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотн. по воздуху 1,04.

В пром-сти Ф. получают окислит. дегидрированием метанола в паровой фазе кислородом воздуха в присутствии Ag при $600-720\text{ }^{\circ}\text{C}$ (конверсия метанола 77-98%).

Применение: органический синтез, производство лекарств, красителей, полимерных материалов.

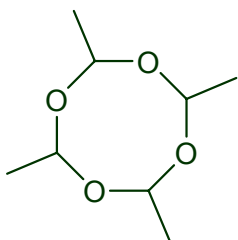


Ацетальдегид - бесцв. жидкость с удушающим запахом (при разбавлении водой приобретает фруктовый запах); т. пл. $-123,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $20,16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей.

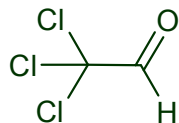
В промышленности получают: 1. Пропусканием смеси этилена с кислородом через водный р-р PdCl_2 и CuCl_2 . 2. Гидратацией ацетилен в присутствии солей Hg (реакция Кучерова).

Применение: в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксиуксусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, глиоксаля, 2-этилгексанола, алкиламинов, бутанола, пентаэритрита, алкилпиридинов, 1,3-бутиленгликоля, хлораля; как восстановитель - в производстве зеркал.

Метальдегид - твердое горючее (сухой спирт).



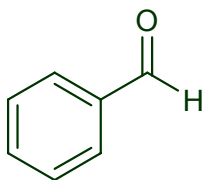
Метальдегид



Хлораль - бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. $-57,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $97,75\text{ }^{\circ}\text{C}$; в воде не раств., но реагирует с ней с образованием водорастворимого хлораль-гидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$.

В пром-сти получают хлорированием этанола или ацетальдегида.

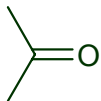
Применение: в производстве инсектицидов и гербицидов, некоторых лекарственных препаратов. Ранее применялся в медицине как успокаивающее, снотворное и местноанестезирующее средство.



Бензальдегид - бесцв. желтеющая при хранении жидкость с запахом горького миндаля; т. пл. $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $179\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Методы получения: 1) окисление толуола в присут. оксидов V, Cr, Mo, W, Th; 2) каталитич. окисление бензилового спирта; 3) гидролиз $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ (в виде смеси с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$); 4) из бензола и CO в присут. HCl и AlCl_3 (реакция Гаттермана-Коха).

Применение: в органическом синтезе, душистое в-во в парфюмерии, компонент пищевых эссенций, сырье для синтеза душистых веществ, триарилметановых красителей и др.

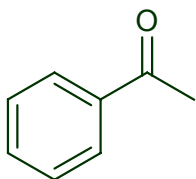


Ацетон - бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл. $-94,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $56,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей.

В промышленности получают:

1. Кумольным способом.
2. Окислением или дегидрированием изопропанола.
3. Прямым окислением пропилена в присутствии PdCl_2 .

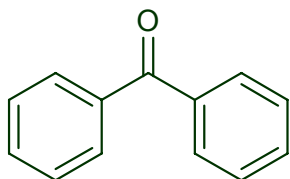
Применение: растворитель, сырье для получения уксусного ангидрида, кетена, метилметакрилата и многих др. соединений.



Ацетофенон - бесцветная маслянистая жидкость с сильным запахом черемухи; т. пл. $19,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $202,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В пром-сти по р-ции Фриделя-Крафтса из бензола и ацетилхлорида или уксусного ангидрида в присутствии AlCl_3 или FeCl_3 (выход 85%); жидкофазным окислением этилбензола кислородом воздуха при $115\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии бензоатов Co, Cu, Mn, Ni, Pb или Fe (выход 80%).

Применение: в органическом синтезе, производство душистых веществ в парфюмерии.



Бензофенон - бесцветные кристаллы с приятным запахом. т. пл. $48,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для стабильной кристаллической модификации), т. кип. $305\text{-}309\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В пром-сти получают взаимодействием бензола с CCl_4 с последующим гидролизом Ph_2CCl_2 , по реакции Фриделя-Крафтса между бензолом и фосгеном COCl_2 .

Применение: ингибитор полимеризации стирола, в производстве триарилметановых красителей, в парфюмерной промышленности.

Программа

Номенклатура.

Строение карбонильной группы. Полярность и поляризуемость карбонильной группы. Физические свойства карбонильных соединений.

Способы получения карбонильных соединений: окислением спиртов, из ацетиленов по реакции Кучерова, из ацетиленов гидроборированием, гидролизом дигалогенпроизводных, окислительным расщеплением алкенов, ацилированием по Фриделю-Крафтсу, формилированием по Вильсмейеру, исходя из производных карбоновых кислот.

Химические свойства карбонильных соединений. Присоединений литий- и магний-органических соединений, синильной кислоты. Образование ацеталей и кеталей. Полимеризация и олигомеризация альдегидов (параформ, паральдегид, триоксан). Реакция карбонильных соединений с аминами (имины, енамины), гидросиламином (оксимы), гидразином и его производными (гидразоны). Восстановление гидразонов по Кижнеру-Вольфу. Взаимодействие карбонильных соединений и иминов с гидридами алюминия и бора. Окисление карбонильных соединений. 1,4-Присоединение к непредельным карбонильным соединениям.

C-H кислотные свойства карбонильных соединений: енолизация и реакции с участием α -водородных атомов: альдольная и кротоновая конденсации (механизм реакции, кислотный и основной катализ), галогенирование, галоформная реакция (механизм).