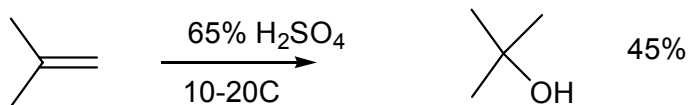
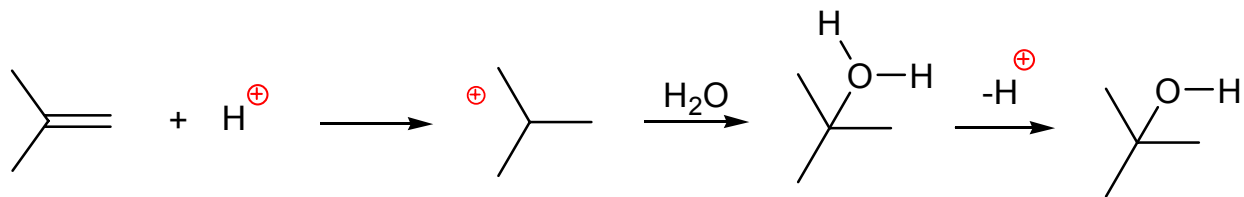


**Соединения с кислород-  
содержащими  
функциональными  
группами: синтетический  
аспект**

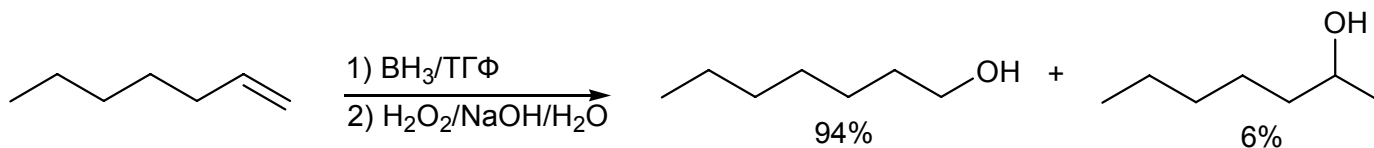
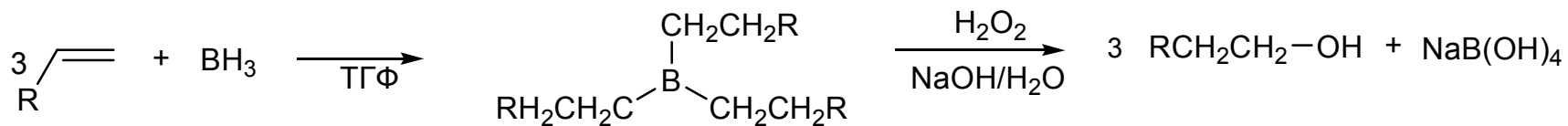
# Спирты

## 1. Формальное присоединение воды к алкенам

По правилу Марковникова:

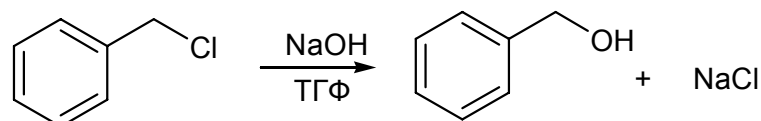
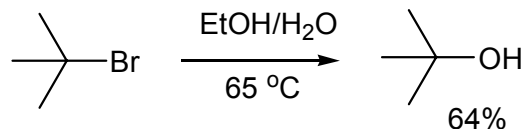


Против правила Марковникова:



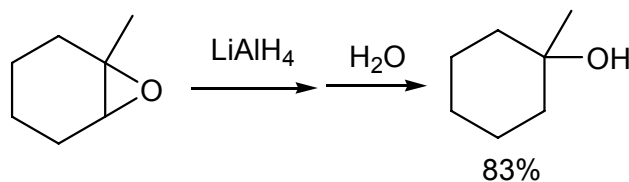
# Спирты

## 2. Гидролиз алкилгалогенидов

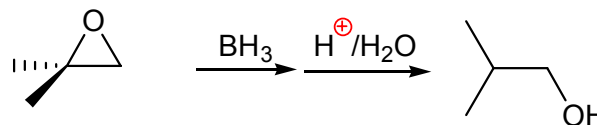


## 3. Реакции оксиранов с гидридами

**LiAlH<sub>4</sub>** - атака H - по **менее** стерически нагруженному атому С оксирана, образуется **более** замещенный спирт

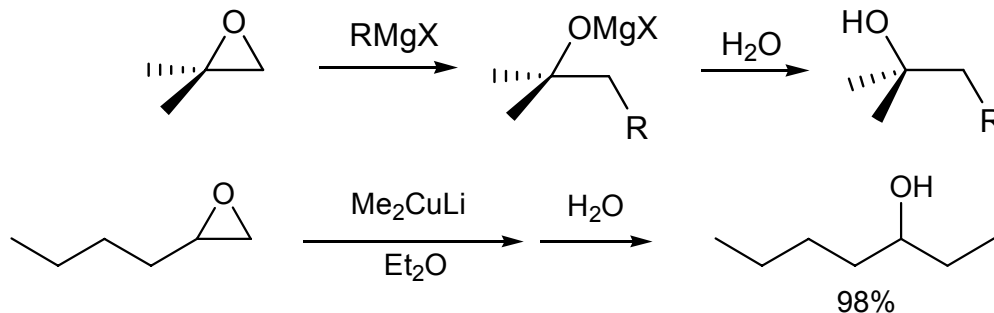


**BH<sub>3</sub>** - образуется **менее** замещенный спирт

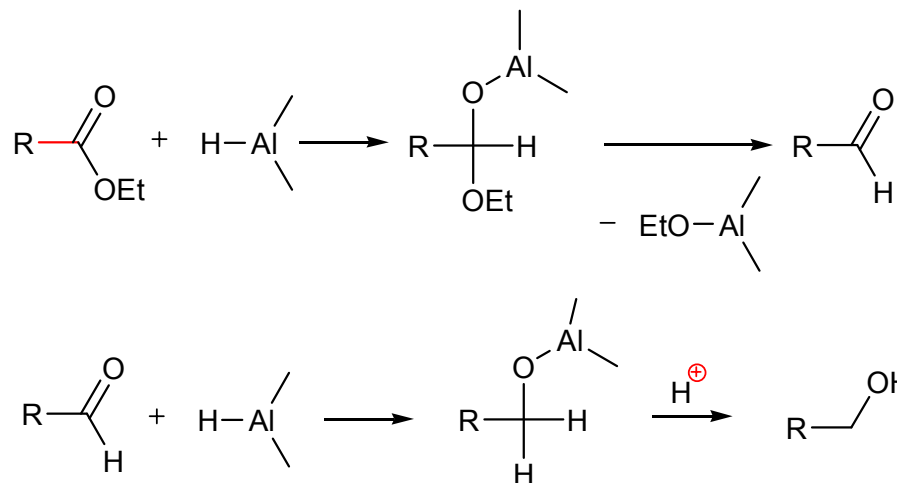
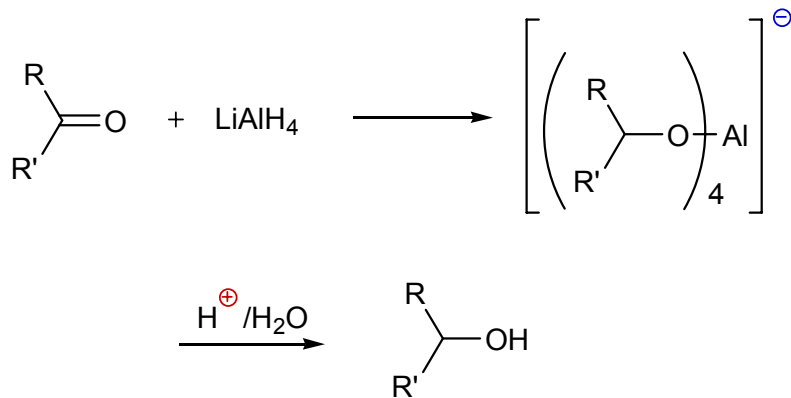


## 4. Взаимодействие оксиранов с литийорганическими соединениями и реактивами Гриньяра.

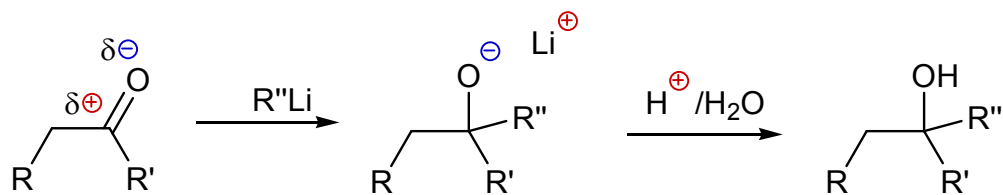
Атака - по **менее** стерически нагруженному атому С оксирана, образуется более замещенный спирт.



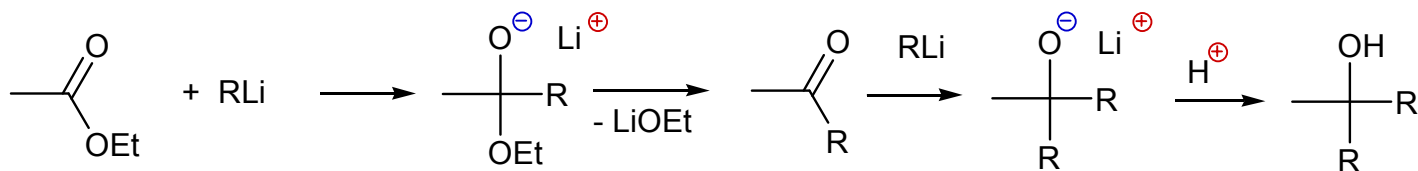
## 5. Восстановление карбонильных соединений и производных кислот комплексными гидридами.



## 6. Взаимодействие карбонильных соединений и производных кислот с литийорганическими соединениями и реактивами Гриньяра.



Кетоны: третичные спирты  
Альдегиды: вторичные спирты



Помимо сложных эфиров, в реакции используют галогенангидриды.

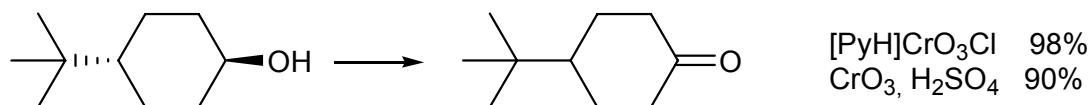
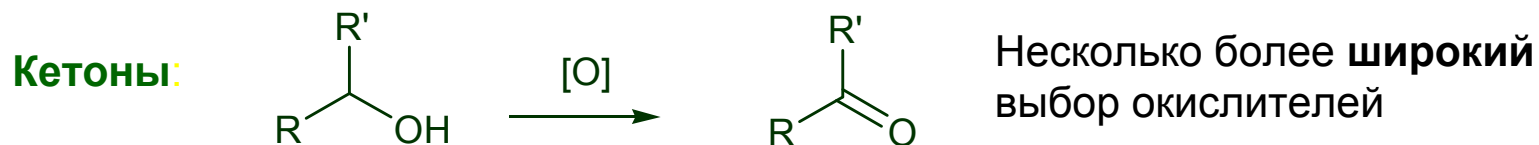
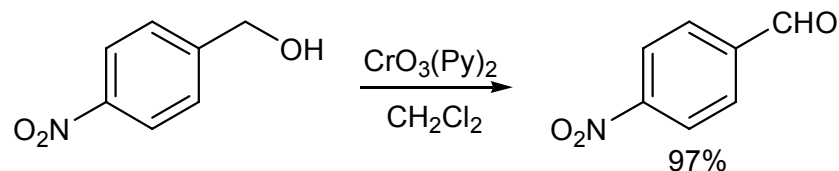
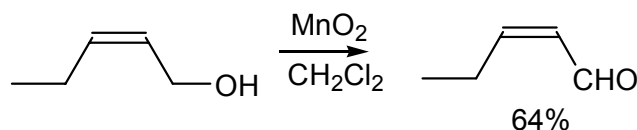
**Амиды реагируют по-другому!!!**

# Карбонильные соединения

## 1. Окисление спиртов

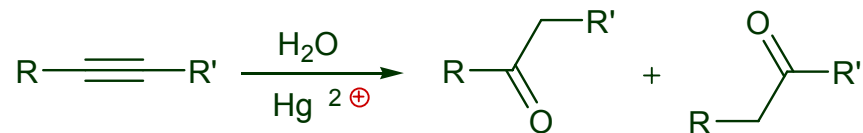
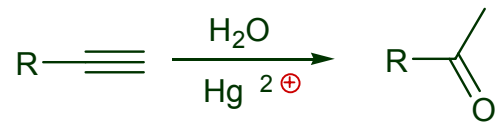
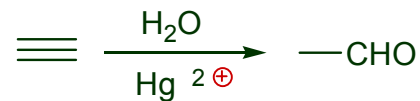


комплексы  $\text{CrO}_3$  с пиридином или аминами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$ ;  
 $\text{MnO}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или гексане

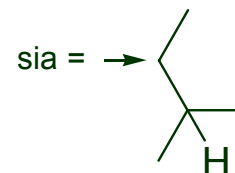
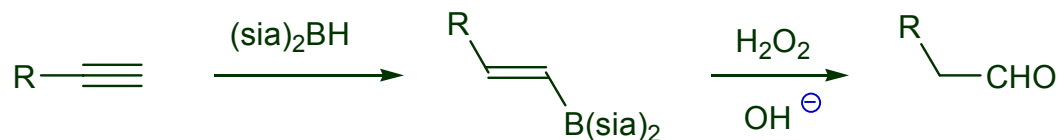


## 2. Формальное присоединение воды к алкинам

2а. Катализируемая солями Hg (II) прямая гидратация по правилу Марковникова  
(реакция **Кучерова**)



2б. Гидроборирование – окисление, формальная гидратация против правила Марковникова

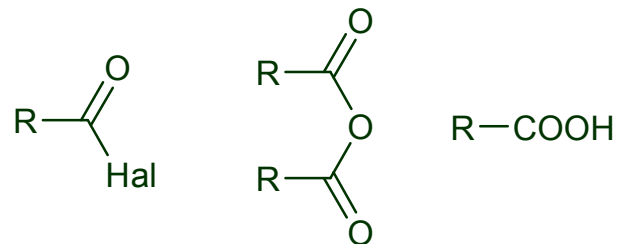


### 3. Ароматические кетоны: ацилирование



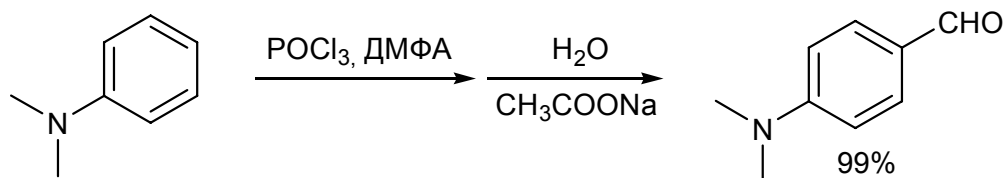
в зависимости от структуры реагентов используют различные катализаторы

ацилирующие агенты:



### 4. Ароматические альдегиды: формилирование по Вильсмейеру

реагируют только **активные** арены



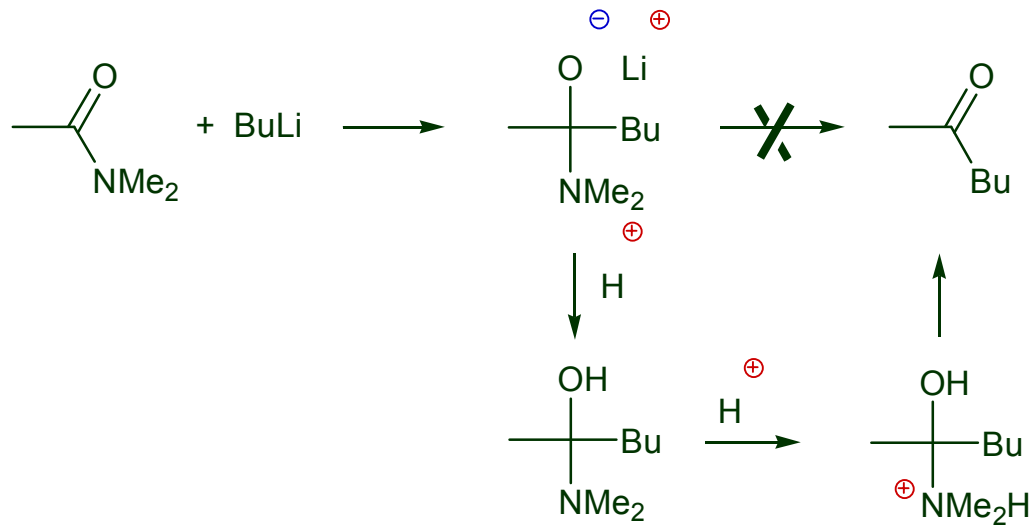


## 5. Синтез из амидов

Взаимодействие литий- и магний-органических соединений с амидами карбоновых кислот **принципиально отличается от реакций с эфирами и ангидридами**.

Получающийся при этом интермедиат не способен к самопроизвольному распаду в мягких условиях.

Поэтому **конечным** продуктом этой реакции является **кетон**. Например:



## 6. Синтез через сложноэфирную конденсацию – алкилирование - гидролиз

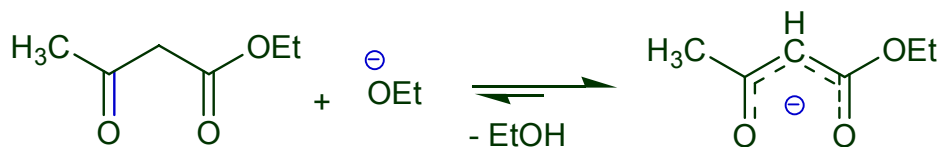
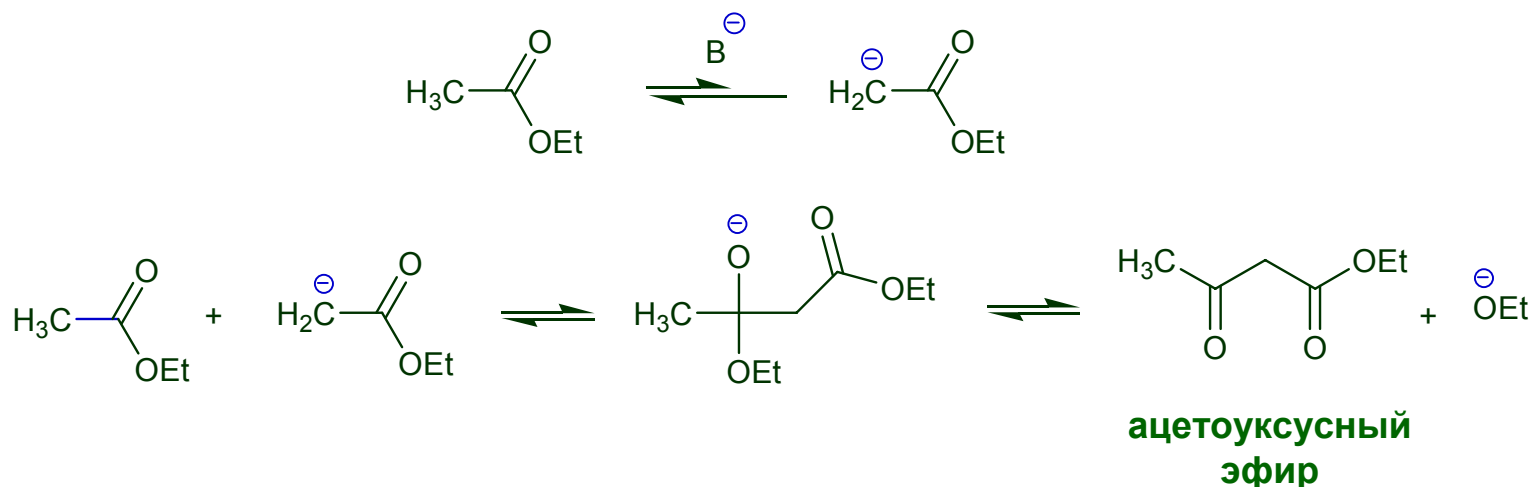
### Конденсация КЛАЙЗЕНА

конденсация сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии сильных оснований.

Необходимо, чтобы молекула сложного эфира имела **подвижный атом водорода в  $\alpha$ -положении**.

В реакции используют различные основания (EtONa, NaNH<sub>2</sub>, NaN).

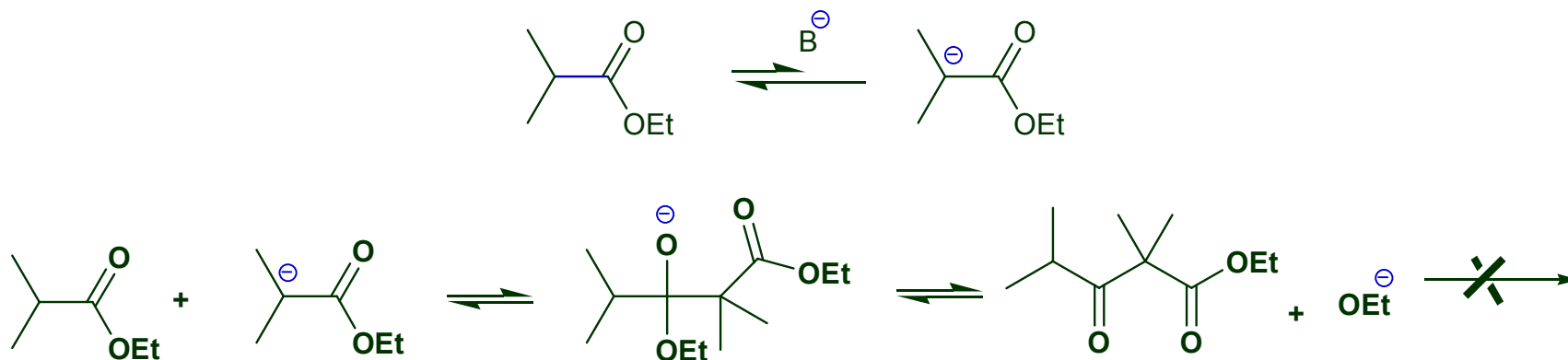
В результате **из двух молекул сложного эфира** получают **сложный эфир  $\beta$ -оксокислоты**



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

## 6. Синтез через сложноэфирную конденсацию – алкилирование - гидролиз

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



дополнительные причины неудачи:

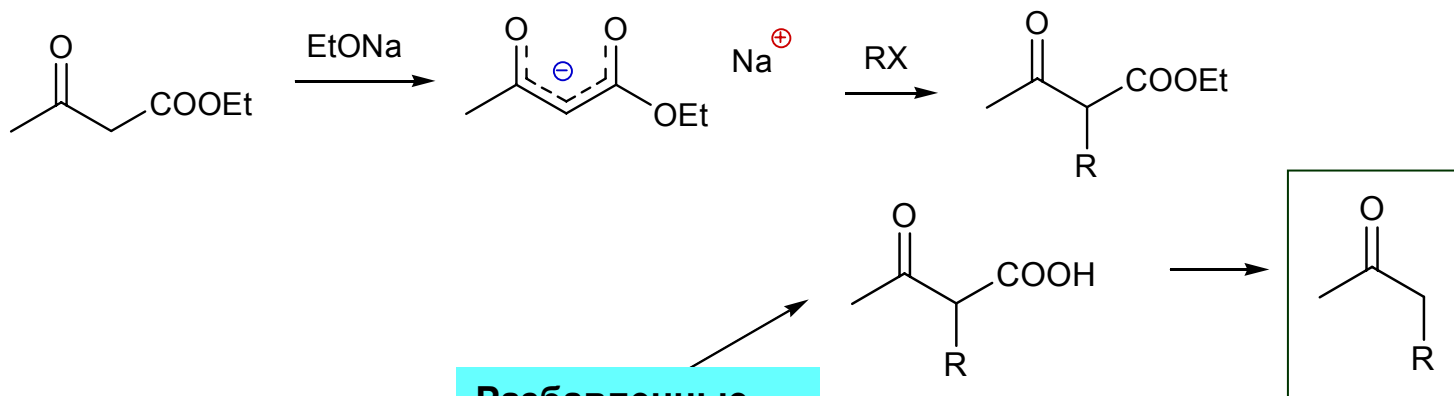
- низкая C-H – кислотность этилизобутирата за счет +I – эффекта метильных групп.
- стерические затруднения, создаваемые метильными группами.

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

## 6. Синтез через сложноэфирную конденсацию – алкилирование - гидролиз

### Ацетоуксусный эфир

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:

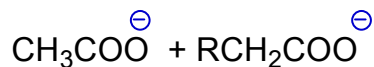


Разбавленные  
растворы кислот  
и щелочей

**КЕТОННОЕ** расщепление.  
Метод синтеза **замещенных кетонов**

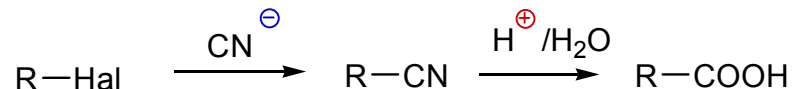
Концентрирован-  
ные растворы  
щелочей

кислотное расщепление  
(фактически – ретрореакция Клайзена)



# Карбоновые кислоты

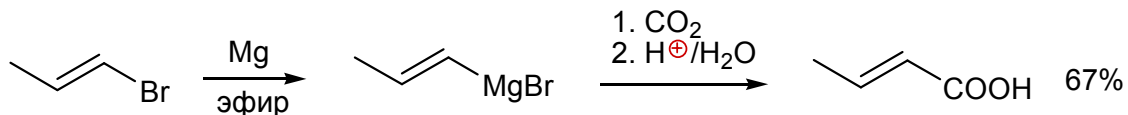
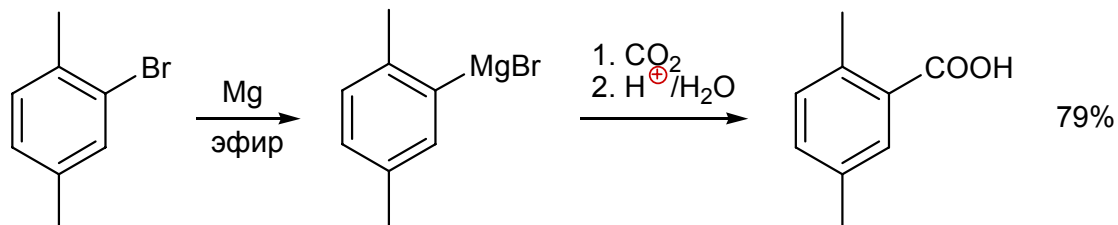
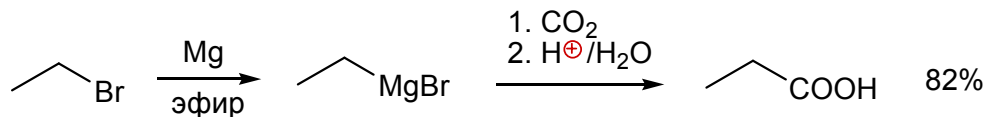
## 1. Синтез из галогенпроизводных через промежуточное образование нитрилов



R – алкил (первичный или вторичный). Может содержать "кислые" группы: -OH etc.

**В реакцию не вступают винил- и арилгалогениды!**

## 2. Синтез из галогенпроизводных через реактивы Гриньяра



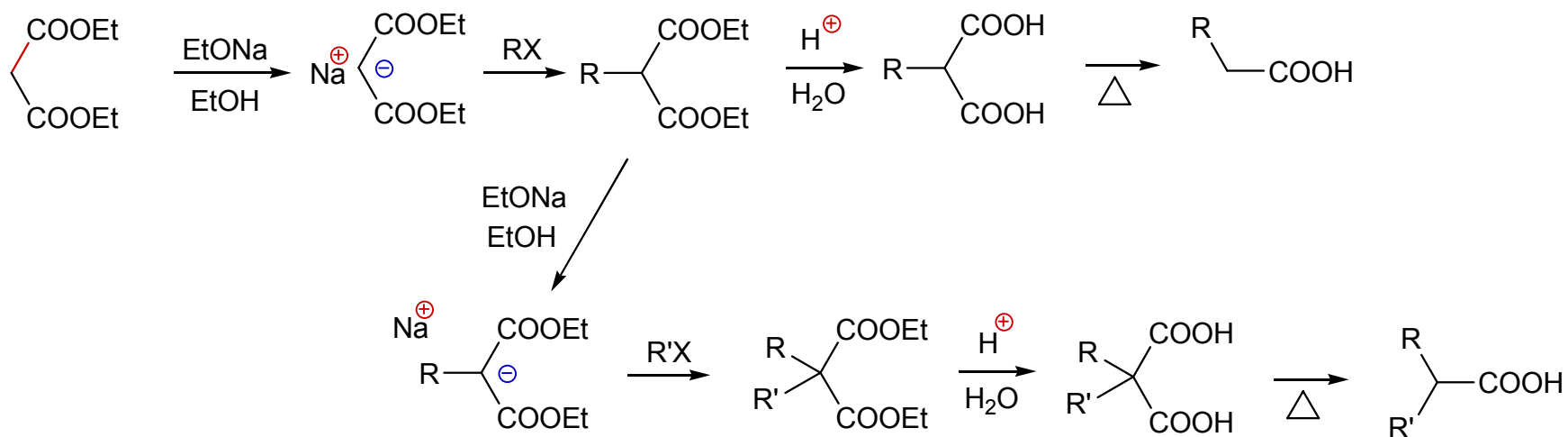
R – любой алкил,  
винил, арил.

**Не может содержать  
"кислые" группы: -  
OH etc.**

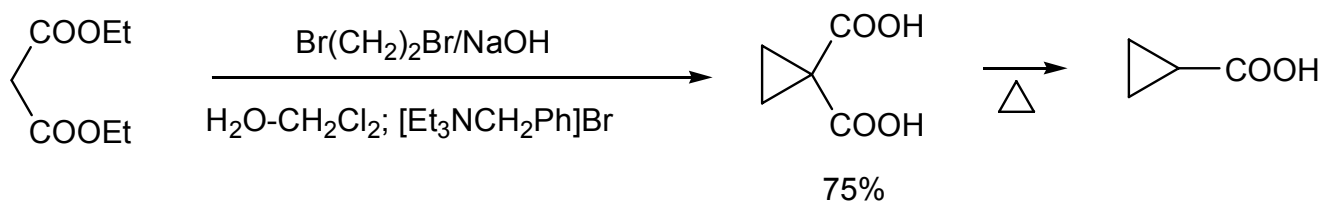
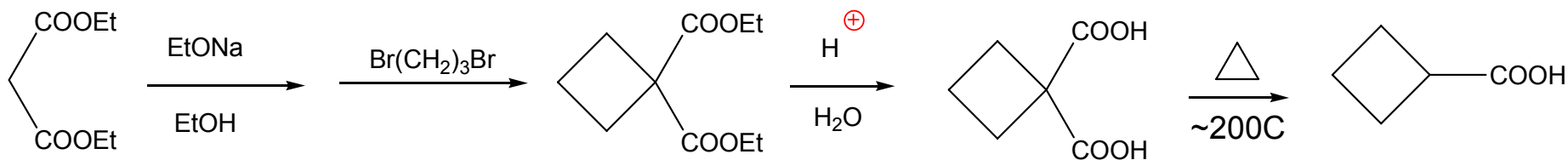
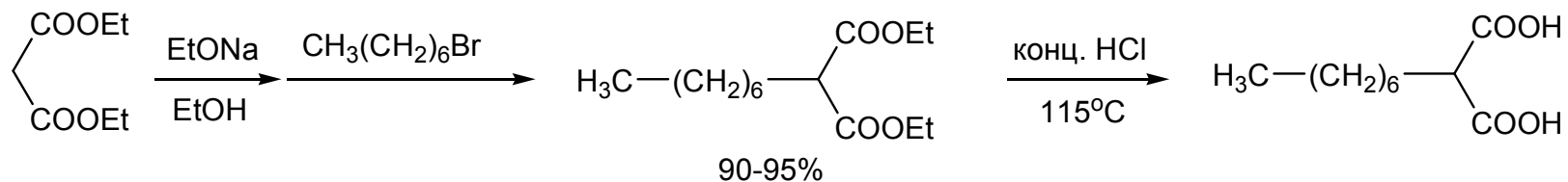
### 3. Синтезы с малоновым эфиром

Малоновый эфир является **достаточно сильной С-Н кислотой** и легко образует **соли** с сильными основаниями (EtONa, NaNH<sub>2</sub>, NaN). Эти соли широко используют в синтезе в качестве **С-нуклеофилов**.

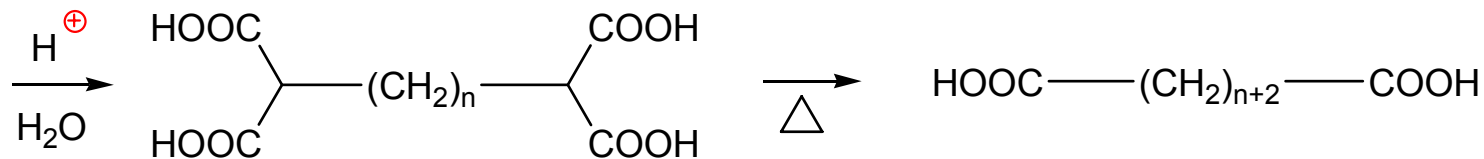
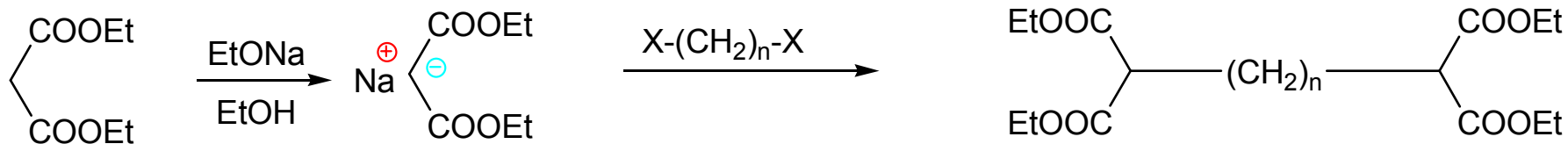
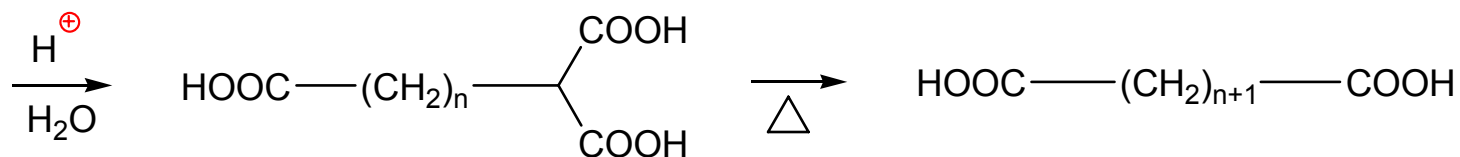
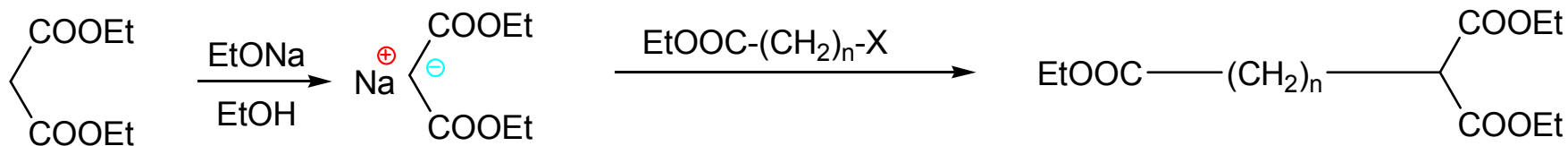
Даже в присутствии оснований умеренной силы малоновый эфир способен реагировать по связи С-Н. **Основное отличие от ацетоуксусного эфира**: синтезы с малоновым эфиром протекают **однозначно** – нуклеофильным реакционным центром является **центральный атом С**.



### 3. Синтезы с малоновым эфиром



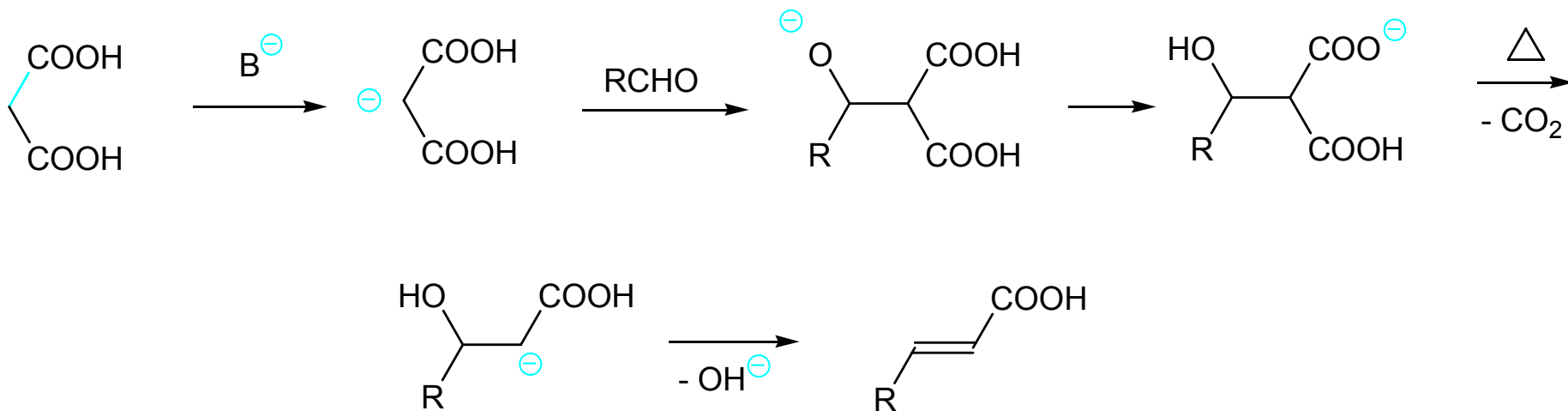
### 3. Синтезы с малоновым эфиром



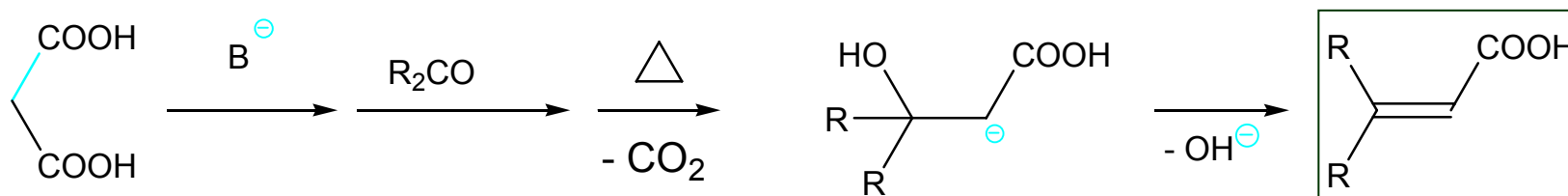


### 3. Синтезы с малоновым эфиром

#### Конденсация Кневенагеля

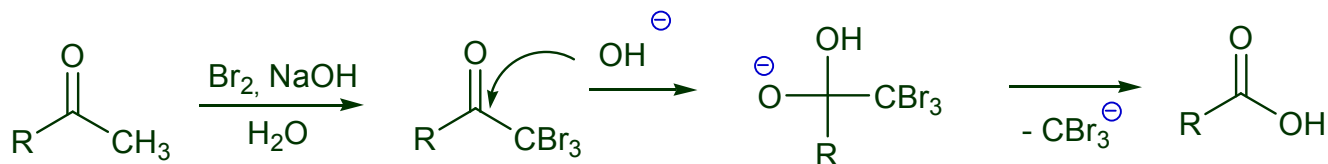


аналогично для кетонов:



## 4. Галоформная реакция

Механизм реакции:



Примеры реакций:

