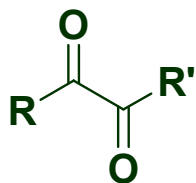
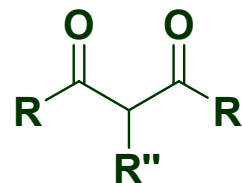


Дикарбонильные соединения

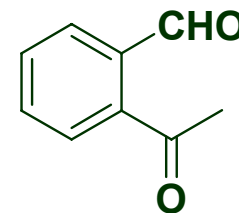
химические свойства
и методы синтеза
определяются взаимным
расположением C=O



1,2-дикарбонильные
(α -дикарбонильные)

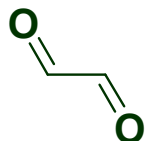


1,3-дикарбонильные
(β -дикарбонильные)

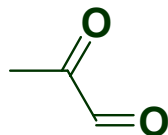


ароматические

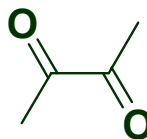
НОМЕНКЛАТУРА



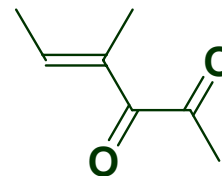
оксалальдегид
глиоксаль



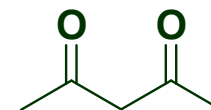
2-оксопропаналь



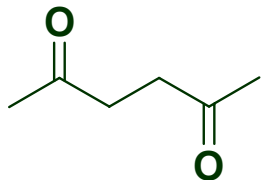
бутан-2,3-дион
диацетил



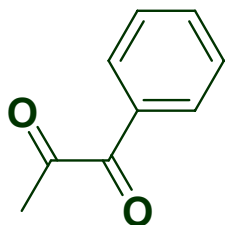
(4E)-4-метилгекс-
4-ен-2,3-дион



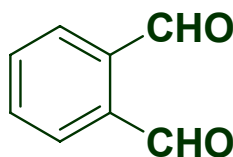
пентан-2,4-дион
ацетилацетон



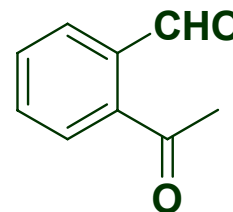
гексан-2,5-дион
ацетонилацетон



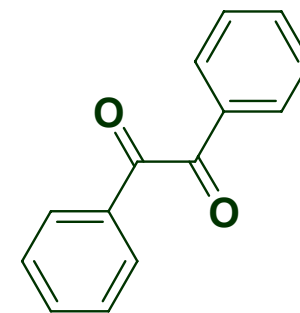
1-фенилпропан-
1,2-дион



фталевый
альдегид



2-ацетилбензальдегид

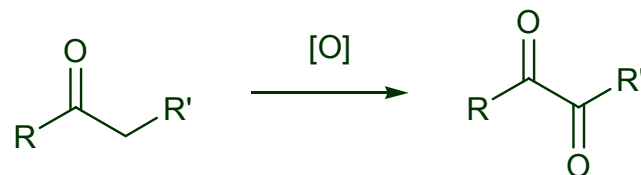


бензил

1,2-Дикарбонильные соединения

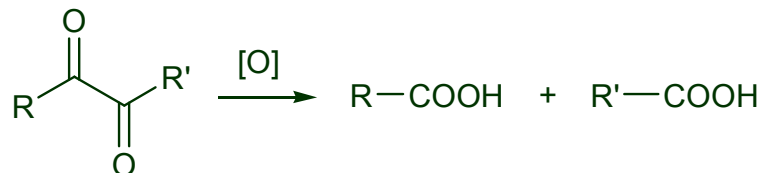
являются **простейшими окрашенными** органическими соединениями

- **Синтез:** окисление альдегидов и кетонов SeO_2 или HNO_2 с последующим гидролизом:

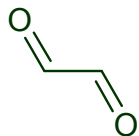


- **Химические свойства:** аналогичные свойствам карбонильных соединений, кроме:

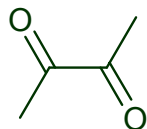
легкости **окисления**



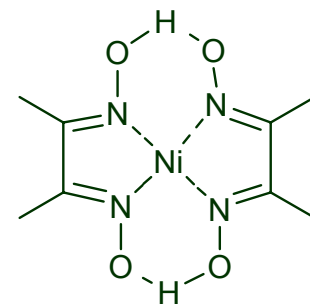
- Важнейшие представители:



глиоксаль – желтая жидкость с резким запахом. В газовой фазе имеет зеленый цвет. Легко образует бесцветный гидрат.



диацетил – получают окислением метилэтилкетона. Важное производное – **оксим** (реактив **Чугаева**) – образует устойчивые комплексы с ионами металлов, применяется в гравиметрическом определении никеля:

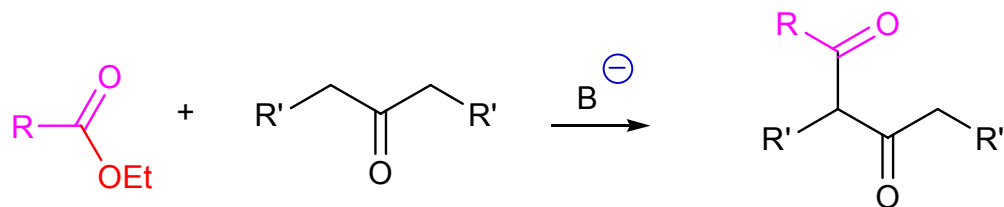


1,3-Дикарбонильные соединения

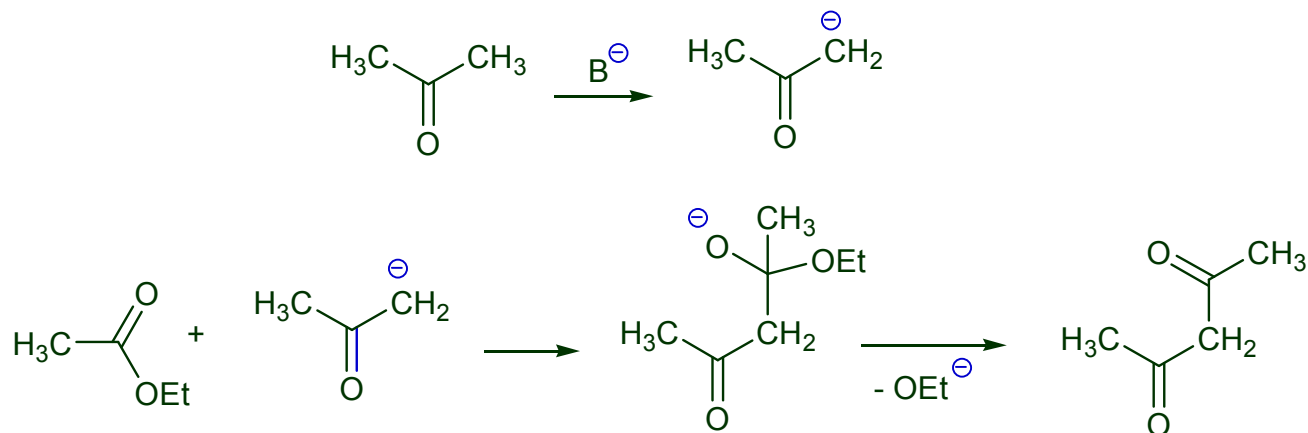
ОСНОВНОЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА:

Конденсация КЛАЙЗЕНА

взаимодействие кетонов со сложными эфирами карбоновых кислот в присутствии сильных оснований (EtONa, NaNH₂).



механизм на примере получения ацетилацетона:

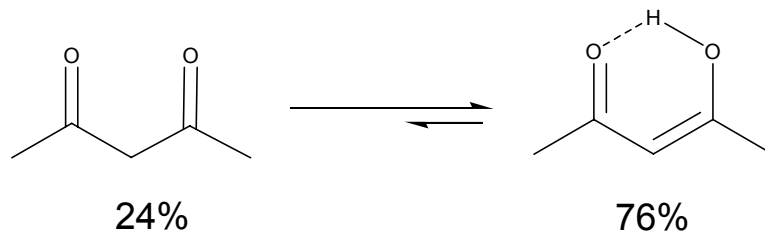


Химические свойства

1. Енолизация

для многих 1,3-дикарбонильных соединений характерна высокая устойчивость енольных форм, стабилизированных:

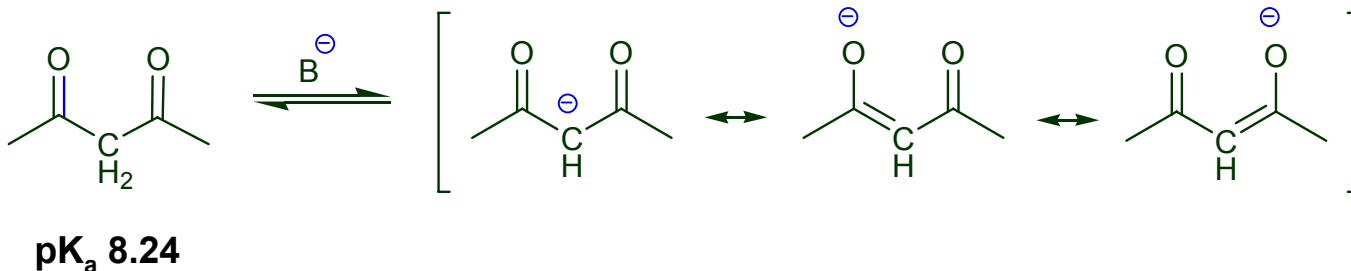
- наличием **сопряженной системы кратных связей**
- наличием **внутримолекулярной водородной связи**



могут быть разделены перегонкой

2а. С-Н кислотность

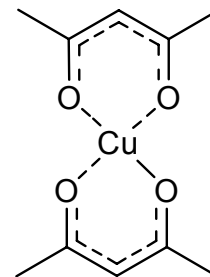
1,3-Дикарбонильные соединения являются **сильными С-Н – кислотами**.



26. Комплексообразование

с катионами щелочных металлов образуют соли
с катионами переходных металлов – стабильные
хелатные комплексы

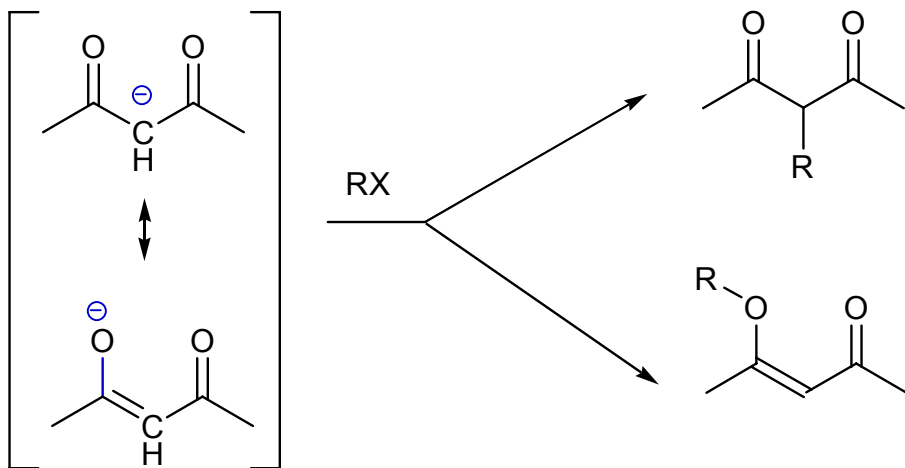
раствор FeCl_3 – **качественный реагент** на β -дикарбонильные
соединения (появление красной или фиолетовой окраски)



- растворим в
органических
растворителях,
перегоняется при
атмосферном
давлении

3. Алкилирование

Сопряженные 1,3-дикарбонильным соединениям анионы алкилируются RX
как по атому C , так и по атому O , т.е. являются **амбидентными** нуклеофилами



С первичными и вторичными RNaI обычно
образуются продукты C -алкилирования.
Это соответствует
правилу КОРНБЛЮМА:

амбидентные нуклеофилы:
при $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции алкилируются по месту
наибольшей нуклеофильности
при $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакции - по месту
наибольшей электронной плотности

β-Оксокислоты

ОСНОВНОЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА:

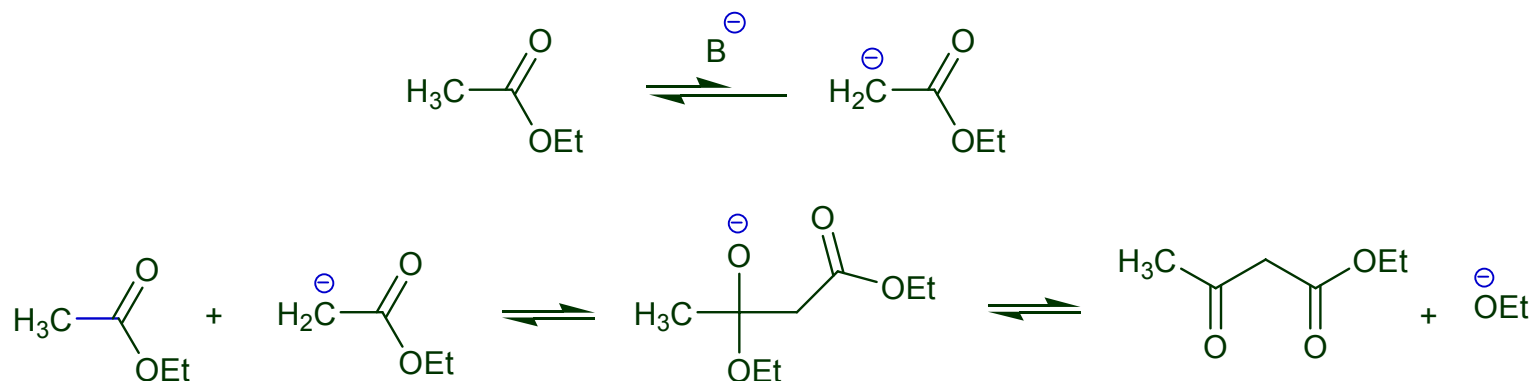
Конденсация КЛАЙЗЕНА

конденсация сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии сильных оснований.

Необходимо, чтобы молекула сложного эфира имела **подвижный атом водорода в α-положении**.

В реакции используют различные основания (EtONa, NaNH₂, NaN).

В результате **из двух молекул сложного эфира** получают **сложный эфир β-оксокислоты**



ацетоуксусный эфир

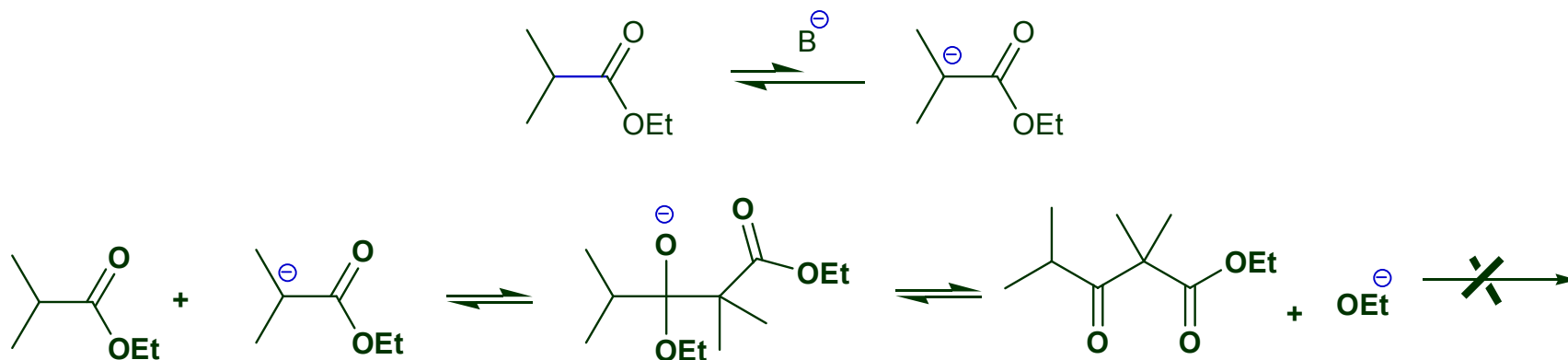


- смещение равновесия.
Фактически, продукт –
На соль ацетоуксусного эфира

Конденсация КЛАЙЗЕНА (продолжение)

Как кислота этанол сильнее этилацетата, однако значительно слабее ацетоуксусного эфира. Образование **натриевой соли ацетоуксусного эфира** является очень важным фактором, смещающим равновесие в сторону образования продукта.

Это иллюстрируется тем, что под действием EtONa осуществить конденсацию этилизобутирата **не удастся**:



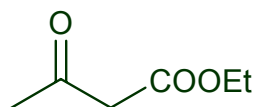
дополнительные причины неудачи:

- низкая C-H – кислотность этилизобутирата за счет +I – эффекта метильных групп.
- стерические затруднения, создаваемые метильными группами.

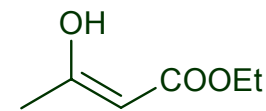
Конденсация Клайзена приводит к **ацетоуксусному эфиру** и его аналогам, широко используемым в препаративной органической химии

Ацетоуксусный эфир

представляет собой смесь таутомерных форм:

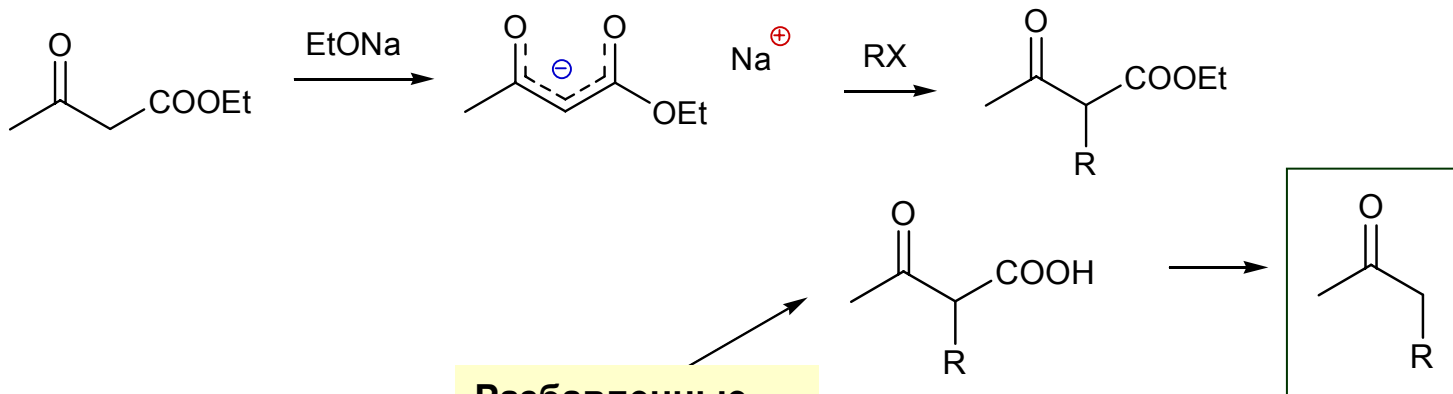


72.5%



7.5%

Является достаточно **сильной С-Н кислотой ($pK_a = 10.5$)**, и при действии EtONa или даже NaOH образует **натрийацетоуксусный эфир**, который может быть введен в реакции с RX с образованием продуктов алкилирования:

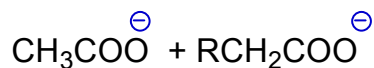


Разбавленные
растворы кислот
и щелочей

КЕТОННОЕ расщепление.
Метод синтеза **замещенных кетонов**

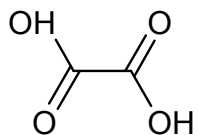
Концентрирован-
ные растворы
щелочей

кислотное расщепление
(фактически – ретрореакция Клайзена)

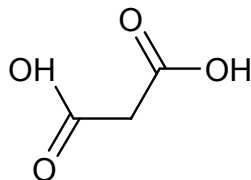


Дикарбоновые кислоты

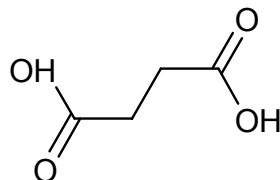
химические свойства и методы синтеза определяются взаимным расположением -COOH - групп



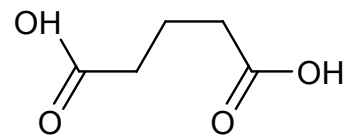
щавелевая кислота
(оксалаты)



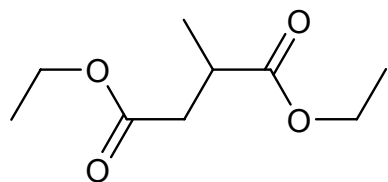
малоновая кислота
(малонаты)



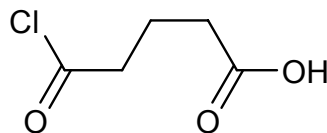
янтарная кислота
(сукцинаты)



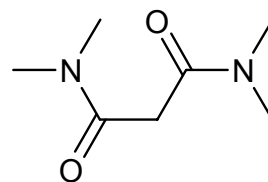
пентадиовая кислота



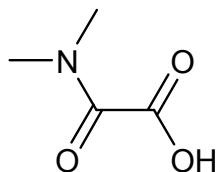
диэтил 2-метилсукцинат



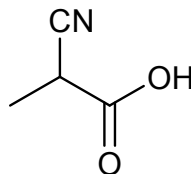
5-хлоро-5-оксопентановая кислота



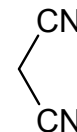
N^1, N^1, N^3, N^3 -
тетраметилмалонамид



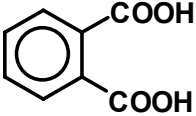
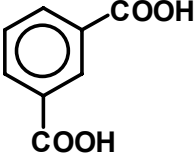
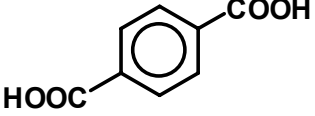
(диметиламино)
(оксо)уксусная кислота



2-цианопропионовая кислота



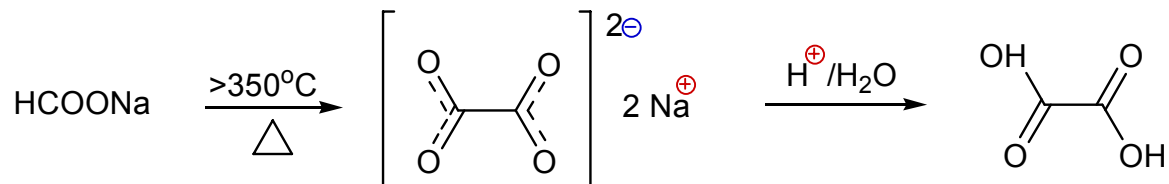
малононитрил

Название	Формула	$T_{пл}, ^\circ C$	pK_{a1}	pK_{a2}
Щавелевая (этандиовая)	$HOOC-COOH$	189.5	1.27	4.27
Малоновая (пропандиовая)	$HOOC-CH_2-COOH$	135.6	2.86	5.79
Янтарная (бутандиовая)	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	185	4.21	5.64
Глутаровая (пентандиовая)	$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	97.5	4.34	5.27
Адипиновая (гександиовая)	$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	153	4.41	5.28
Малеиновая (<i>(Z)</i> -бутен-2- диовая)	$HOOC-CH=CH-COOH$	136-138	1.92	6.23
Фумаровая (<i>(E)</i> -бутен-2- диовая)	$HOOC-CH=CH-COOH$	287	3.02	4.38
Фталевая (бензол-1,2- дикарбоновая)		208	2.58	5.62
Изофталевая (бензол-1,3- дикарбоновая)		346		
Терефталевая (бензол-1,4- дикарбоновая)		при 300 возгоняется		

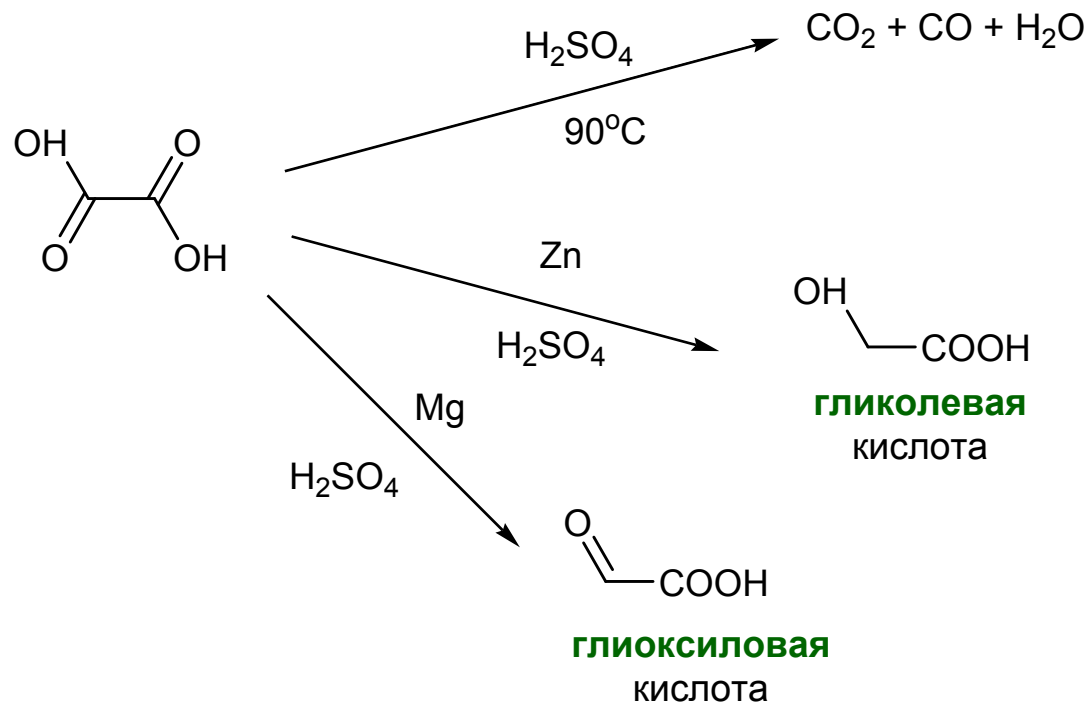
для простейших
дикарбоновых кислот
до сих пор широко
используются
тривиальные названия

Щавелевая кислота

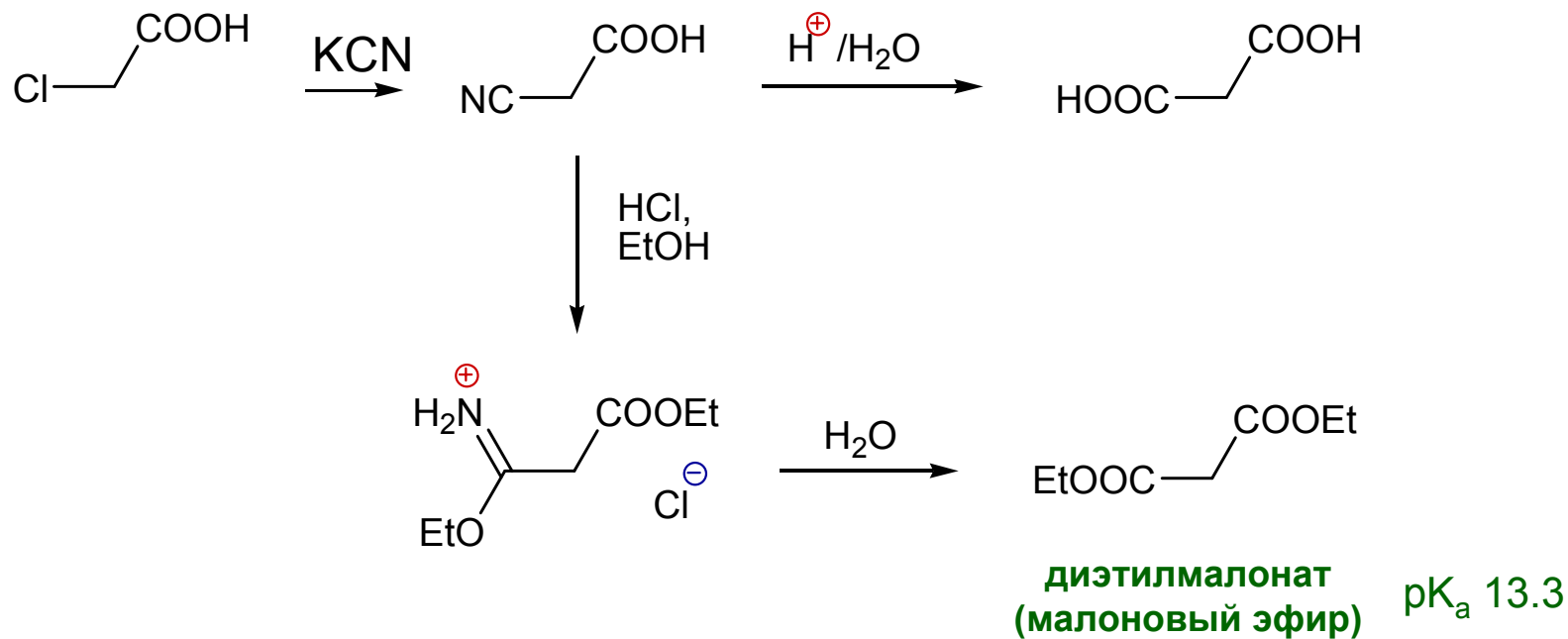
метод
получения:



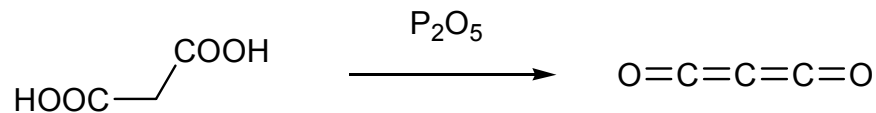
Некоторые
свойства:



Малоновая кислота



это интересно:



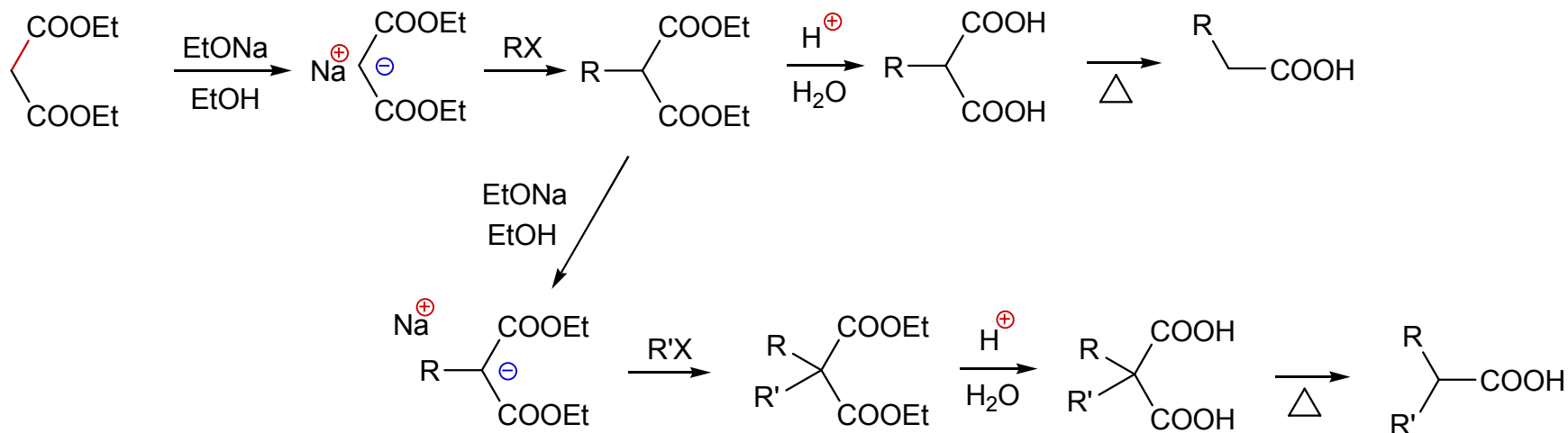
Синтезы с малоновым эфиром

Малоновый эфир является **достаточно сильной С-Н кислотой** и легко образует **соли** с сильными основаниями (EtONa, NaNH₂, NaN). Эти соли широко используют в синтезе в качестве **С-нуклеофилов**.

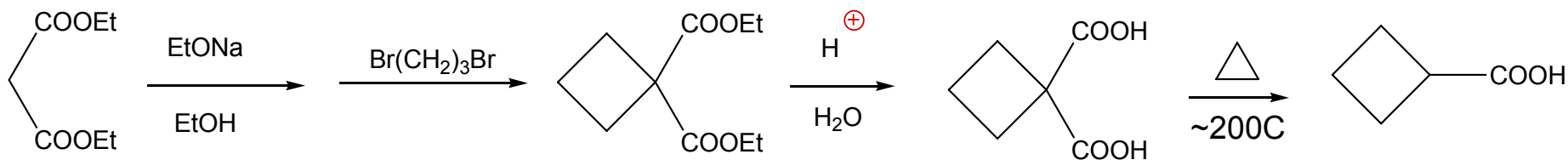
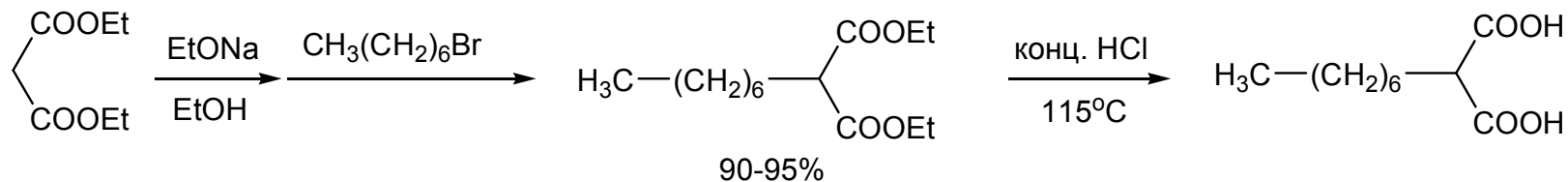
Даже в присутствии оснований умеренной силы малоновый эфир способен реагировать по связи С-Н.

Основное отличие от ацетоуксусного эфира: синтезы с малоновым эфиром протекают **однозначно** – нуклеофильным реакционным центром является **центральный атом С**.

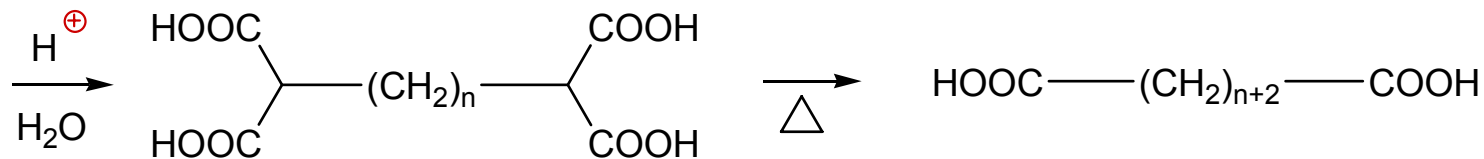
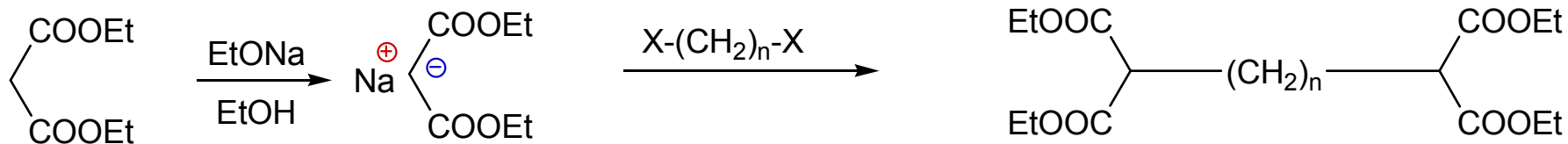
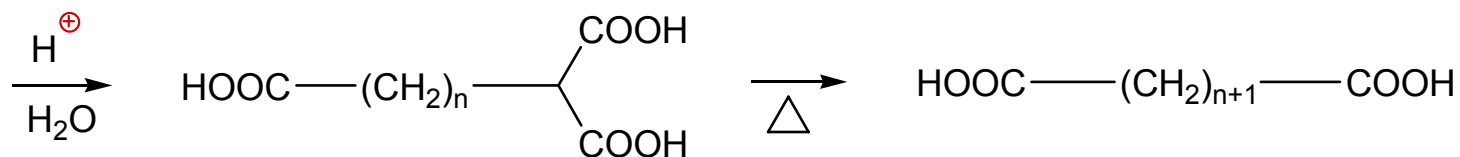
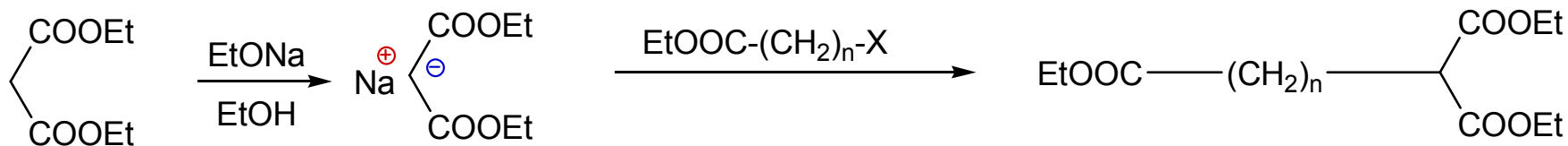
1. Получение карбоновых кислот



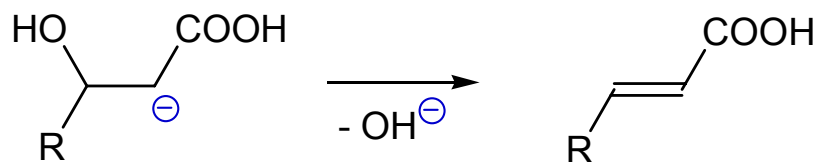
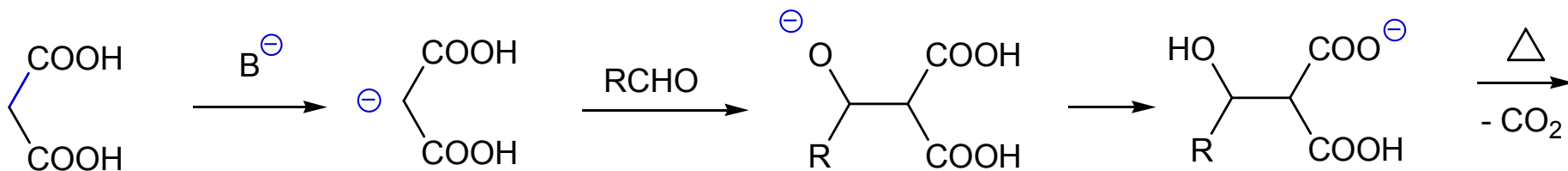
Примеры реакций:



2. Получение поликарбоновых кислот



3. Конденсация Кневенагеля



аналогично для кетонов:

