

М.Б. Навроцкий

Л.Л. Брунилина

КУРС ЛЕКЦИЙ

ПО ОТДЕЛЬНЫМ ГЛАВАМ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

КАРБОНИЛЬНЫХ

СОЕДИНЕНИЙ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

М.Б. НАВРОЦКИЙ, Л.Л. БРУНИЛИНА

**КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ГЛАВАМ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие



Волгоград

2016

УДК 547(075)

Рецензенты:

зав. кафедрой «Химия» ВолгМУ, д-р хим. наук, проф. *Брель А.К.*;

кафедра «Химия» ВолГАУ,
зав. кафедрой канд. хим. наук, доц. *Древин В.Е.*

Печатается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

Навроцкий, М.Б.

Курс лекций по отдельным главам органической химии: механизмы реакций карбонильных соединений: учеб. пособие / М.Б. Навроцкий, Л.Л. Брунилина. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 64 с.

ISBN 978-5-9948-2105-3

В данном учебном пособии представлен материал по реакционной способности карбонильных соединений, который предназначен для более глубокого изучения и понимания студентами основ теории органической химии. Пособие призвано помочь студентам в учебной и научно-исследовательской работе.

Пособие предназначено для студентов бакалавриата, изучающих курс органической химии по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения».

Библиогр.: 7 назв.

ISBN 978-5-9948-2105-3

© Волгоградский государственный
технический университет, 2016

© Навроцкий М.Б., Брунилина Л. Л., 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	5
Строение карбонильной группы	5
Электрофильный реакционный центр	7
Нуклеофильный реакционный центр	11
СН-кислотный реакционный центр	12
Кето-енольная таутомерия	14
РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	16
Взаимодействие с водой	16
Взаимодействие со спиртами	17
Взаимодействие с аммиаком и его производными	20
Взаимодействие с гидросульфитом натрия	25
Взаимодействие с синильной кислотой	26
Взаимодействие с металлоорганическими соединениями	27
Взаимодействие с ацетиленидами	32
Взаимодействие с реагентами Виттига	33
Взаимодействие с карбонильной группой	35
Взаимодействие с галогенирующими агентами	36
Взаимодействие с восстановителями	37
Взаимодействие с окислителями	41
Взаимодействие с <i>C-H</i> -кислотными соединениями	45
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	63

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие включает сведения о методах синтеза и химических свойствах карбонильных соединений.

Карбонильные соединения являются одним из важных и интереснейших классов органической химии. Многообразие представителей данного класса, наличие карбонильной группы определяют его специфические химические свойства и широту применения в тонком органическом синтезе.

В пособии раскрыты основные реакции, характерные для карбонильных соединений, освоение которых позволит студентам овладеть базовыми способами и приемами для использования альдегидов и кетонов в направленном органическом синтезе.

Цель настоящего пособия - обеспечение успешного изучения курса органической химии, в частности ее раздела, касающегося пространственной изомерии органических соединений.

Данное пособие является основой для самостоятельного освоения студентами как учебной литературы при подготовке к занятиям, так и научной литературы при выполнении магистерской работы.

Предлагаемое пособие содержит теоретический материал по дисциплине «Органическая химия». Пособие разработано с учетом ФГОС, является дополнением к лекционному курсу по предмету «Органическая химия» и призвано облегчить освоение теоретического материала и самостоятельную работу студентами бакалавриата по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения» при подготовке к занятиям.

СВОЙСТВА КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

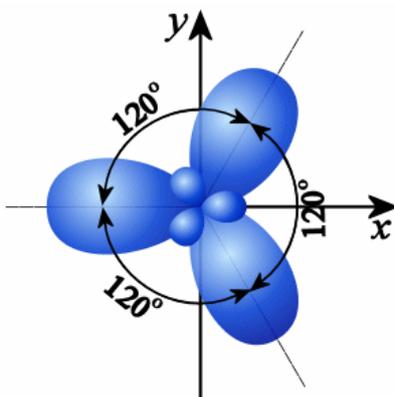
Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $>C=O$, называются карбонильными соединениями или оксо-соединениями. Карбонильные соединения делятся на две большие группы — альдегиды и кетоны.

Альдегиды содержат в молекуле карбонильную группу, связанную с хотя бы одним атомом водорода, т.е. альдегидную группу $-CH=O$.

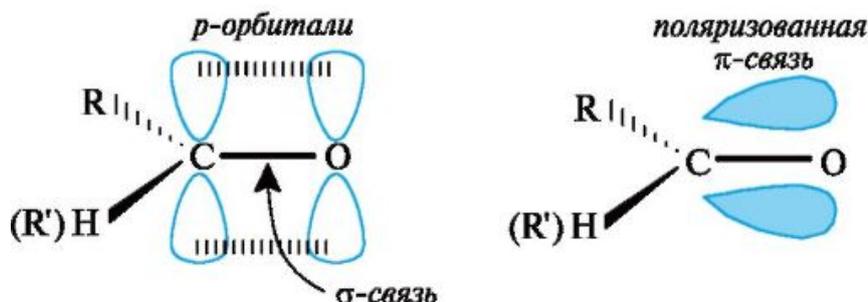
Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами, т.е. кетонную группу $>C=O$.

В зависимости от строения углеводородных радикалов, альдегиды и кетоны бывают алифатическими, алициклическими и ароматическими. Изомерия альдегидов связана только со строением радикалов. Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи. В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны делятся на симметричные и смешанные.

Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому все σ -связи при этом атоме углерода расположены в одной плоскости.



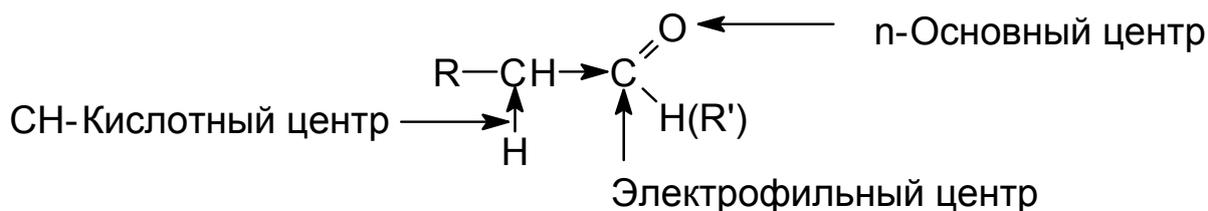
π -Связь, образованная негибридными p -орбиталями атома углерода перпендикулярна этой плоскости и легко смещается в сторону более электроотрицательного атома кислорода – π -связь поляризована сильнее, чем σ -связь.



Двойная связь $C=O$, подобно связи $C=C$, представляет собой комбинацию σ - и π -связей. Однако, между этими двумя двойными связями имеются существенные различия:

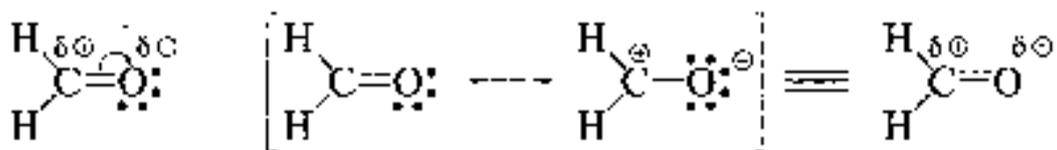
- $C=O$ значительно прочнее $C=C$ связи;
- энергия связи $C=O$ (179 ккал/моль) больше, чем энергия двух связей $C-O$ (85.5 ккал/моль), в то время как энергия связи $C=C$ (146 ккал/моль) меньше суммы энергий двух связей $C-C$ (82.6 ккал/моль);
- связь $C=O$ в отличие от $C=C$ полярна – атом углерода карбонильной группы является *электронодефицитным*, а кислорода - *электроноизбыточным*.

Строение карбонильной группы обуславливает наличие нескольких **реакционных центров** в молекулах карбонильных соединений.



ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ РЕАКЦИОННЫЙ ЦЕНТР

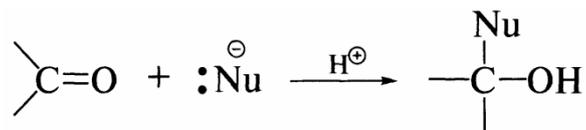
В результате поляризации $C=O$ связи в молекуле карбонильного соединения, на карбонильном атоме углерода возникает частичный положительный заряд (электронодефицитный атом), способный взаимодействовать с нуклеофильными реагентами.



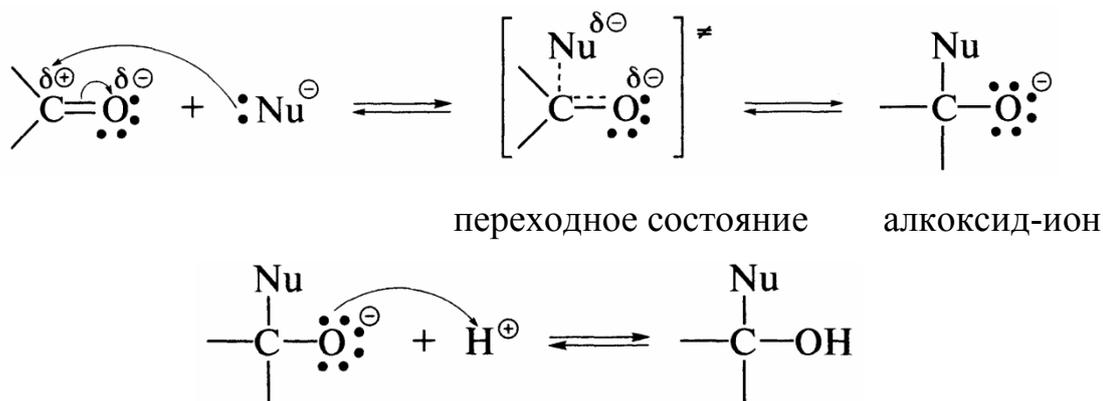
резонансные структуры

Карбонильный атом углерода, возникновение частичного положительного заряда на котором обусловлено полярностью связи $C=O$, **электрофильным центром**.

Электрофильный центр взаимодействует с нуклеофильными реагентами по механизму нуклеофильного присоединения Ad_N ¹.



Реакции нуклеофильного присоединения являются наиболее характерными реакциями для карбонильных соединений.

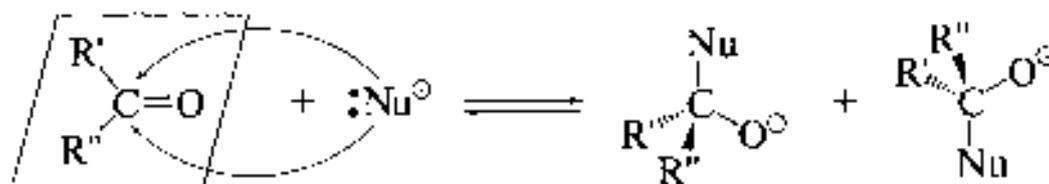


Частично положительно заряженный атом углерода карбонильной группы атакуется нуклеофильным реагентом. В результате его медленного

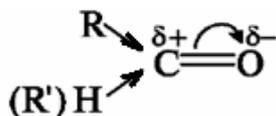
¹ От англ. Addition nucleophilic. Продукт присоединения называется *аддуктом*.

присоединения к углероду образуется анион, который быстро стабилизируется, присоединением протона (или катиона).

Плоскостное строение карбонильной группы, обусловленное sp^2 -гибридизацией карбонильного углерода обеспечивает возможность его атаки с двух сторон противоположных сторон, перпендикулярно плоскости, в результате чего (при наличии двух разных заместителей при карбонильном углероде) продукт присоединения представляет собой рацемическую смесь двух оптических изомеров.



Исходя из электронного строения карбонильной группы в альдегидах и кетонах видно, что для альдегидов характерна бóльшая поляризация связи $C=O$, чем для кетонов, обусловленная бóльшим значением положительного заряда на атоме углерода.

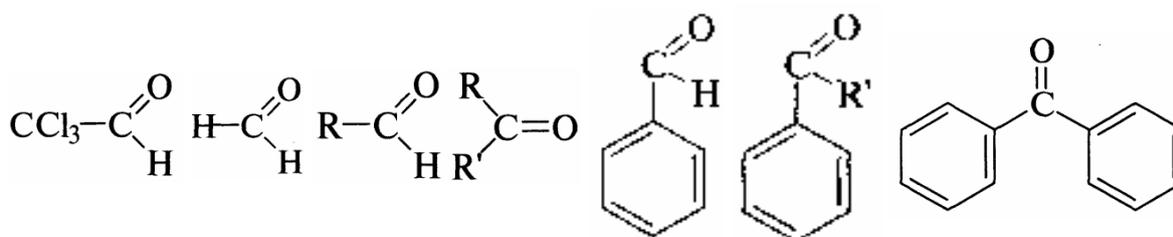


Чем больше частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем легче он атакуется нуклеофильной частицей, поэтому заместители, проявляющие $-I$ -эффект оттягивая электроны (акцепторные заместители, например, $-CF_3$, CCl_3 и др.) с атома карбонильного углерода, повышают реакционную способность карбонильной группы, а заместители, проявляющие $+I$ -эффект подавая электроны (донорные заместители, например алкильные группы) - уменьшают.

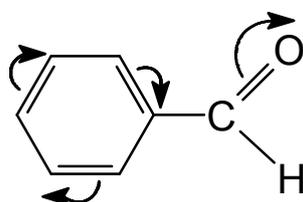
При увеличении $+I$ -эффектов заместителей при карбонильном углероде недостаток электронной плотности на углероде компенсируется в большей степени, что приводит к уменьшению на нем положительного заряда. Исходя из этого, донорное влияние двух углеводородных радикалов в молекуле кетона, больше компенсирует недостаток электронной плотно-

сти на карбонильном атоме углерода в сравнении с одним радикалом в молекуле альдегида и значительно уменьшает реакционную способность кетонов по сравнению с альдегидами.

Величина условного положительного заряда на атоме карбонильного углерода и скорость взаимодействия его с нуклеофилом в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается в ряду:



В ароматических соединениях бензольное кольцо находится в сопряжении с карбонильной группой и проявляет положительный мезомерный (+M) эффект, в результате чего у ароматических карбонильных соединений снижение частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода, проявляется сильнее, чем в алифатических альдегидах и кетонах.



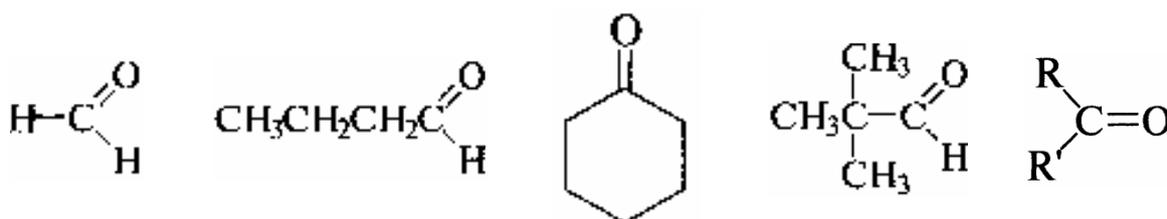
Поэтому ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны, чем алифатические.

Большое влияние на реакционную способность электрофильного центра карбонильных соединений оказывают стерические факторы. Чем объемнее радикалы, связанные с карбонильным атомом углерода, тем больше они затрудняют его атаку нуклеофилом. Таким образом, при переходе от заместителей нормального строения к заместителям с разветвленным углеводородным радикалом, скорость реакций снижается, а в некоторых случаях протекание реакции становится невозможным.

В случае циклических кетонов, ограниченная конформационная подвижность циклов, значительно увеличивает их активность в сравнении с ациклическими карбонильными соединениями.

В альдегидах единственный углеводородный заместитель создает меньше стерических препятствий, чем два заместителя в кетонах, что также сказывается на реакционной способности последних.

Пространственная доступность карбонильного углерода и скорость взаимодействия его с нуклеофилом в реакциях нуклеофильного присоединения уменьшается в ряду:



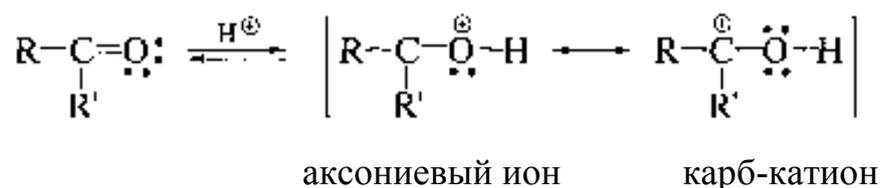
Следовательно, при увеличении количества заместителей отличных от водорода при карбонильном углероде, а также увеличении их разветвленности уменьшается его пространственная доступность, то есть нуклеофильная атака электрофильного центра затрудняется.

Кроме природы субстрата, скорость взаимодействия с электрофильным центром зависит от природы реагента и природы катализатора и растворителя.

Таким образом, в характерных для альдегидов и кетонов реакциях присоединения с атакой нуклеофила на атом углерода, скорость взаимодействия карбонильного соединения с нуклеофильным реагентом тем выше, чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, и чем больше пространственная доступность электрофильного центра.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЙ РЕАКЦИОННЫЙ ЦЕНТР

Исходя из строения карбонильной группы, распределения зарядов в молекулах альдегидов и кетонов, а также наличия неподеленных электронных пар у атома кислорода, можно предположить склонность карбонильных соединений к протонированию в кислой среде.



Атом кислорода с неподеленными парами электронов называют **нуклеофильным (основным) центром**.

В результате протонирования основного центра (атома кислорода) образуется оксониевый ион, который стабилизирован резонансным карб-катионом несущем положительный заряд на атоме карбонильного углерода (резонансные формы). Это увеличивает активность карбонильной группы и ее восприимчивость к нуклеофильной атаке.

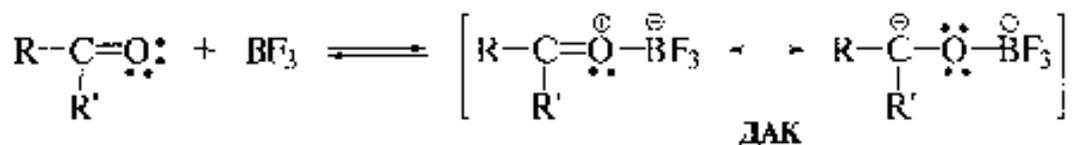
Поэтому способность к протонированию используют для кислотного катализа карбонильной группы в реакциях нуклеофильного присоединения: протонизация кислорода активирует карбонильную группу за счет увеличения положительного заряда на карбонильном углероде, в результате чего удастся осуществлять реакции нуклеофильного присоединения даже со слабыми нуклеофилами.

Протонизация кислорода катализирует также кето-енольную таутомерию в карбонильных соединениях.

Кроме этого, карбонильные соединения проявляя свойства жестких оснований Льюиса² могут координироваться атомом кислорода с жесткими

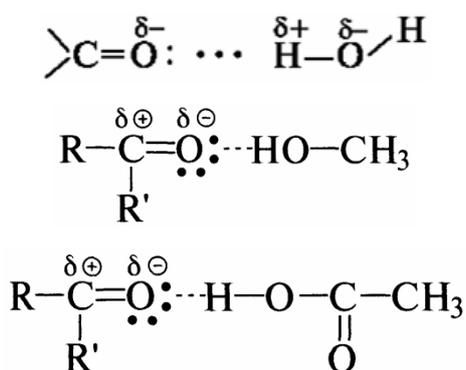
² Молекулы или ионы, способные быть донорами электронных пар.

кислотами Льюиса³ (BF₃, ZnCl₂, FeCl₃) с образованием донорно-акцепторных комплексов (ДАК):



При этом, атом кислорода, предоставляя свою электронную пару акцептору, выступает в качестве донора электронов.

Со слабыми протонными кислотами и с водой атом кислорода образует ассоциаты (за счет образования водородных связей).

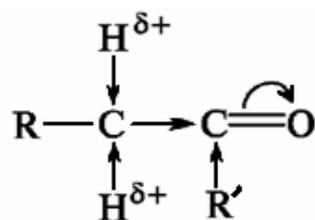


СН-КИСЛОТНЫЙ РЕАКЦИОННЫЙ ЦЕНТР

Карбонильная группа не только является *реакционным центром*, но и влияет на реакционную способность соседних с ней атомов, особенно на σ -связи α -звена (у углеродов в α -положении по отношению к карбонильной группе), в результате чего проявляется эффект сверхсопряжения: карбонильная группа, являясь сильным акцептором электронной плотности ($-I$ -эффект карбонильной группы), увеличивает полярность связи $C-H$ у соседнего атома C (α -атома), приводя к увеличению кинетической кислотности⁴ атомов H .

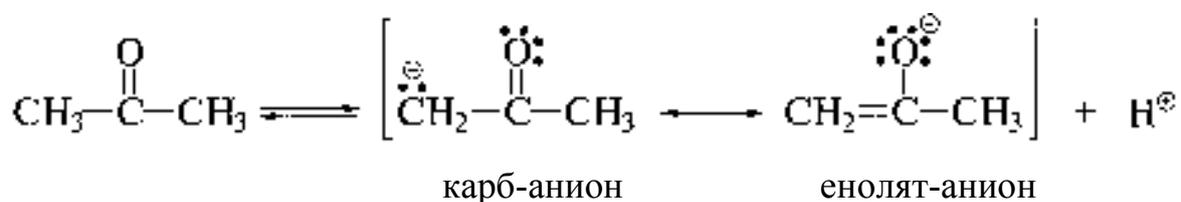
³ Молекулы или ионы, , вследствие чего они способные принимать электронные пары на свои вакантные электронные орбитали.

⁴ Мера кислотности, выражаемая скоростью отрыва (обмена) протона



Связь $C-H$ (при ее наличии) у примыкающего к карбонильной группе углерода называют **α -СН-кислотным центром** карбонильных соединений.

При гетеролитическом разрыве $C-H$ -связи происходит образование аниона с делокализованным отрицательным зарядом.



Образующийся анион стабилизирован за счет сопряжения: карб-анион \leftrightarrow енолят-анион.

Повышенная активность атомов водорода у α -углеродного атома, обусловленная акцепторным действием карбонильной группы, обеспечивает возможность протекания кето-енольной таутомерии в молекулах карбонильных соединений, возможность замещения α -водорода на галоген, а также возможность образования из карбонильных соединений углеродных нуклеофилов.

Находясь в сопряженной системе с карбонильной группой, образующийся карб-анион стабилизируется за счет проявления карбонильной группой отрицательного мезомерного эффекта ($-M$), в результате чего увеличивается и термодинамическая кислотность⁵ СН-кислотного центра.

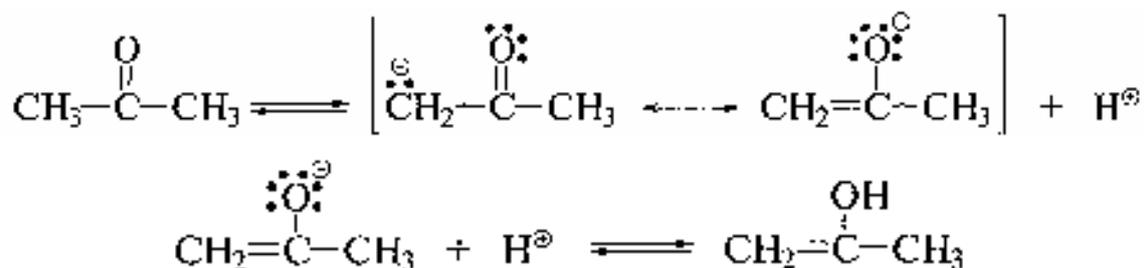
Подвижность водорода при α -углеродном атоме возрастает при наличии дополнительных электроноакцепторных заместителей, расположенных в β -положении карбонильного соединения. Замещение одного водоро-

⁵ Мера кислотности, выражаемая константой диссоциации кислоты.

да на акцептор (например, атом галогена) также резко увеличивает кислотность следующего атома водорода при α -углеродном.

КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Делокализация отрицательного заряда в образующемся при разрыве $C-H$ -связи анионе, способствует протонизации атома кислорода (в форме енолят-аниона), приводящей к образованию енольной формы.



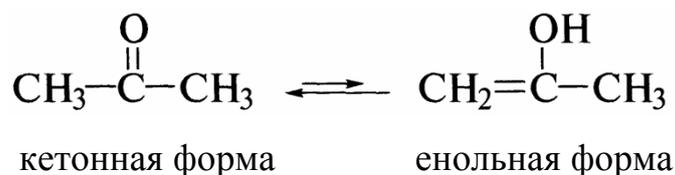
Сопряженный анион является амбидентным нуклеофилом, способным реагировать по S_N2^6 -механизму как по углероду, так и по кислороду:

- в протонных растворителях происходит сольватация⁷ атома кислорода в енолят-ионе, в результате чего взаимодействие идет почти исключительно по атому углерода;

- в апротонных растворителях сольватации атомов кислорода енолят-ионов не происходит, что резко увеличивает их количество в растворе и, соответственно, активность.

Устойчивость образующегося аниона также обеспечивает подвижность водорода.

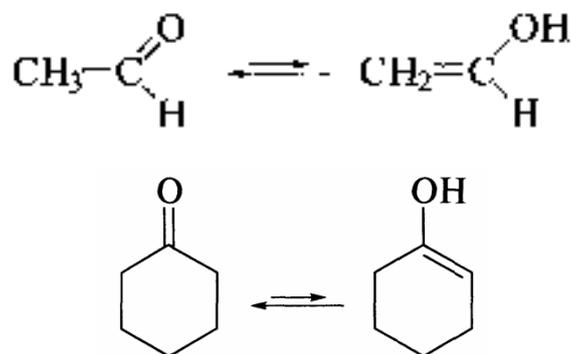
Кетонная и енольная формы являются изомерами - *таутомерами*, способными переходить друг в друга.



⁶ Бимолекулярное нуклеофильное замещение; от англ. nucleophilic substitution.

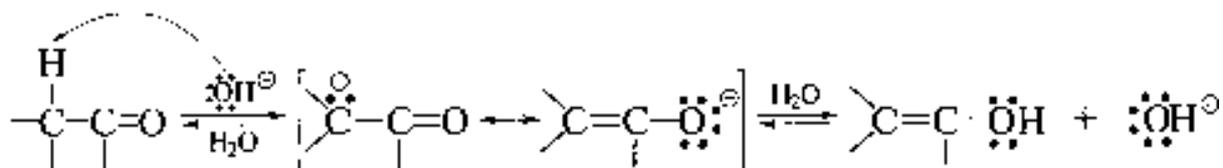
⁷ Электростатическое или химическое взаимодействие молекул растворителя (большинство которых имеют дипольную природу) с растворенным веществом.

Возможность протекания *кето-енольной таутомерии* обеспечивается повышенной активностью атомов водорода у α -углеродного атома карбонильных соединений.

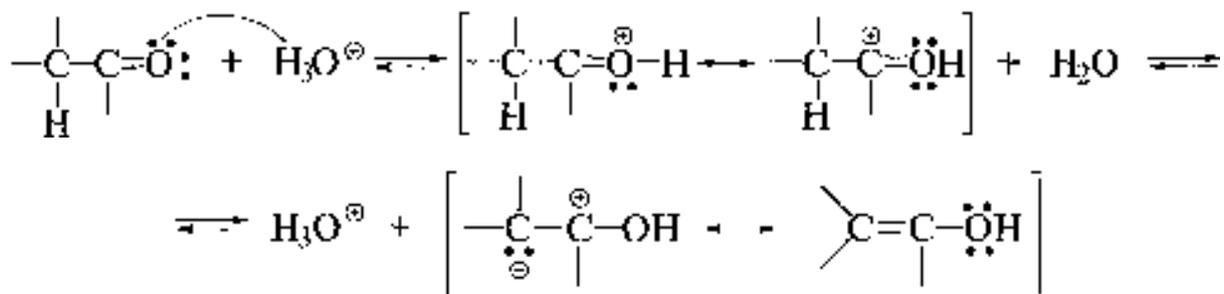


Енолизация альдегидов и кетонов возрастает как в присутствии оснований, так и в присутствии кислот.

Основной катализ:



Кислотный катализ:

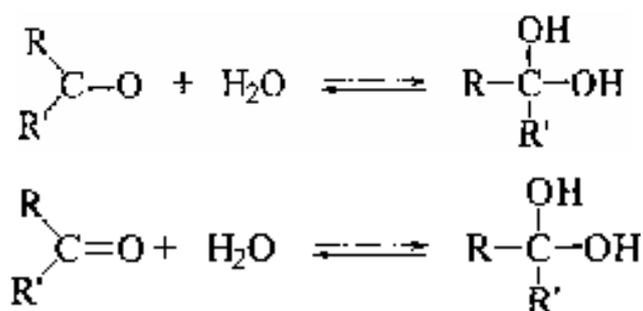


РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ

При взаимодействии карбонильных соединений с водой образуются 1,1-дио́лы (ге́м-дио́лы), которые в большинстве своем являются неустойчивыми веществами и разлагаются с образованием исходных карбонильных соединений и воды.

Таким образом, присоединение воды к карбонильной группе – гидратация – является обратимым процессом.

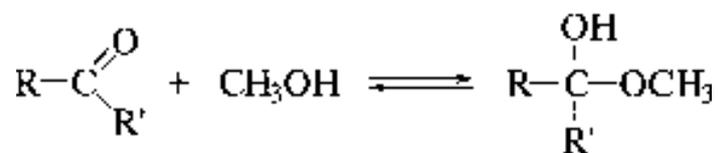


Степень гидратации карбонильных соединений зависит от строения субстрата и условий реакции. В существенной степени гидратация наблюдается лишь для низших альдегидов. Так, в водном растворе формальдегид гидратирован более чем на 99,9% и образует устойчивый гидрат формальдегида, ацетальдегид гидратирован приблизительно наполовину, ацетон практически не гидратирован.



Наличие электроноакцепторных заместителей при карбонильном углероде способствует увеличению степени гидратации карбонильных соединений.

Так трихлоруксусный альдегид (хлораль), благодаря электроноакцепторному действию трихлорметильной группы способен полностью гидратироваться с образованием кристаллического вещества, отщепляю-

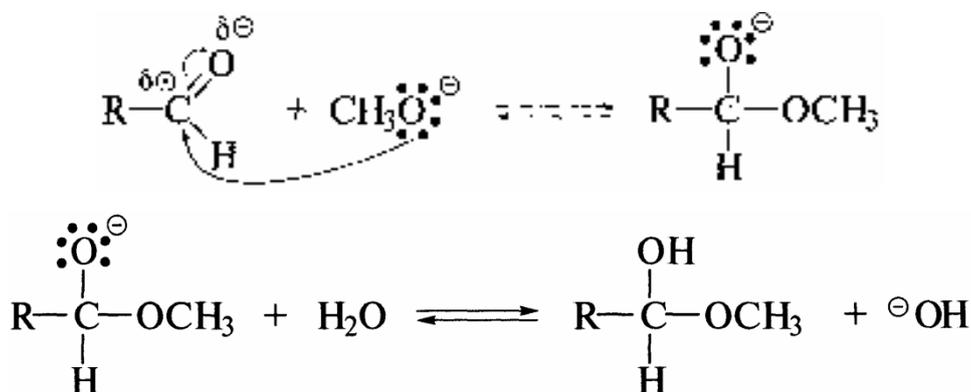


Возможен основной и кислотный катализ реакции.

Основной катализ:

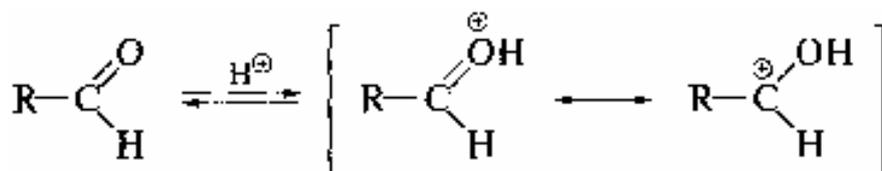


При основном катализе происходит кислотно-основное взаимодействие катализатора с реагентом, в результате чего образуется более сильный нуклеофил, который и атакует карбонильный углерод.

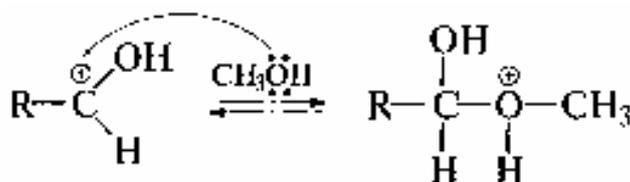


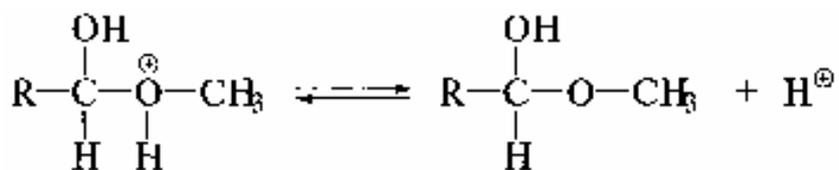
После присоединения нуклеофила к карбонильной группе образуется алкоксид-ион, который стабилизируется за счет присоединения протона.

Кислотный катализ:



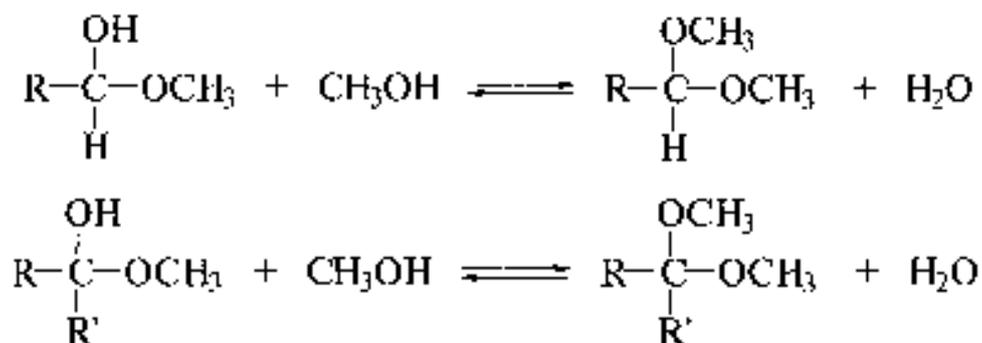
При кислотном катализе в результате присоединения протона к основному атому кислорода происходит увеличение положительного заряда на карбонильном углероде, в результате чего даже слабый нуклеофил успешно его атакует.



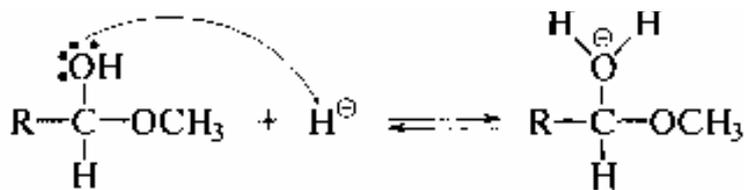


После присоединения нуклеофила к карбонильной группе образуется гидроксониевый ион, который стабилизируется за счет выброса протона.

Как правило, при кислотном катализе реакция не останавливается на образовании полуацеталей (полукеталей). Под действием кислоты они превращаются в соответствующие ацетали (кетали). (При щелочном катализе ацетали и кетали не образуются!)

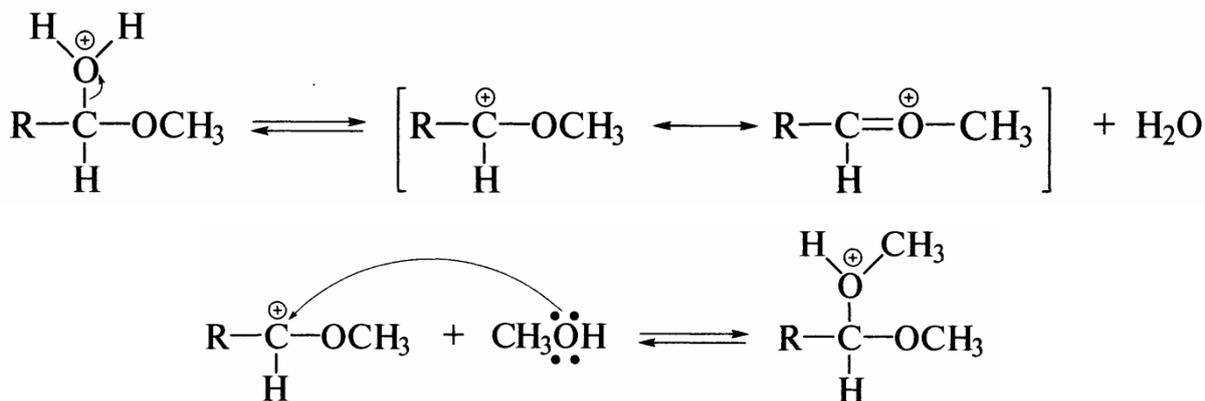


Согласно механизма, реакция представляет собой нуклеофильное замещение⁸ гидроксигруппы на алкоксигруппу, проходящее через стадию образования карб-катиона, который стабилизируется за счет +M-эффекта неподеленной пары электронов соседнего атома кислорода.

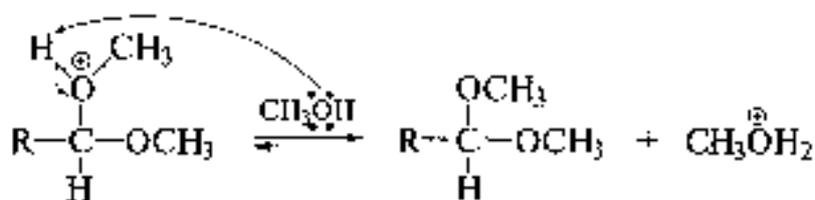


Реакция начинается с протонирования гидроксигруппы и образования иона гидроксония, в результате отщепления которого образуется карб-катион, стабилизирующийся за счет неподеленной электронной пары кислорода.

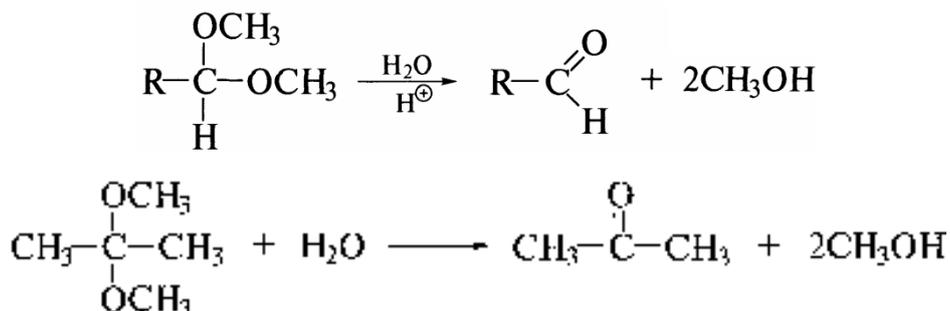
⁸ Реакция идет по S_N1 механизму – мономолекулярное нуклеофильное замещение; от англ. nucleophilic substitution.



Молекула спирта атакует карб-катион с образованием гидроксониевого иона, который стабилизируется за счет выброса протона.

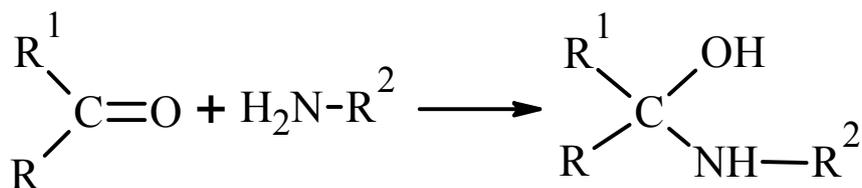


Реакции образования полуацеталей (полукеталей) и ацеталей (кеталей) обратимы, так как в кислой среде происходит их гидролиз.

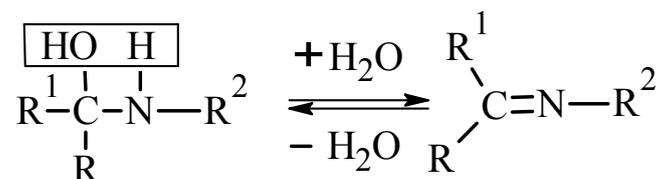


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АММИАКОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Аммиак и его производные (*N*-нуклеофилы) взаимодействуют с альдегидами и кетонами по единому механизму - механизму нуклеофильного присоединения (*Ad_N*).

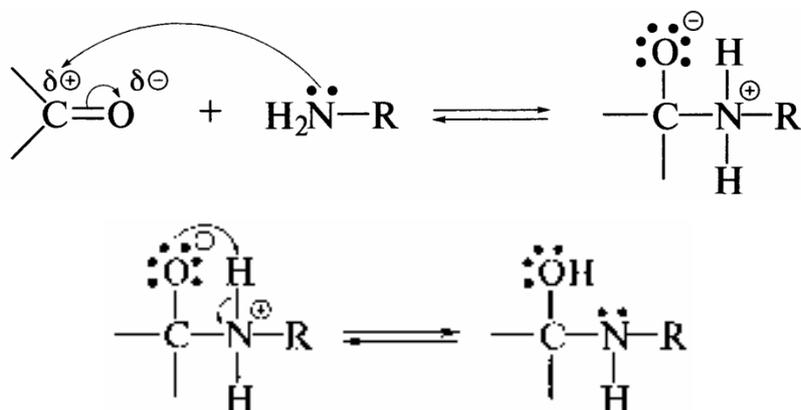


Образующиеся продукты нуклеофильного присоединения являются неустойчивыми и отщепляют воду (E^o).



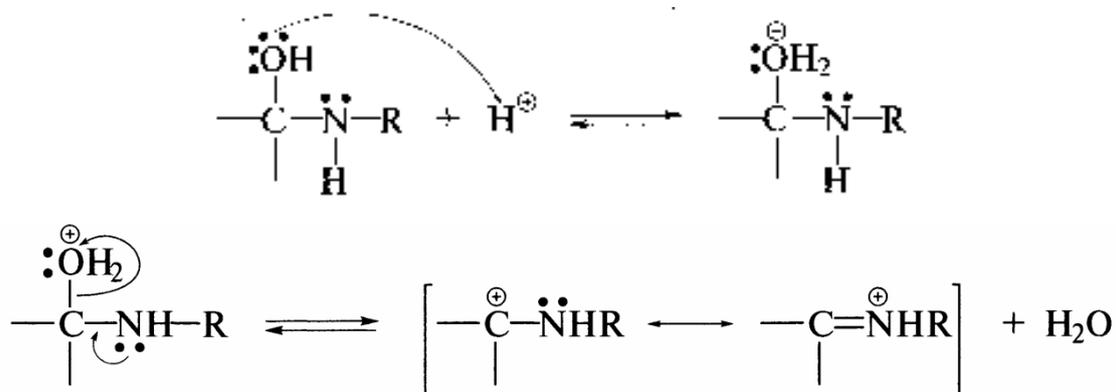
В связи с этим взаимодействие аммиака и его производных с альдегидами и кетонами классифицируют как реакцию *присоединения-отщепления* (Ad_N-E).

Реакция нуклеофильного присоединения сильных N -нуклеофилов по карбонильной группе протекает без участия катализаторов.



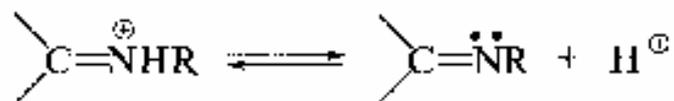
Процесс сопровождается переносом протона на атом кислорода.

Дальнейший процесс – отщепление воды (элиминирование воды) – протекает в присутствии протонов, атакующих гидроксигруппу.



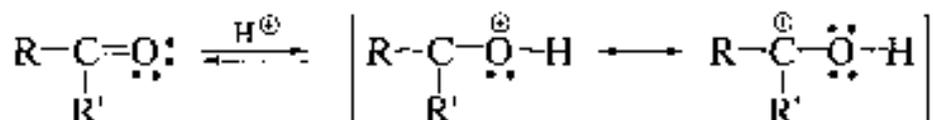
⁹ От лат. *elimino* — изгоняю.

Реакция идет через образование промежуточного иминиум-карбениевого иона.

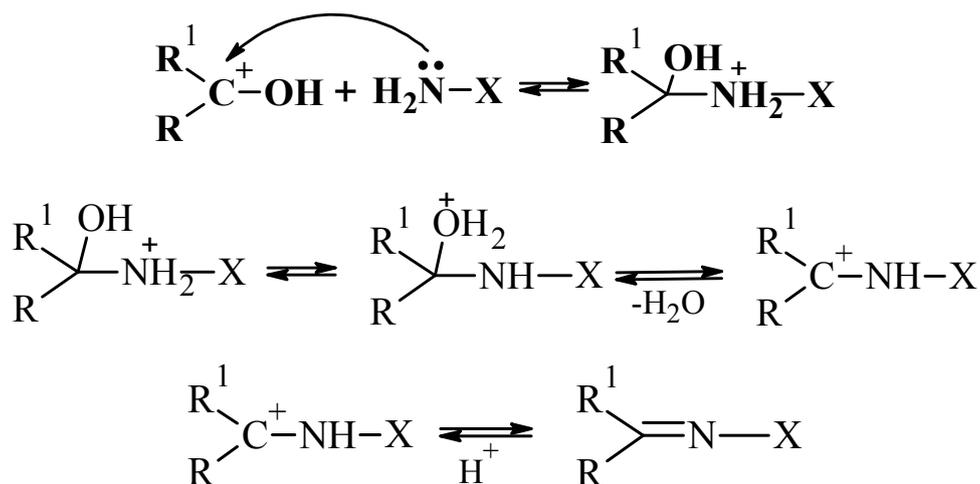


Продуктами реакции являются соответствующие функциональные производные карбонильных соединений.

Для реакций альдегидов и кетонов со слабыми *N*-нуклеофилами необходим кислотный катализ:



Он не только ускоряет нуклеофильное присоединение, но и способствует эффективному отщеплению воды на последующих стадиях.

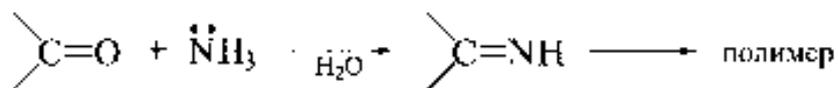


где X = -OH, -NH₂, -NH-C(O)-NH₂, R

Однако, если слишком повысить кислотность среды, то реакция замедлится в результате взаимодействия *N*-нуклеофила с кислотой и перехода в нереакционноспособную сопряженную кислоту. Поэтому в качестве катализаторов используют кислоты средней силы.

Взаимодействие с аммиаком

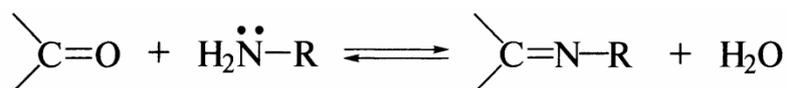
Продукты взаимодействия карбонильных соединений с аммиаком – имины – являются неустойчивыми соединениями и полимеризуются.



Под действием воды имины легко гидролизуются с образованием исходных веществ.

Взаимодействие с первичными аминами

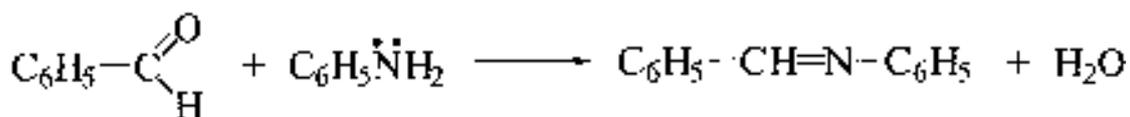
Замещенные имины – продукты взаимодействия карбонильных соединений с первичными аминами – являются устойчивыми соединениями. Такие имины называют основаниями Шиффа.



замещенный имин

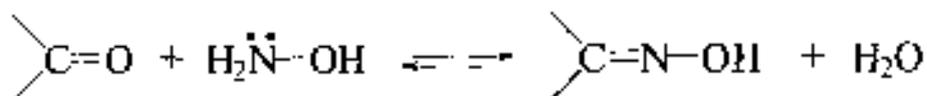
Основания Шиффа также легко гидролизуются водными растворами минеральных кислот с образованием исходных продуктов.

Устойчивость замещенных иминов растет с введением ароматического заместителя.



Взаимодействие с гидросиламином

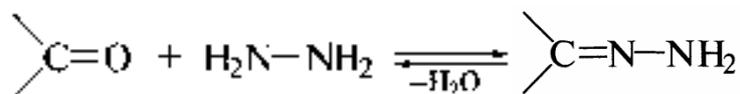
В результате взаимодействия гидросиламинов с карбонильными соединениями образуются оксимы.



Эта реакция является качественной реакцией на карбонильную группу в альдегидах и кетонах.

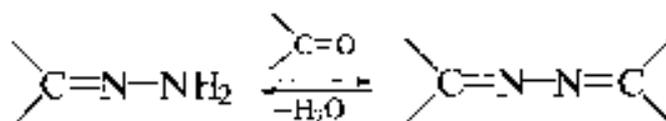
Взаимодействие с гидразином

При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидразином получают гидразоны.



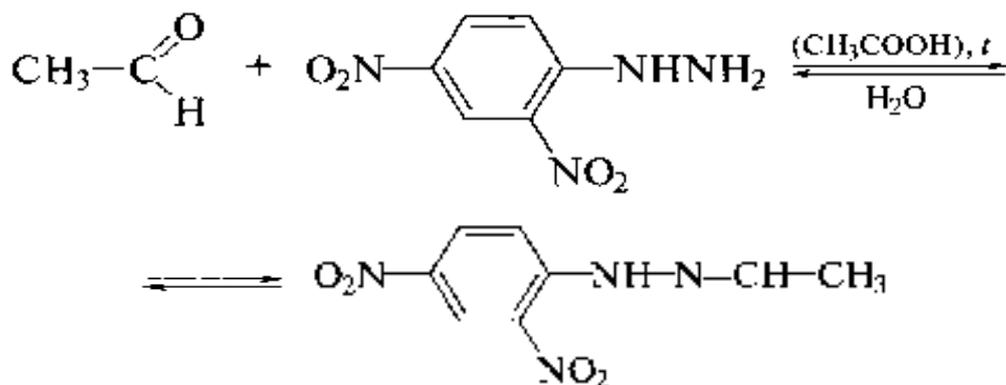
Эту реакцию можно использовать для выделения альдегидов и кетонов из смесей и их хроматографической идентификации.

При избытке карбонильного соединения, реакция идет до образования азина.



Взаимодействие с арилгидразинами

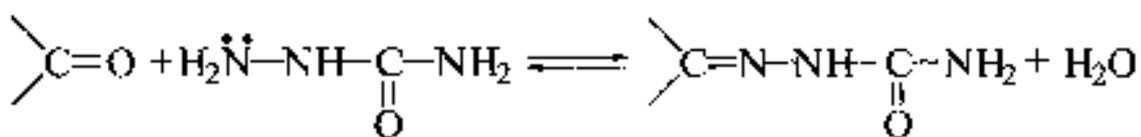
При взаимодействии альдегидов и кетонов с производными гидразина получают соответствующие гидразоны (арилгидразоны).



Эта реакция является качественной реакцией на карбонильную группу в альдегидах и кетонах.

Взаимодействие с семикарбазидом

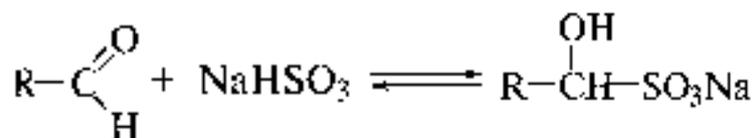
В результате взаимодействия альдегида или кетона с семикарбазидом получают семикарбазоны.



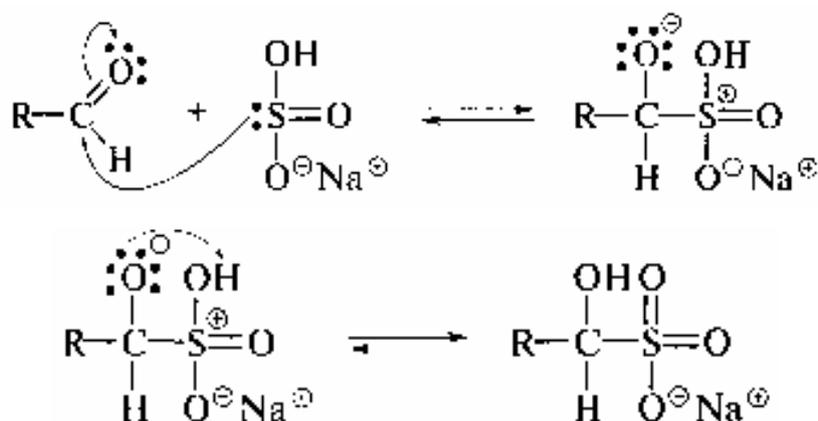
Взаимодействие проходит при нагревании в спиртовой среде или с добавлением уксусной кислоты.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГИДРОСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ

Продуктами взаимодействия карбонильных соединений с гидросульфитом (бисульфитом) натрия являются кристаллические α -гидроксиалкансульфонаты (нерастворимые в органических растворителях соли). В реакцию вступают только альдегиды и метилкетоны.



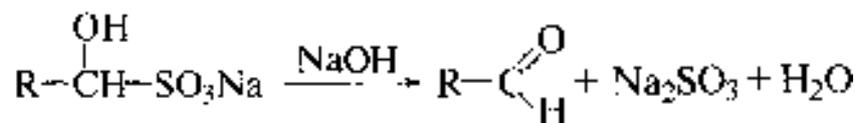
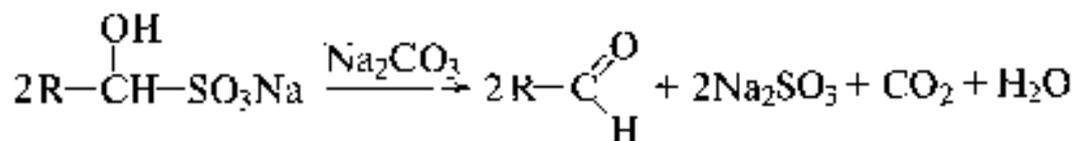
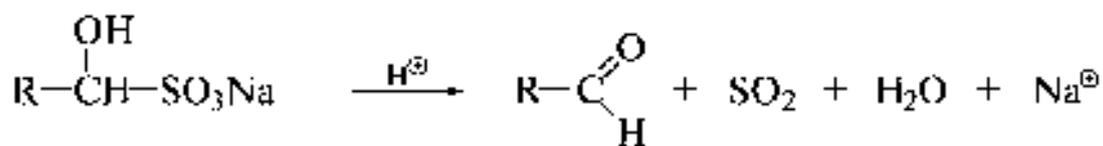
Гидросульфит-анион является сильным нуклеофилом, поэтому катализатор реакции не требуется.



Скорость-лимитирующей является стадия присоединения *S*-нуклеофила, после которой происходит быстрая перегруппировка, обусловленная переносом протона.

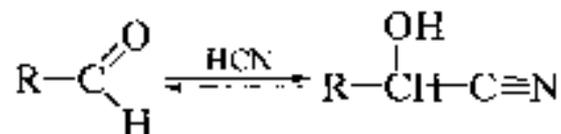
α -Гидроксиалкансульфонаты (соли α -гидроксиалкансульфоновой кислоты) используют для выделения карбонильных соединений из смесей.

В кислой среде, а также при нагревании с раствором соды или щелочей полученные аддукты (продукты присоединения) разлагаются с образованием исходных соединений.



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

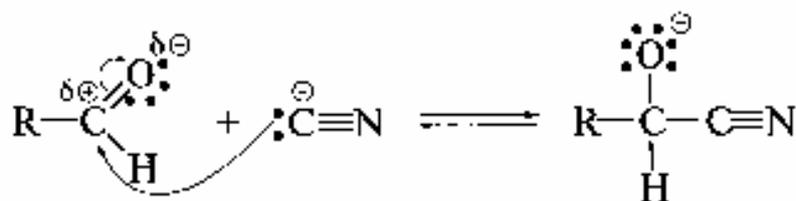
Синильная кислота обратимо присоединяется к карбонильным соединениям с образованием α -гидроксинитрилов (циангидринов).



Реакция Ad_N идет в присутствии основного катализатора (NaOH, H_2O , K_2CO_3 , KCN, R_3N), роль которого заключается в генерировании эффективного нуклеофила – цианид-иона:



который и атакует карбонильный углерод.

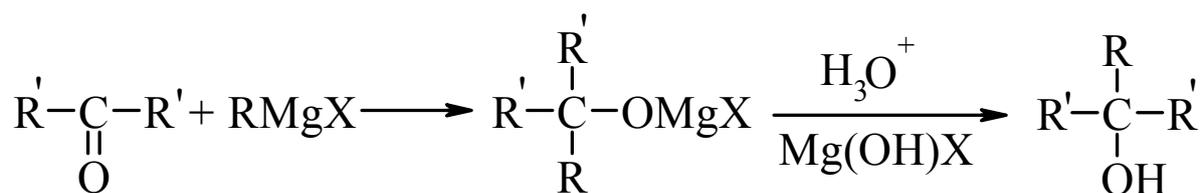
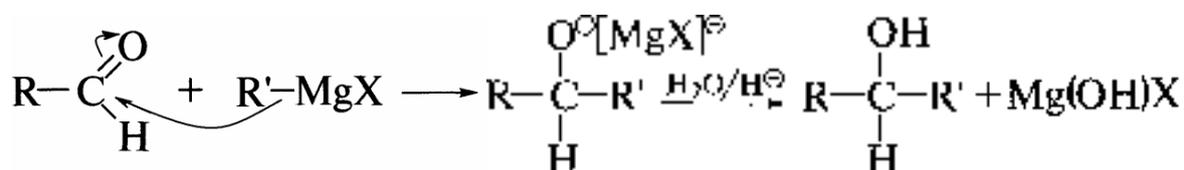
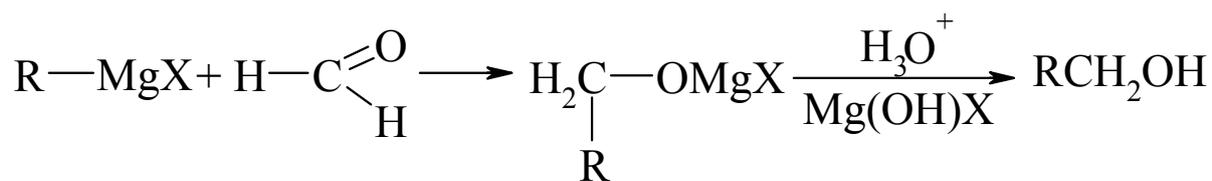


образуются первичные спирты). При этом в роли нуклеофильного агента выступает поляризованный атом углерода в металлоорганическом соединении.

В качестве металлоорганических соединений используют магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра), литийорганические соединения, смешанные купраты, цинкорганические соединения (реактивы Реформатского).

Металлоорганические соединения легко гидролизуются, поэтому реакции с их участием ведут в абсолютных растворителях, чаще в эфире или тетрагидрофуране. Гидролиз алкоксидов металлов ведут при охлаждении разбавленными кислотами или раствором хлорида аммония.

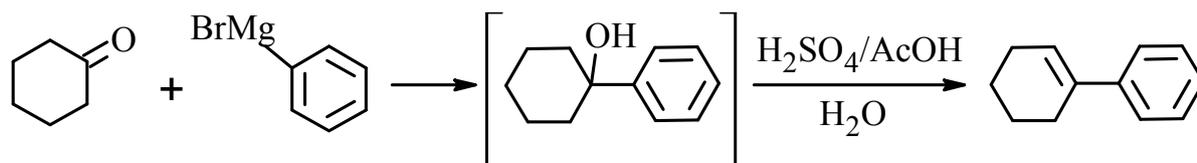
Взаимодействие с реактивом Гриньяра



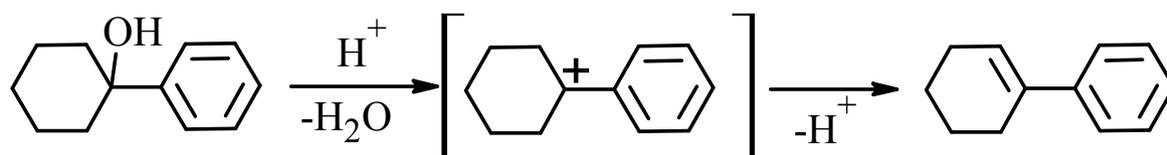
Третичные спирты, образующиеся при действии реактива Гриньяра на алифатические кетоны, подвергаются в сильно кислой среде дегидратации с образованием алкенов.

Например, присоединение фенилмагнийбромида к циклогексанону и последующий гидролиз дает 1-фенилциклогексанол-1, который в кислой

среде превращается в фенилциклогексен-1.

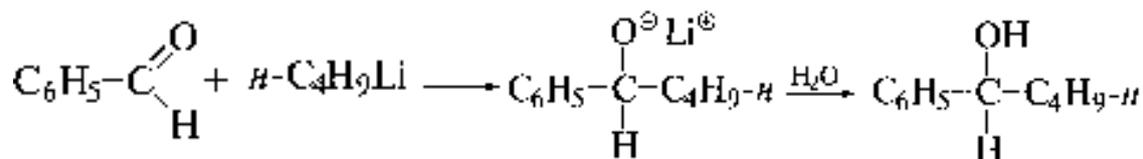


Дегидратация протекает по механизму *E1* через промежуточное образование третичного бензилкатиона.

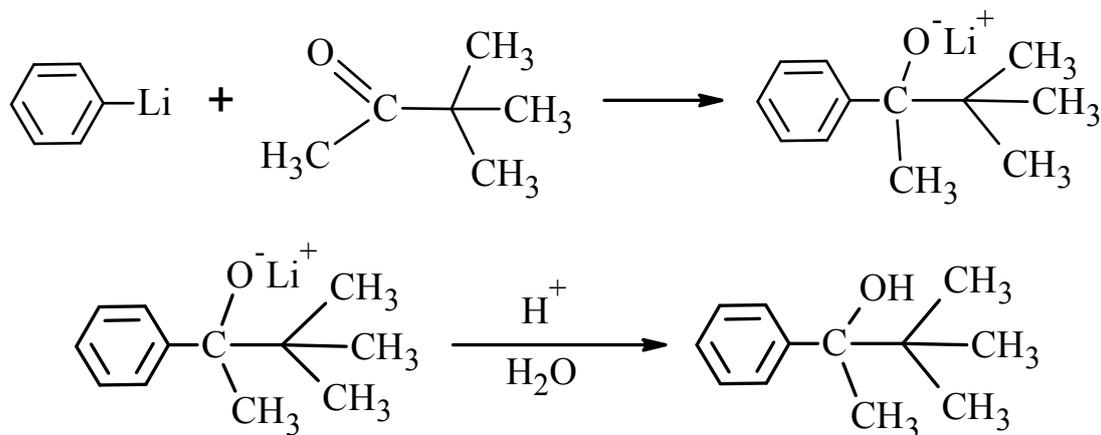


С α,β -непредельными карбонильными соединениями магниорганические соединения чаще всего образуют смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

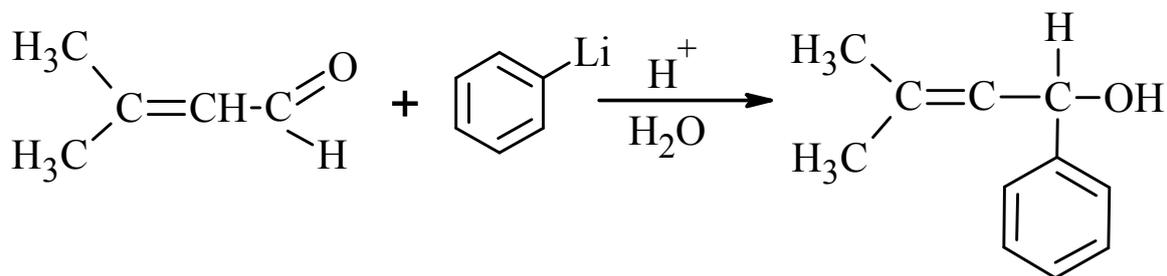
Взаимодействие с литийорганическими соединениями



Литийорганические соединения более реакционноспособны, чем реактивы Гриньяра, вследствие чего с ними можно работать только в атмосфере инертного газа.

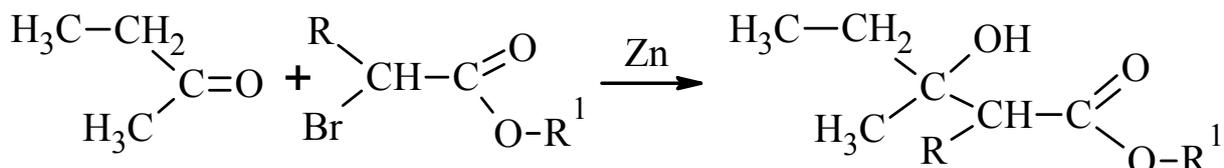


Взаимодействие α,β -непредельных карбонильных соединений с литийорганическими соединениями проходит селективно как 1,2-присоединение.

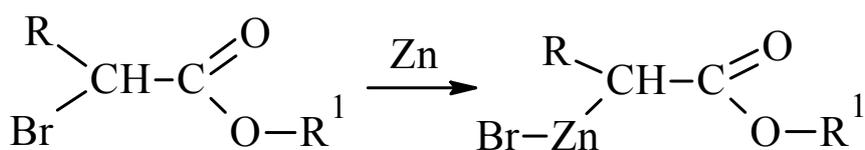


Взаимодействие с реактивом Реформатского

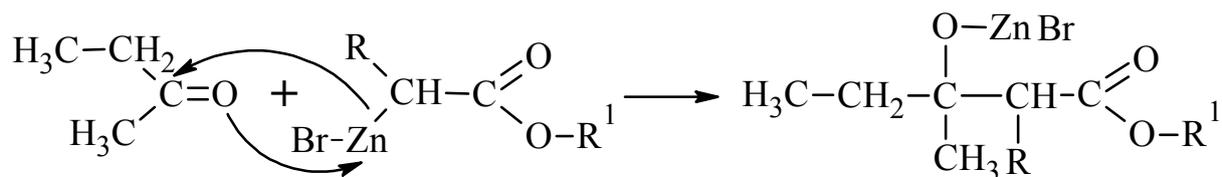
Реактивом Реформатского называются промежуточные цинкорганические соединения, образующиеся в процессе реакции взаимодействия альдегидов или кетонов с эфирами α -галогенкарбоновых кислот в присутствии цинка.

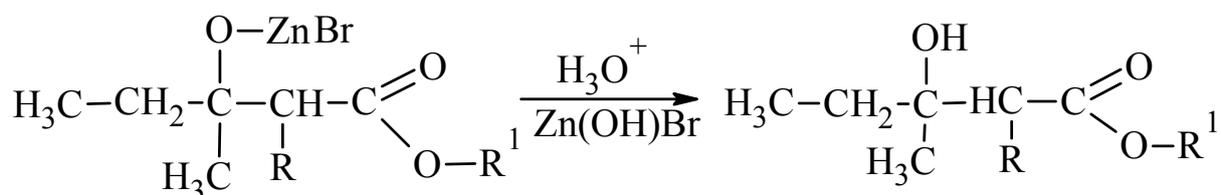


Продуктами реакции Реформатского являются эфиры β -гидроксикарбоновых кислот.



Сначала *"in situ"* образуется цинкорганическое соединение – очень чувствительное к влаге. Поэтому реакцию ведут в безводной среде.



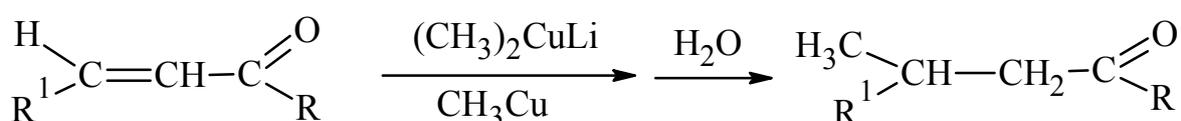


Реакцию Реформатского проводят в таких растворителях как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, или в ароматические растворители (бензол, толуол, ксилол и др.).

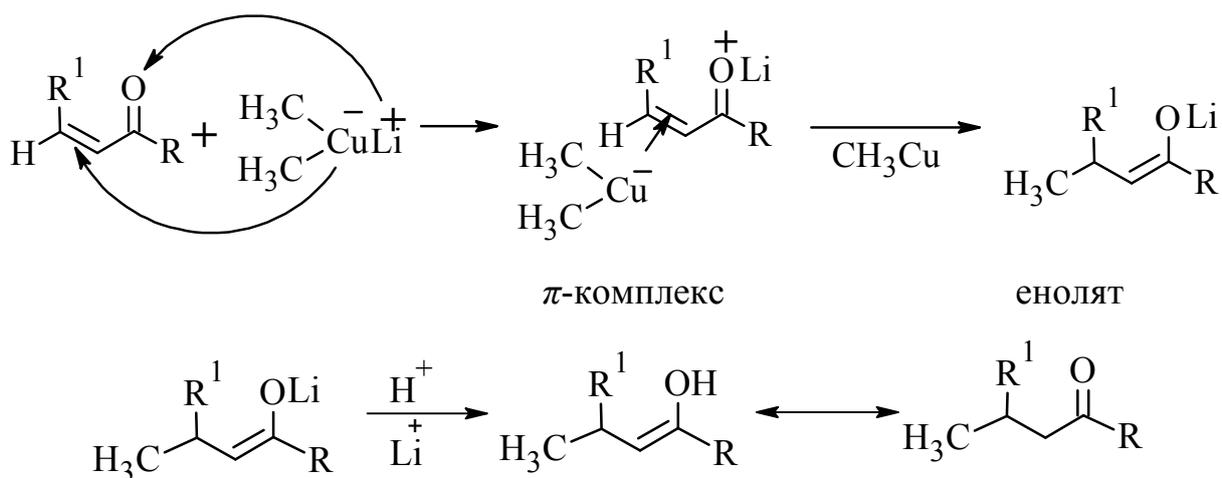
Реакция Реформатского имеет большое практическое значение.

Взаимодействие со смешанными купратами

Смешанные купраты это медьорганические соединения образующиеся при взаимодействии солей меди (I) с другими металлорганическими соединениями: купрат Гилмана R_2CuLi , купрат Нормана $\text{R}_2\text{CuMgHlg}$, купрат Кнохеля RCu(CN)ZnHlg , купрат Липшуца $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{CuCN}$.



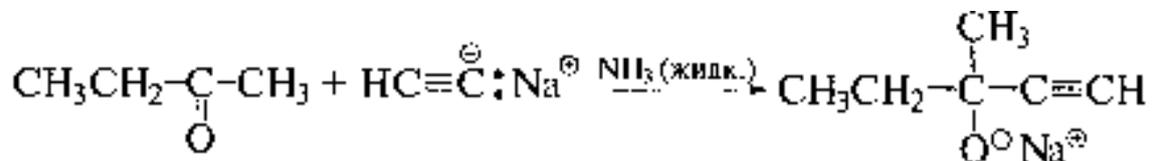
Чаще всего смешанные купраты применяют для сопряженного 1,4-присоединения к α,β -непредельным карбонильным соединениям.



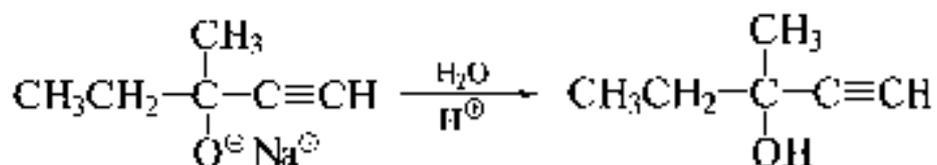
Для повышения реакционной способности купратов применяют активацию кислотами Льюиса.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЦЕТИЛЕНИДАМИ

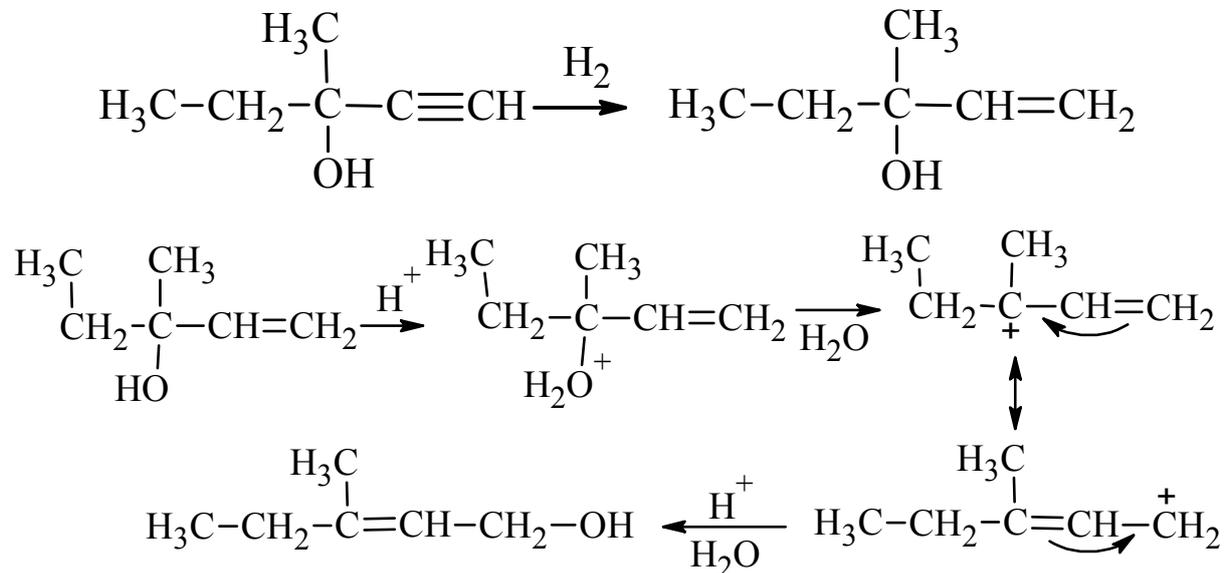
Взаимодействие ацетиленов с карбонильными соединениями идет по механизму нуклеофильного присоединения. В результате реакции образуется ацетиленовый карбинол.



Реакцию проводят в жидком аммиаке в присутствии амида натрия для перевода ацетилена в соответствующий ацетиленид-анион.

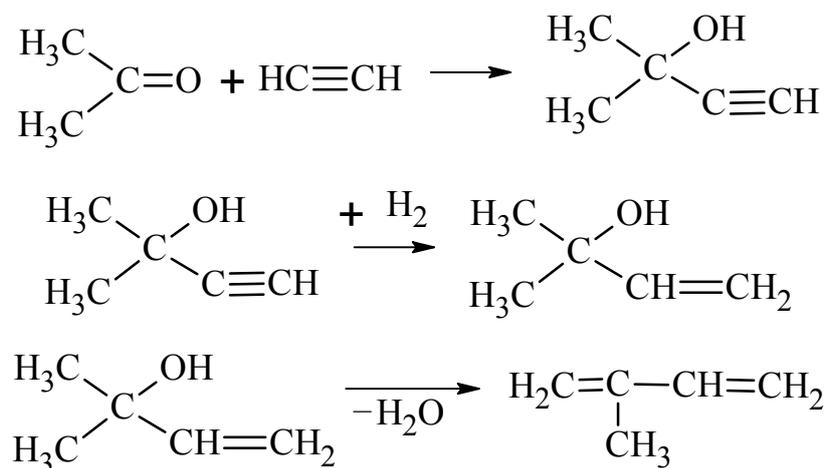


Полученный ацетиленовый карбинол после восстановления на катализаторе Линдлара¹⁰ и последующей кислотнo-катализируемой аллильной перегруппировки образует первичный спирт,



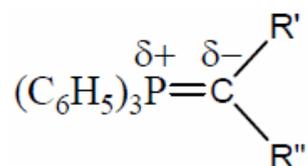
или после дегидратации – сопряженный диен.

¹⁰ Катализатор, состоящий из палладия, оксида свинца (II) и карбоната кальция.

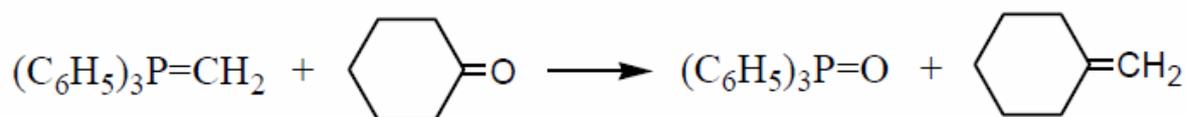


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РЕАГЕНТАМИ ВИТТИГА

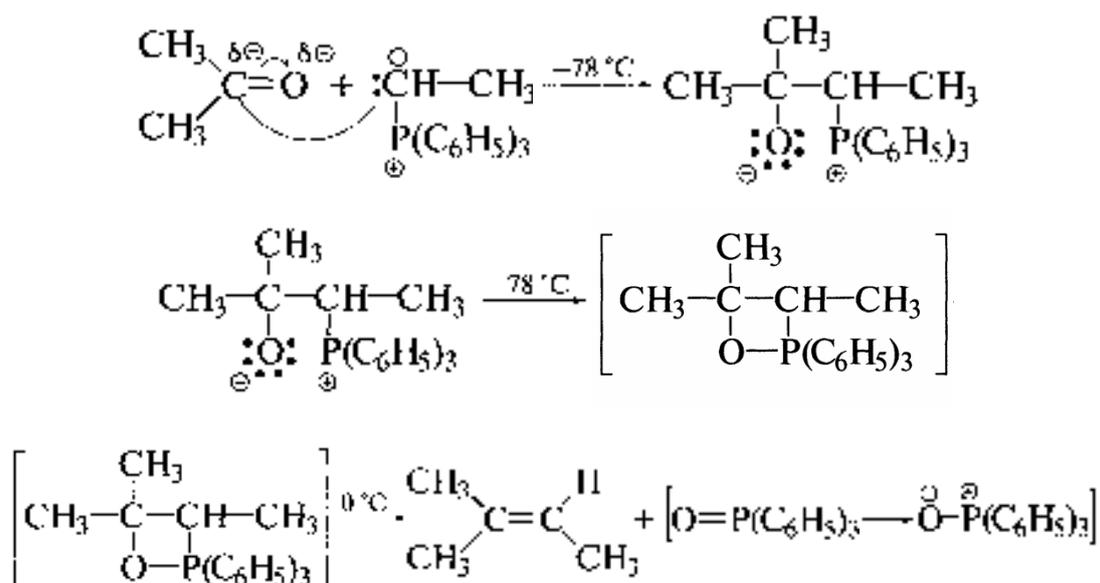
Взаимодействие реагентов Виттига с карбонильными соединениями приводит к образованию алкенов. Реагентами Виттига называют фосфинилалкилены (илиды или фосфораны), в которых нуклеофильный центр локализован на атоме углерода.



Фосфораны являются очень активными веществами, поэтому реакцию (реакция Виттига) с их участием проводят в отсутствие влаги и кислорода воздуха.

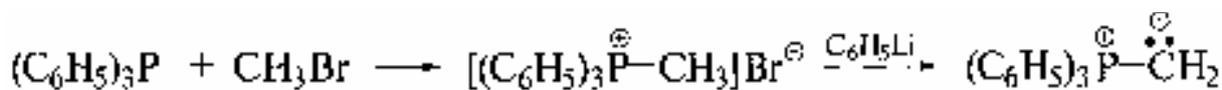


Молекула фосфорана нуклеофильным атомом углерода (карбанионным центром) атакует карбонильный атом углерода с образованием биполярного промежуточного соединения (внутренняя соль, бетаин). Соль циклизуется с образованием оксафосфетана, который при одновременном разрыве связей P-C и C-O распадается на олефин и окись трифенилфосфина.

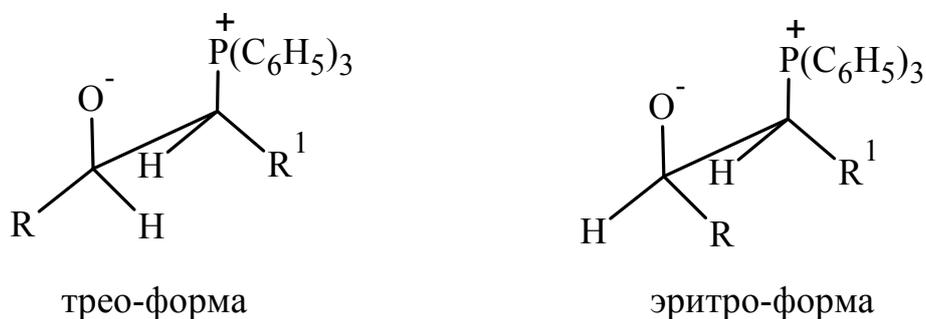


Реакционная способность трифенилфосфиналкиленов зависит от заместителей у иленового углерода, а также у заместителей у атома фосфора.

Так, незамещенный трифенилфосфинметилен исключительно реакционноспособен, тогда как электроноакцепторные группы при атоме углерода снижают его нуклеофильность.



Стереохимия реакции Виттига включает образование трео- и эритро-бетаинов в равных количествах. Из трео-формы в результате отщепления трифенилфосфиноксида образуется транс-олефин, а из эритро-формы – цис-олефин.

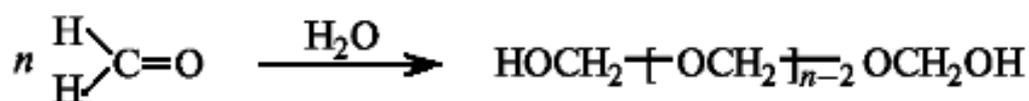


Реакция Виттига находит широкое применение в тонком органическом синтезе, а выбирая определенные заместители и условия реакции,

можно получать преимущественно один из двух цис-, транс- изомерных олефинов.

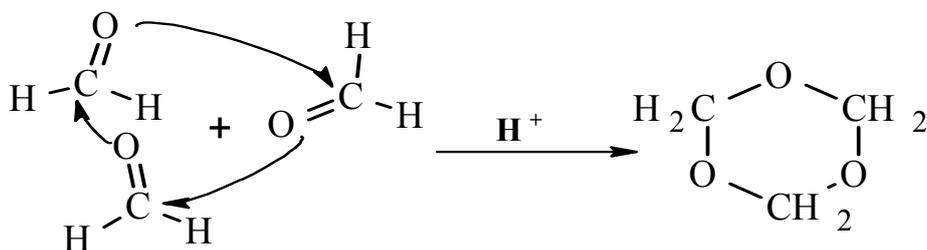
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

В результате нуклеофильной атаки атомом кислорода карбонильной группы одной молекулы карбонильного атома углерода другой молекулы происходит образование полимеров (реакция полимеризации). Эти реакции свойственны в основном альдегидам.

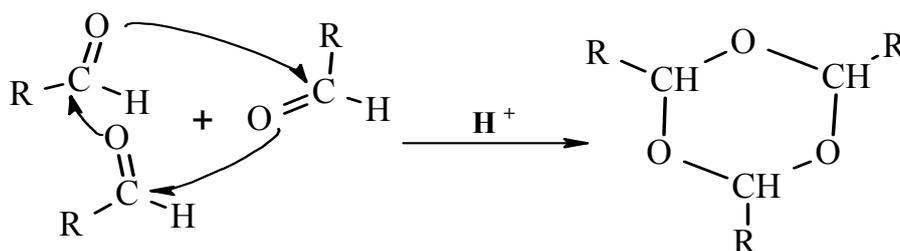


параформ

В присутствии каталитических количеств минеральных кислот альдегиды полимеризуются в линейные или циклические полимеры:



триоксиметилен

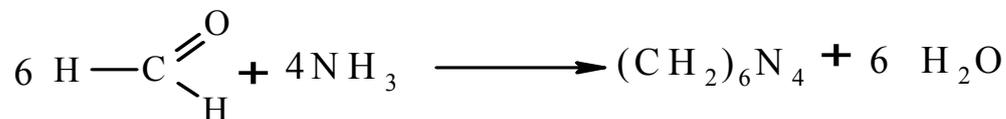


циклический тример альдегида

Механизм реакции предусматривает протонирование атома кислорода карбонильной группы одной молекулы альдегида и последующую атаку, образовавшегося карбкатиона, атомом кислорода другой молекулы альдегида.

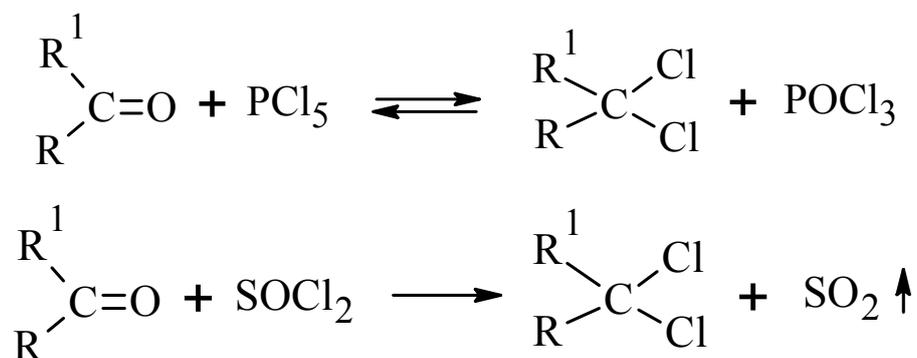
При нагревании с минеральными кислотами полимеры альдегидов распадаются на исходные продукты.

К числу реакций полимеризации можно отнести реакцию формальдегида с аммиаком с образованием формальдегида:

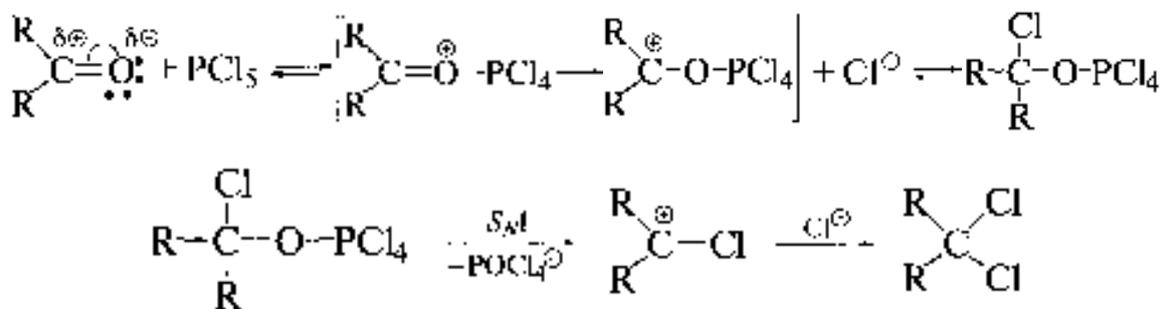


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГАЛОГЕНИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

Галогенирующими агентами по отношению к альдегидам и кетонам выступают галогениды фосфора, серы и др.



В результате нуклеофильной атаки галогенид-анионом карбонильного углерода происходит замещение атомами галогенов кислорода карбонильной группы с образованием гем-дигалогенпроизводных.

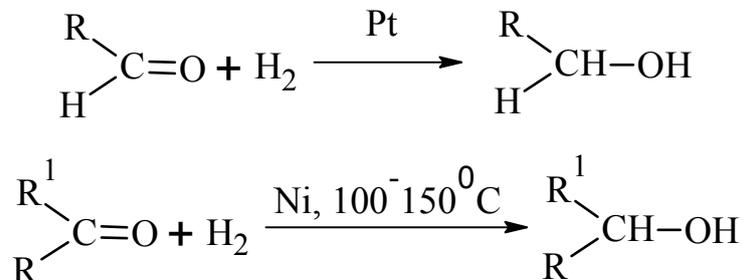


Замещение кислорода на галогены происходит последовательно по механизму S_N1 через образование промежуточного карб-катиона.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Взаимодействие с молекулярным водородом

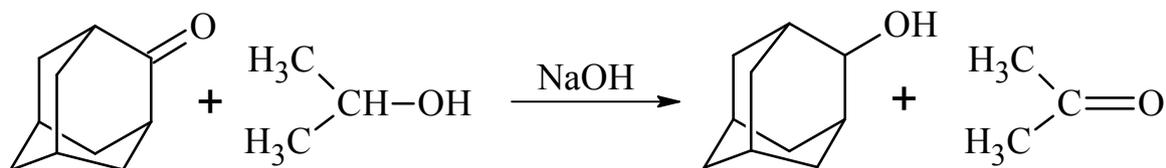
Альдегиды и кетоны сравнительно легко восстанавливаются молекулярным водородом в присутствии Pt, Pd, Ni и других катализаторов гидрирования:



Эта реакция находит промышленное применение для получения первичных и вторичных спиртов из доступных альдегидов и кетонов:

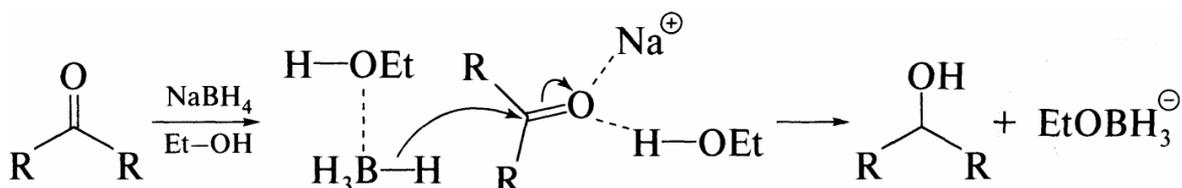
Взаимодействие с изопропиловым спиртом

В качестве восстановителя может использоваться и изопропиловый спирт в присутствии твердой щелочи при нагревании, окисляющийся при этом в ацетон.



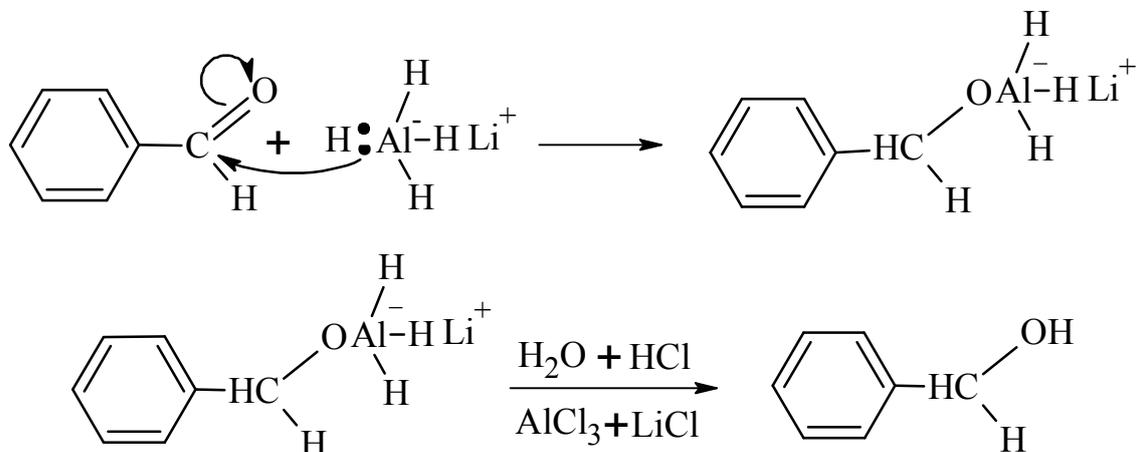
Взаимодействие с боргидридом натрия

В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используют боргидрид натрия или алюмогидрид лития. Боргидрид натрия применяется для селективного восстановления альдегидов и кетонов, содержащих и другие функциональные группы.

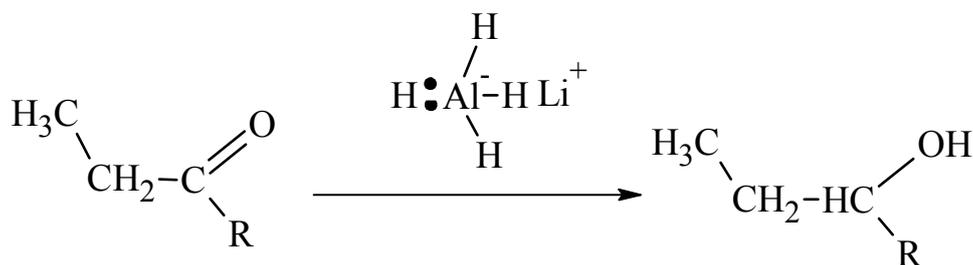


Взаимодействие с алюмогидридом лития

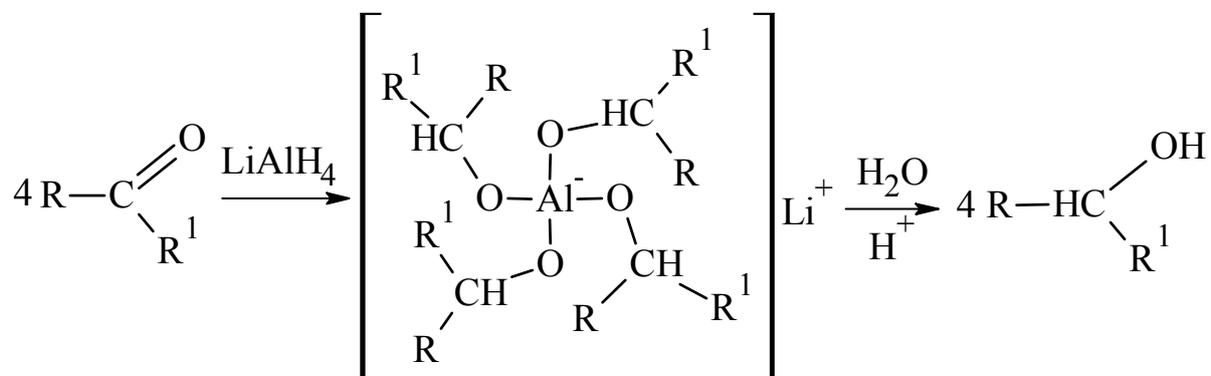
Алюмогидрид лития очень реакционноспособен: и с водой, и со спиртами реагирует со взрывом. Поэтому восстановление с его помощью ведут в безводных эфирах.



Реакция включает нуклеофильную атаку карбонильного атома углерода гидрид-ионом с образованием алкоголята, после гидролиза которого получается первичный или вторичный спирт.



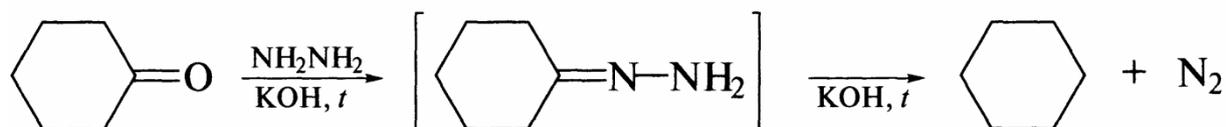
Соотношение карбонильного соединения и восстановителя можно варьировать в соответствии с количеством водородов в алюмогидриде.



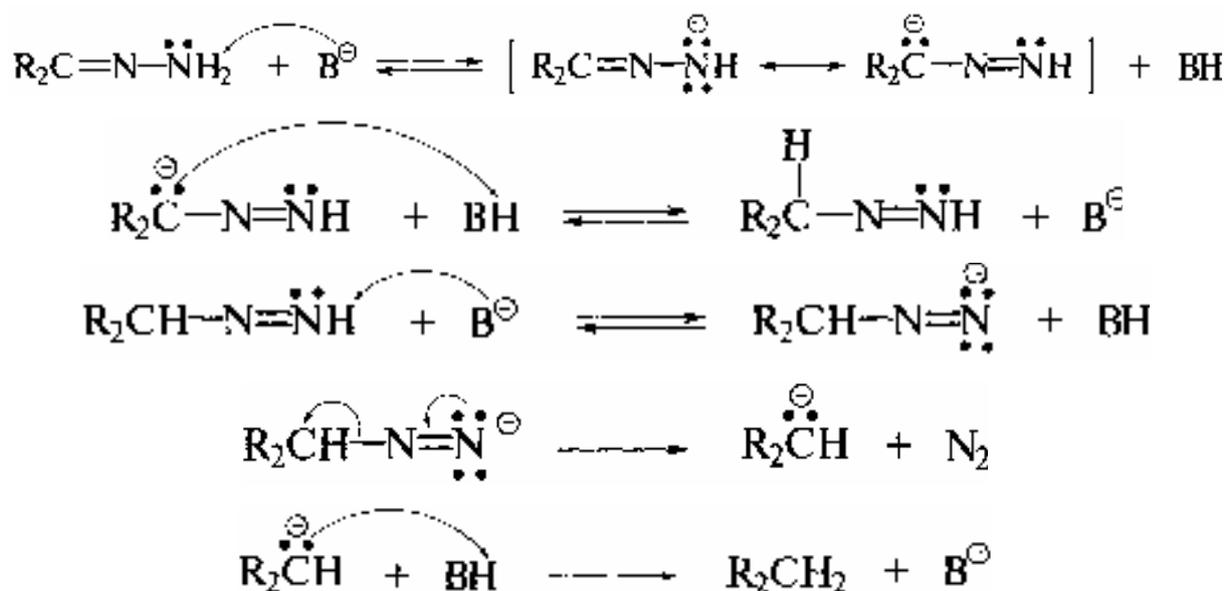
Реакция сопровождается переносом электрона от металла к карбонильной группе с последующей димеризацией образовавшихся ион-радикалов.

Взаимодействие с гидразином в щелочной среде

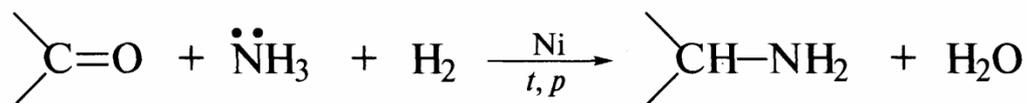
В результате взаимодействия избытка гидразина с альдегидами и кетонами в присутствии щелочи образуются предельные углеводороды (восстановление по Кижнеру-Вольфу).



Реакция идет через образование гидразона, который разлагается с выделением молекулярного азота.

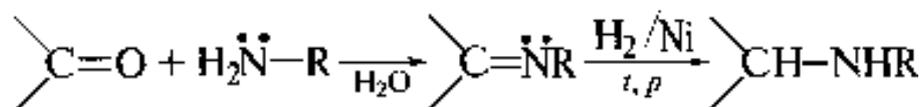


Взаимодействие с аммиаком в присутствии восстановителей



При взаимодействии карбонильных соединений с аммиаком или первичными аминами (алифатическими и ароматическими) в присутствии водорода и катализаторов восстановления происходит восстановительное

аминирование карбонильных соединений, в результате которого восстанавливаются образующиеся "in situ" имины и образуются первичные или вторичные амины соответственно.

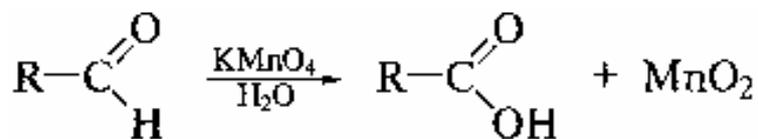


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Кетоны к действию окислителей инертны, в частности они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать углерод-углеродные связи в их молекуле.

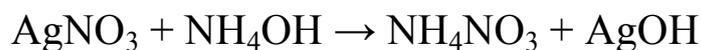
Взаимодействие альдегидов с окислителями

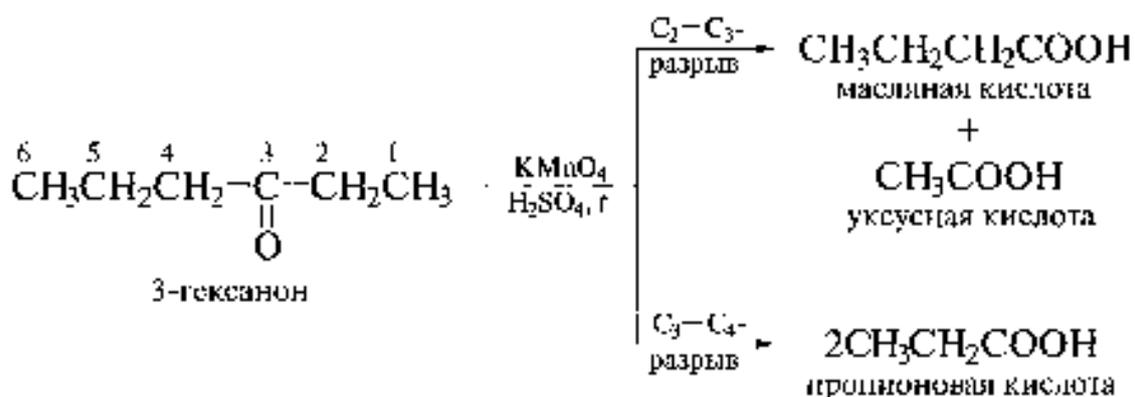
Альдегиды легко окисляются неорганическими окислителями (KMnO₄ в нейтральной и кислой среде, K₂Cr₂O₇ в кислой среде и т.д.) до карбоновых кислот



В промышленном масштабе окисление осуществляется кислородом воздуха при катализе солями Mn⁴⁺, Co³⁺, Ni³⁺ и др.

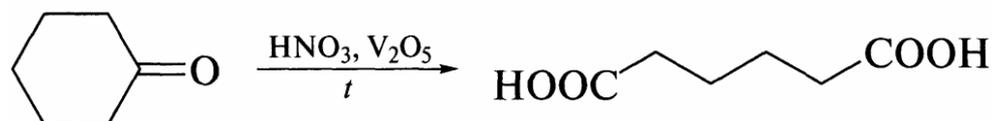
В качестве неорганических окислителей могут выступать также аммиачный раствор оксида серебра (реагент Толленса)





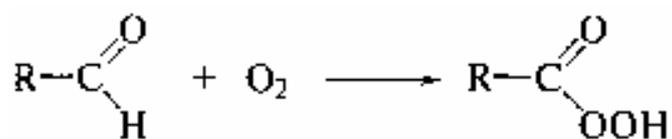
В этих реакциях используются те же окислители, что и при окислении альдегидов: неорганические окислители в препаративном органическом синтезе и кислород в промышленности.

При окислении циклических кетонов получают одну дикарбоновую кислоту.

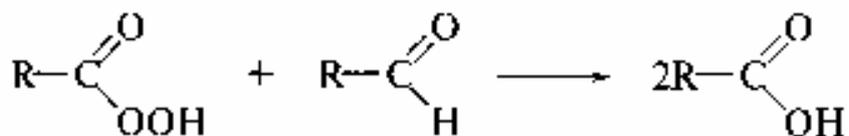


Взаимодействие с пероксидами карбоновых кислот

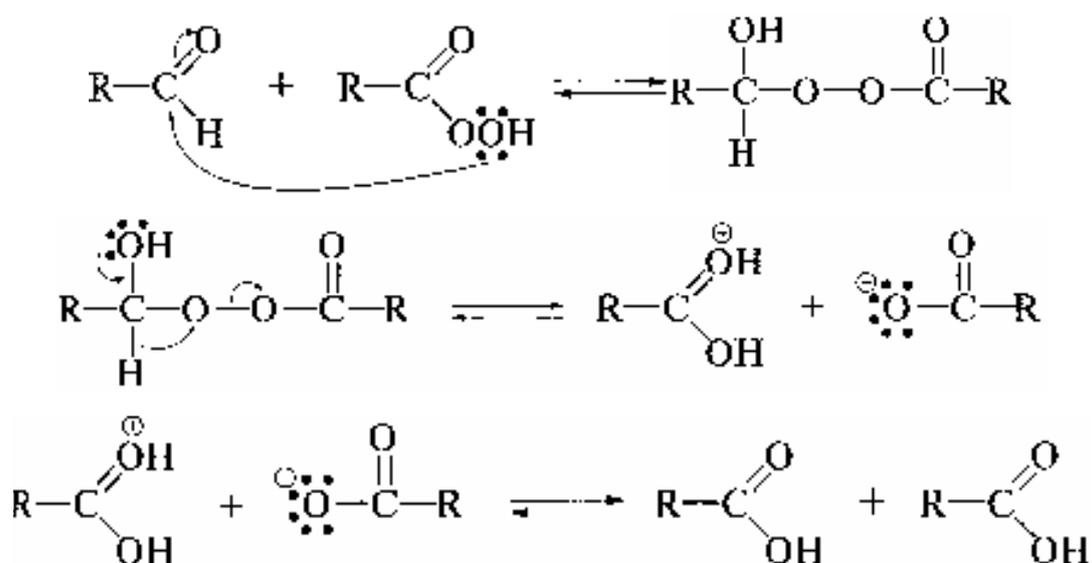
Альдегиды могут окисляться кислородом воздуха по свободнорадикальному механизму до пероксикарбоновых кислот



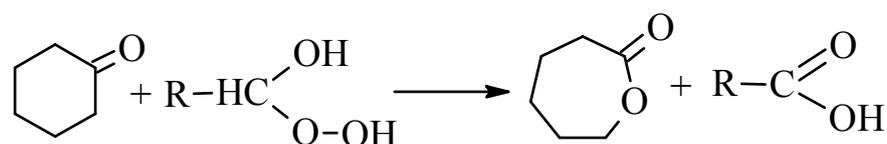
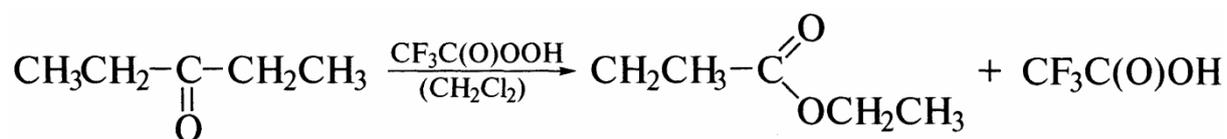
которые взаимодействуя с альдегидами окисляют последние до соответствующих кислот.



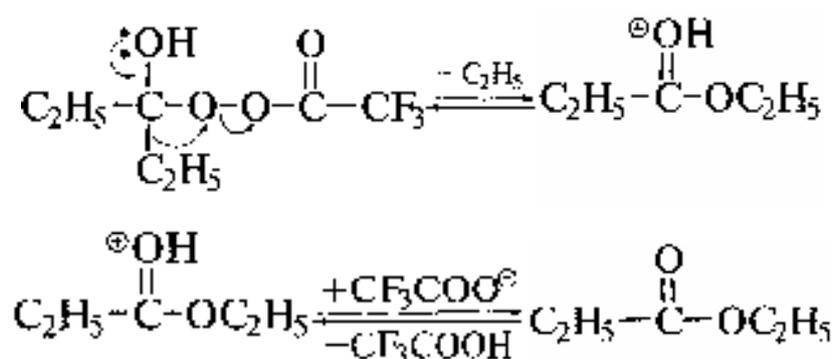
Реакция начинается с нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.



Кетоны также способны взаимодействовать с пероксидами карбоновых кислот. В результате взаимодействия образуются сложные эфиры (реакция Байера-Виллигера).



Механизм реакции сходен с механизмом окисления альдегидов пероксикарбоновыми кислотами.

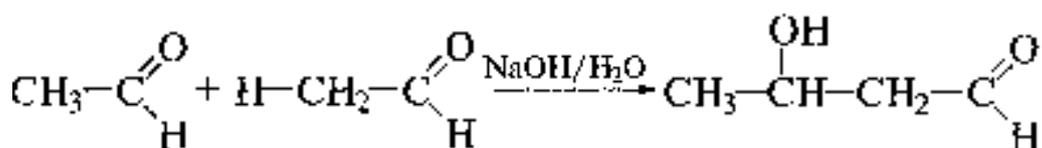


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С C-H-КИСЛОТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Альдольная конденсация

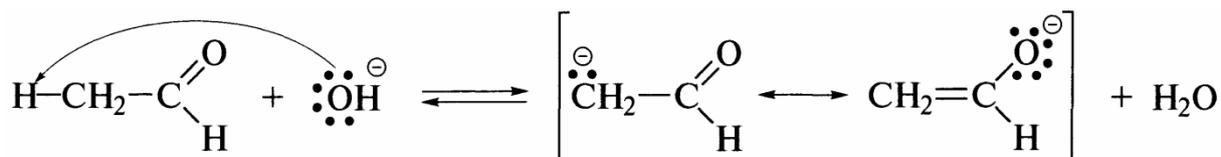
Реакция альдольной конденсации (альдольного присоединения) – это реакция образования альдоля. Альдоль¹¹ – продукт реакции, содержащий одновременно гидроксильную и альдегидную группы.

В результате реакции альдольной конденсации альдегиды и кетоны взаимодействуют с образованием β-гидроксиальдегидов и β-гидроксикетонов.

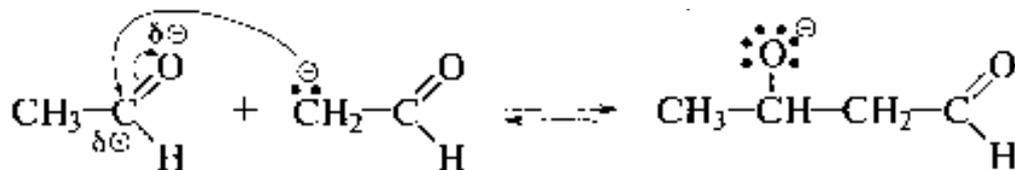


Реакция альдольной конденсации может катализироваться как основаниями так и кислотами.

Основной катализ:

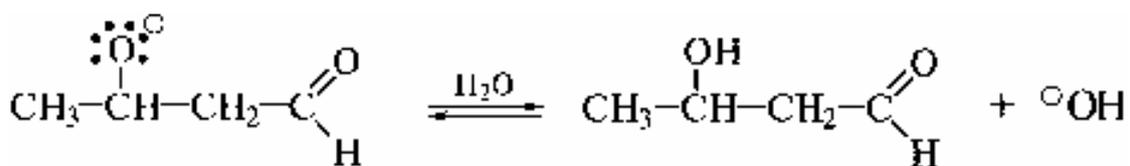


Механизм альдольной конденсации заключается в отщеплении протона водорода из α-положения в карбонильном соединении под действием основания в слабосредной среде (ацетат натрия, карбонат калия или разбавленная щелочь 5-10%) и образовании карбаниона с делокализованным отрицательным зарядом (сильный нуклеофил).



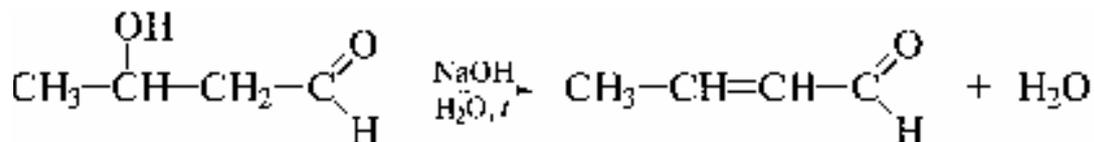
Этот карбанион атакует атом углерода неионизированной карбонильной группы второй молекулы карбонильного соединения. Образуется промежуточный алкоксид-ион с новой C-C связью.

¹¹ - от слов альдегид и алкоголь

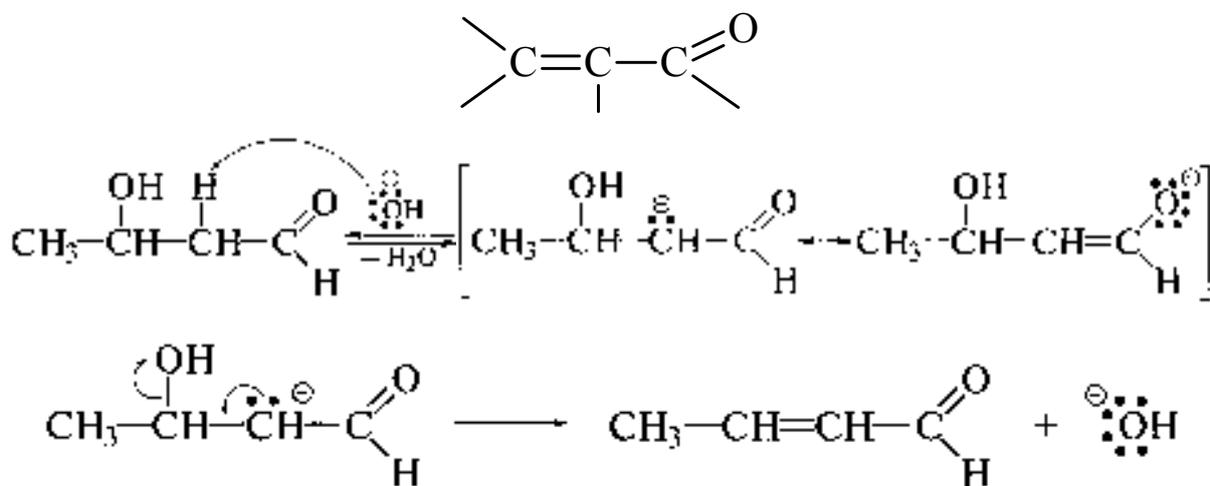


В водной среде этот анион стабилизируется, отщепляя протон от молекулы воды, и превращается в конечный продукт - альдол.

При нагревании образующийся продукт легко дегидратируется, образуя α,β -ненасыщенные альдегиды (производные кротонового альдегида).

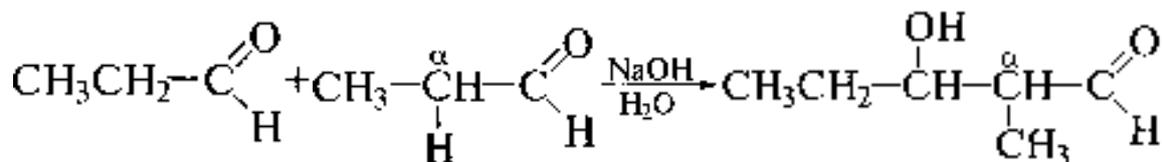


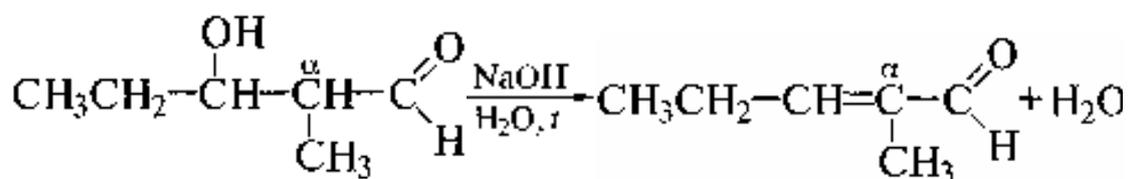
Стадия дегидратации называется **кротоновой конденсацией** и протекает сравнительно легко благодаря кислому характеру атома водорода при α -углеродном атоме и образованию стабильной системы сопряженных двойных связей.



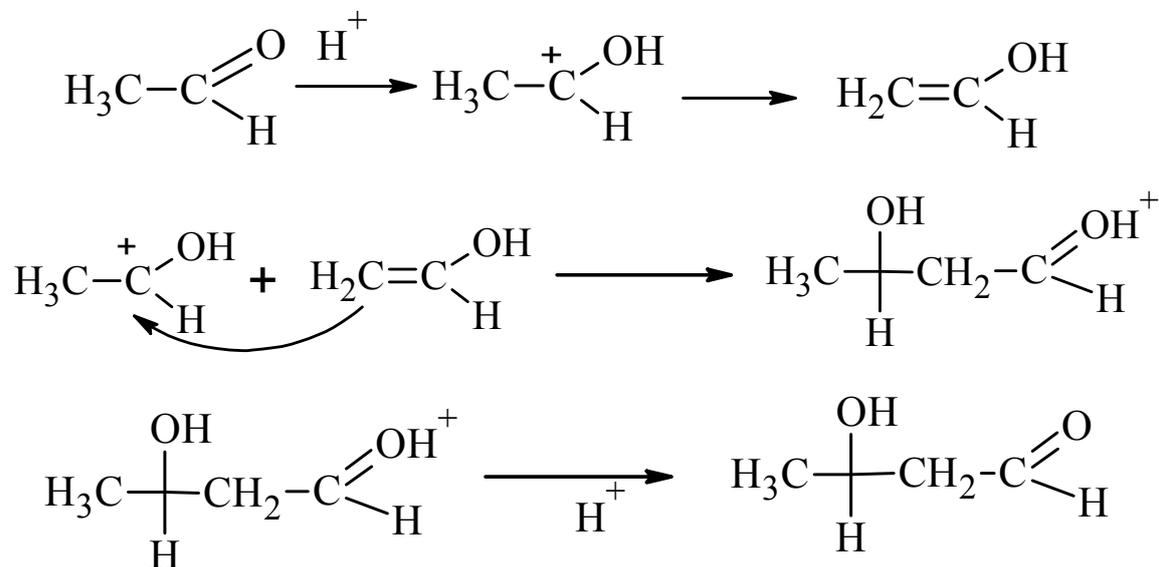
Присутствие кислоты - катализатора является дополнительным фактором дегидратации альдоля.

Поэтому кислотно-каталитическую реакцию альдольной конденсации практически невозможно остановить на стадии образования альдоля.



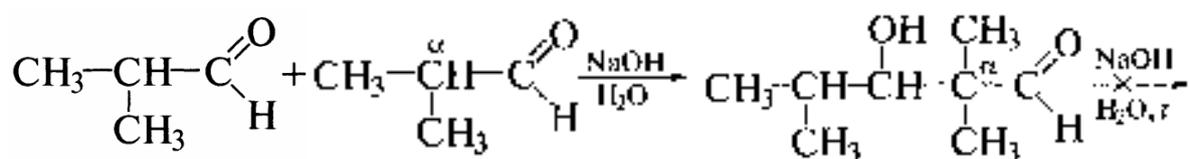


Кислотный катализ:

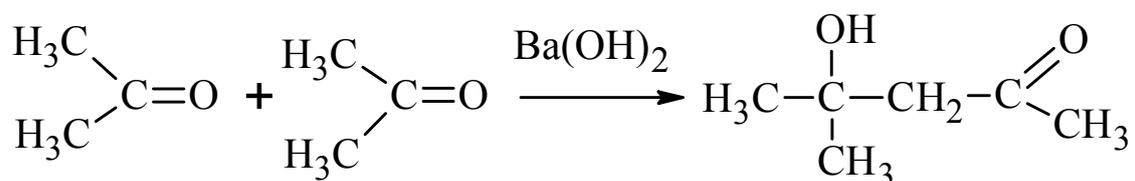


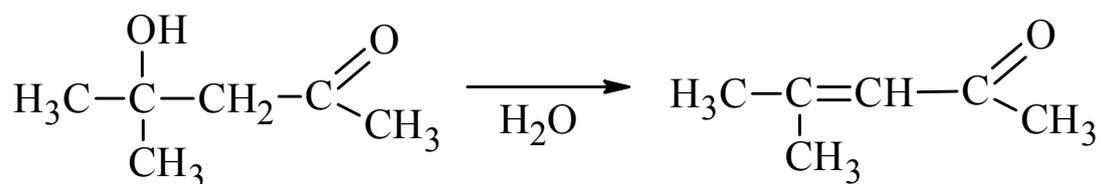
Обязательным условием протекания альдольной конденсации (независимо от катализа) является наличие хотя бы у одного альдегида или кетона, участвующего в реакции, хотя бы одного атома водорода в α -положении к карбонильной группе.

Обязательным условием протекания кротоновой конденсации (независимо от катализа) является наличие у полученного альдоля хотя бы одного атома водорода в α -положении к карбонильной группе.

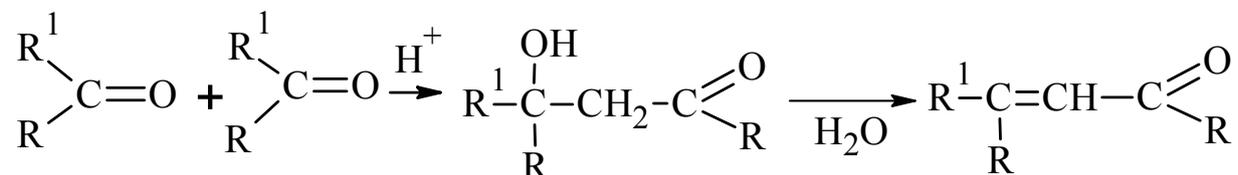


Кетоны значительно труднее вступают в реакции альдольной конденсации по сравнению с альдегидами. Потому для кетонов используют более жесткие условия - сильные основания, например, гидроксид бария.



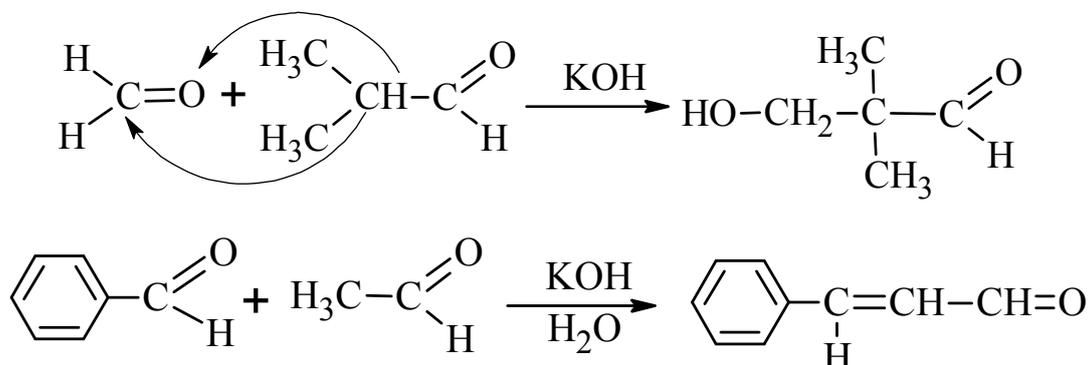


Однако кислотный катализ способствует большей активации карбонильной группы.



В результате, продуктами кислотно-катализируемой конденсации кетонов являются преимущественно продукты кротоновой конденсации – мезитилоксиды.

Альдольная конденсация двух различных альдегидов и (или) кетонов называется *перекрестной альдольной конденсацией*.

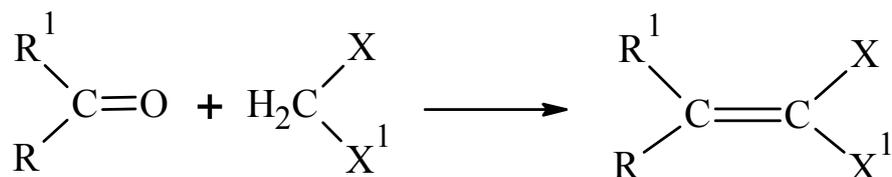


Если каждое, участвующее в перекрестной конденсации карбонильное соединение имеет хотя бы один атом водорода в α-положении, то в результате реакции будет получена смесь продуктов. Кроме этого надо помнить, что у кетонов по два α-положения при карбонильной группе, то есть при участии в конденсации несимметричных кетонов количество продуктов в смеси должно быть больше.

Альдольная конденсация - обратимая реакция. Обратный процесс называется *альдольным расщеплением* (или ретроальдольной реакцией).

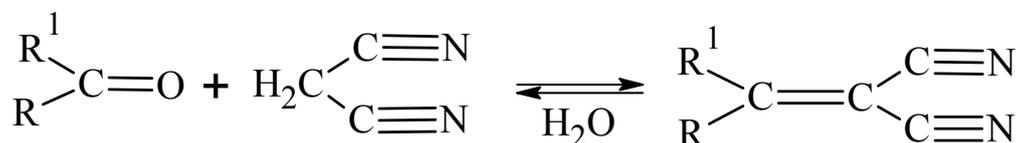
Реакция Кнёвенагеля

Вариантом перекрестной альдольной конденсации можно считать реакцию Кнёвенагеля. Отличием от обычной альдольной конденсации является использование в качестве соединения с подвижным водородом в α -положении, соединений с двумя электроноакцепторными группами (расположенными в β -положении относительно друг друга), например, малоновой кислоты, ее эфиров, циануксусной кислоты и ее эфиров, динитрил малоновой кислоты и т.д.

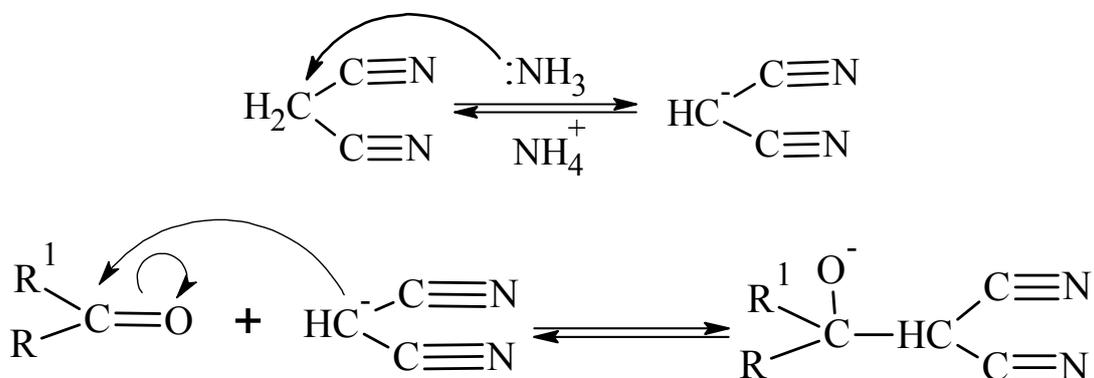


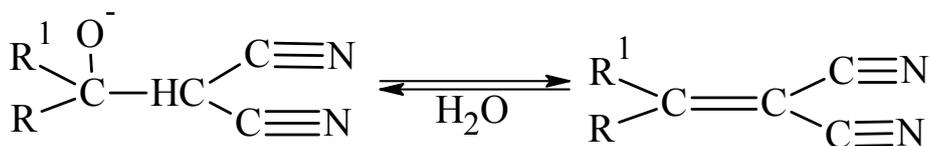
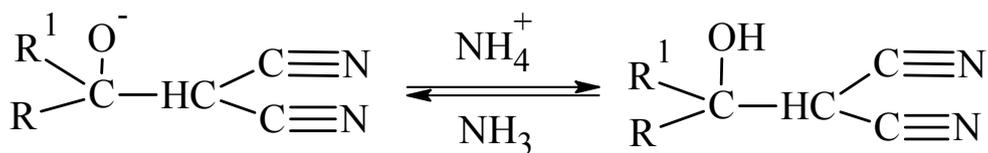
где X, Y = -NO₂, -CN, -COAr, -CO₂R, -CO₂H, -CONHR, -CONHAr.

Эти соединения обладают повышенной *C-H*-кислотностью (в силу *-I* воздействия двух акцепторов), поэтому в качестве катализаторов можно использовать слабые основания (аммиак или амины, пиридин, пиперидин, ацетат аммония).

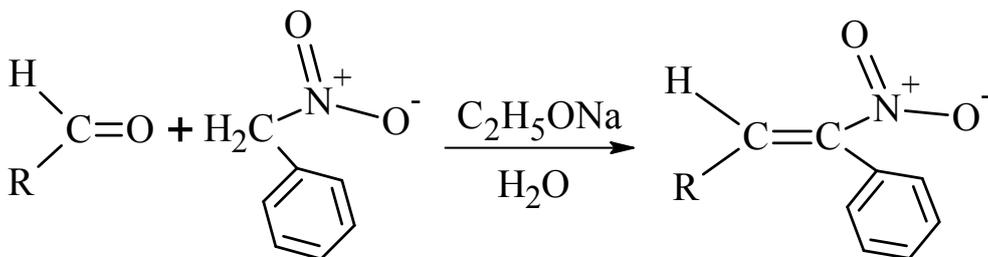
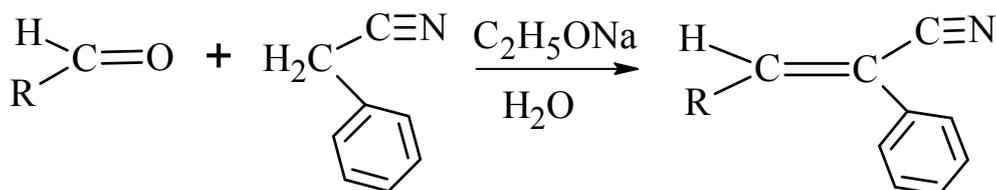


Реакция всегда идет с дегидратацией и образованием двойной связи, сопряженной с β -дикарбонильной системой.

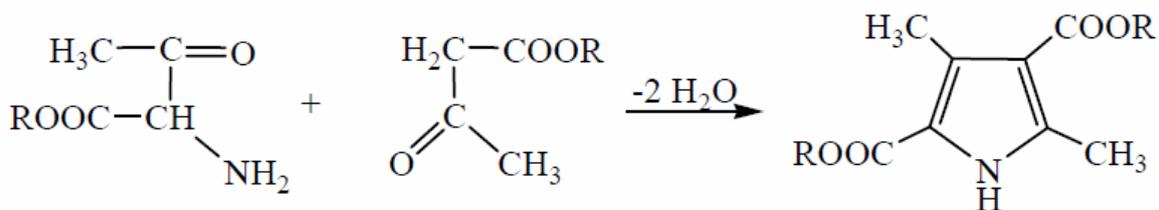




Для смещения равновесия осуществляют отгонку воды из реакционной массы.



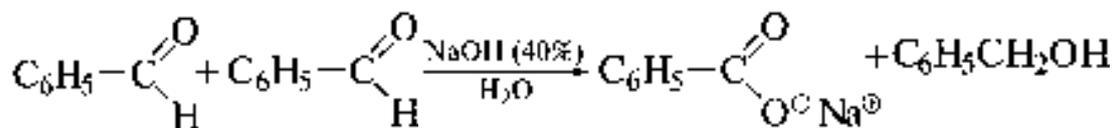
По типу реакции Кнёвенагеля протекает синтез пиррола по Кнорру: α -аминокетоны (α -аминокетоэфиры, α -аминодикетоны) взаимодействуют с β -дикарбонильными соединениями.



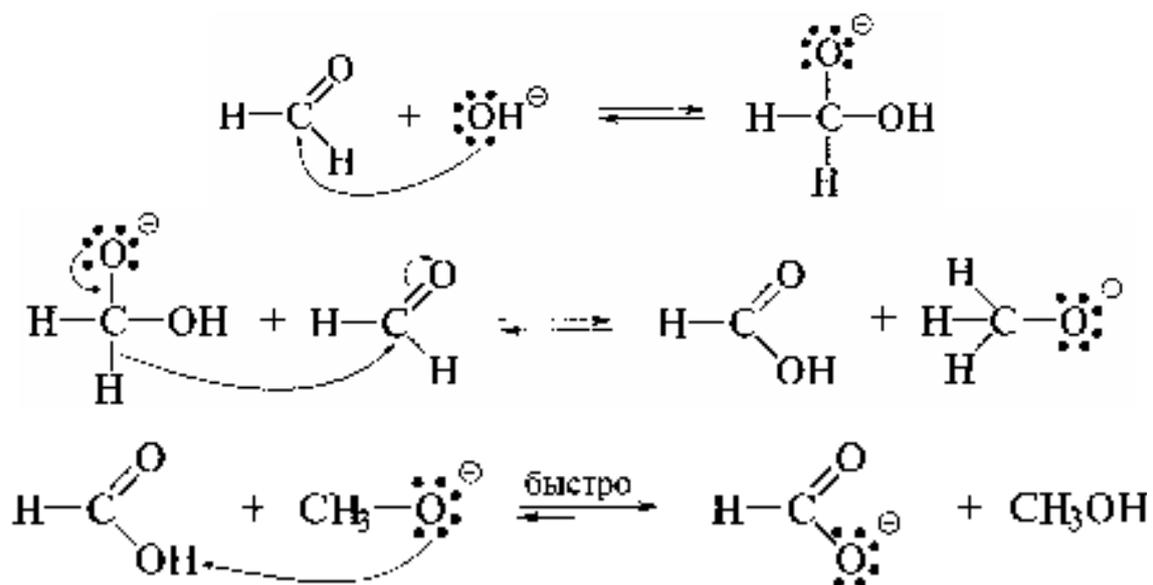
Реакция Канниццаро

Альдегиды и кетоны, которые не содержат водородных атомов у α -углеродного атома, реагируют в концентрированном водном растворе щелочи с образованием спирта и соли карбоновой кислоты (реакция Канниццаро). Реакция представляет собой реакцию диспропорционирования, где

одна карбонильная молекула выступает в роли окислителя, а другая - в роли восстановителя.

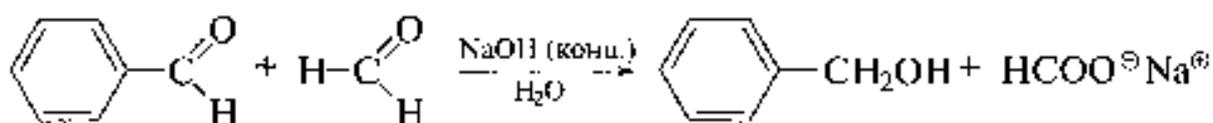


Механизм реакции связан с переносом гидрид-иона от активированного щелочью (после присоединения OH^- -группы к карбонильному углероду) интермедиата на карбонильный атом второй молекулы альдегида с образованием алкоксид-иона.



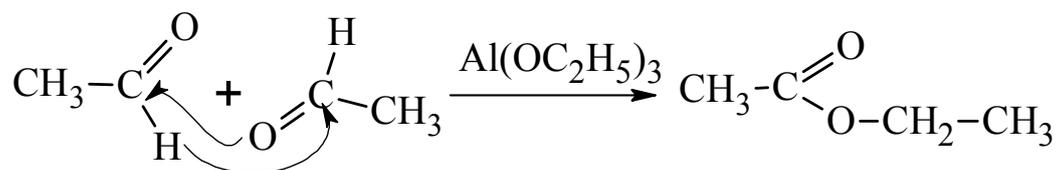
Образующаяся молекула кислоты и алколят-иона переходят в результате обмена протоном в более устойчивую пару – анион кислоты и молекула спирта.

В случае смеси разных карбонильных соединений идут перекрестные реакции Канниццаро, в которых в кислоту окисляется легче окисляющийся альдегид, а второе карбонильное соединение восстанавливается до спирта. Чаще всего в качестве восстановителя используется формальдегид, а в качестве окислителя – ароматические альдегиды:



Реакция Тищенко

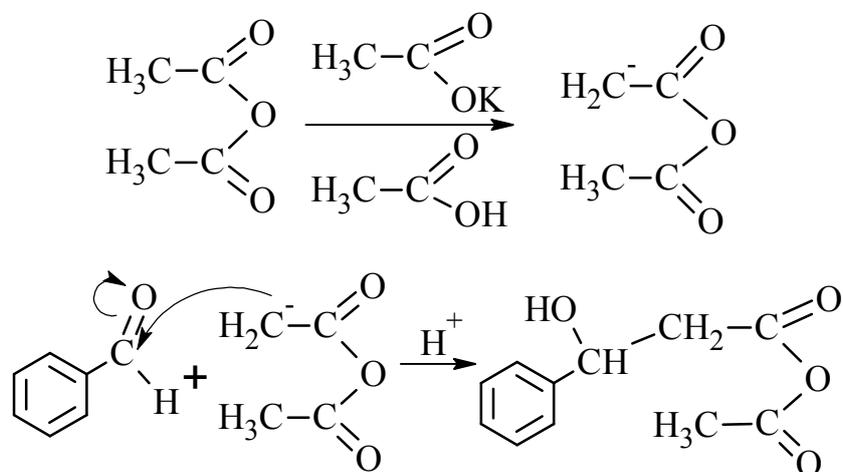
В результате реакции Тищенко из двух молекул альдегида образуется сложный эфир реакцией.



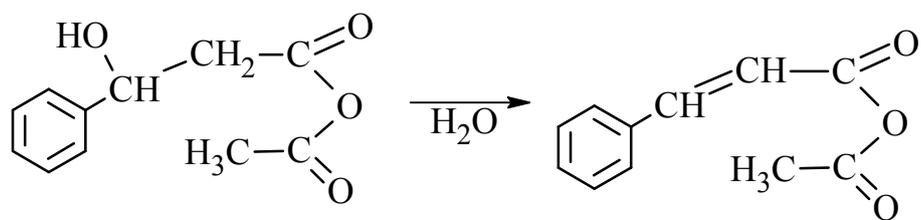
В реакции Тищенко используется в качестве катализатора кислота Льюиса, а механизм реакции предусматривает атаку углерода карбонильной группы атомом кислорода карбонильной группы второй молекулы альдегида.

Реакция Перкина

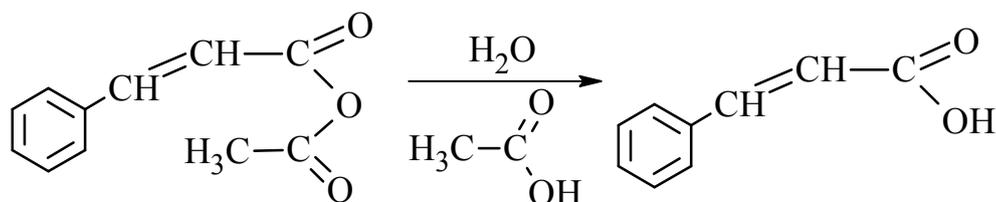
Реакция Перкина – синтез α,β -ненасыщенных кислот из ароматических альдегидов и ангидридов алифатических кислот в присутствии солей щелочных металлов соответствующих кислот.



Отщепление протона от активированного α -положения ангидрида под действием ацетат-иона дает карбанион (нуклеофил), который присоединяется по карбонильной группе альдегида. Полученный в результате нуклеофильной атаки алкокси-анион присоединяет протон с образованием альдоля.



Полученный альдоль в условиях реакции (высокая температура и уксусный ангидрид) подвергается дегидратации.

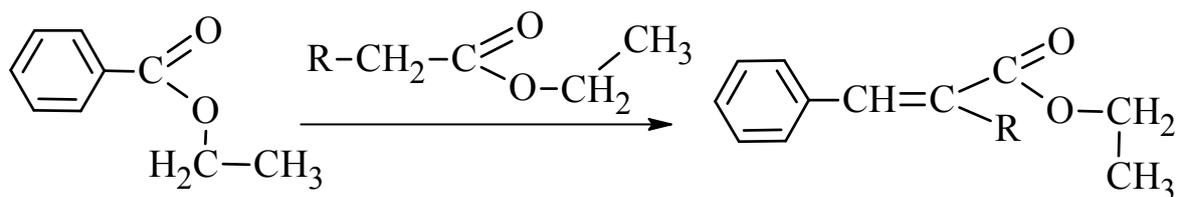


Получается смешанный ангидрид, который при гидролизе образует коричную и уксусную кислоты.

Конденсация Кляйзена

Конденсация Кляйзена – сложно-эфирная конденсация – это конденсация сложных эфиров в присутствии раствора щелочи или алкоголятами щелочных металлов.

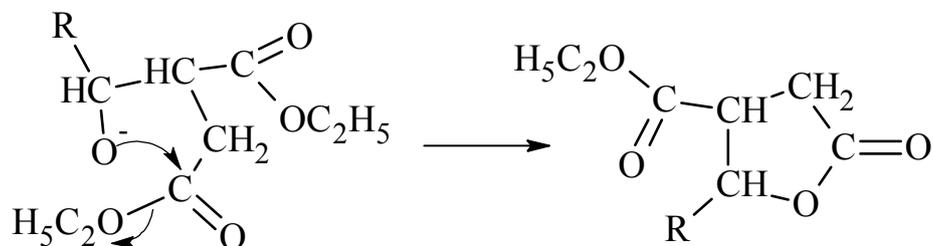
Классическим примером сложноэфирной конденсации является синтез ацетоуксусного эфира (этилового эфира ацетоуксусной кислоты) из уксусноэтилового эфира.



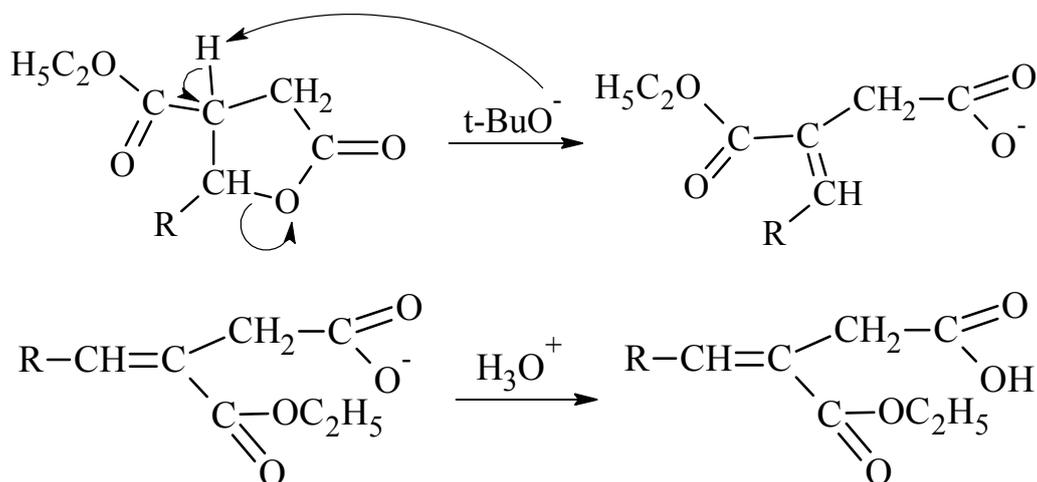
Механизм конденсации Кляйзена состоит из последовательного образования алкокси-аниона (при диссоциации катализатора), который отрывает ион водорода от α -углеродного атома молекулы сложного эфира с образованием карб-аниона, который в свою очередь (будучи сильным нуклеофилом) атакует углерод карбонильной группы второй молекулы слож-

Алкоксид-ион, образующийся в ходе присоединения карб-аниона к карбонильной группе, атакует электроположительный атом карбоксильного углерода.

В результате происходит замещение алкоксигруппы и образование циклического аддукта – лактона.

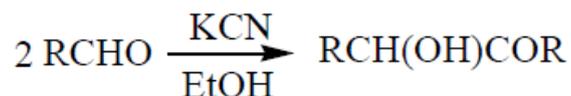


Далее, после выброса водорода при α -углеродном атоме и раскрытия образованного лактона, образуется моноэфир алкилиденянтарной кислоты.



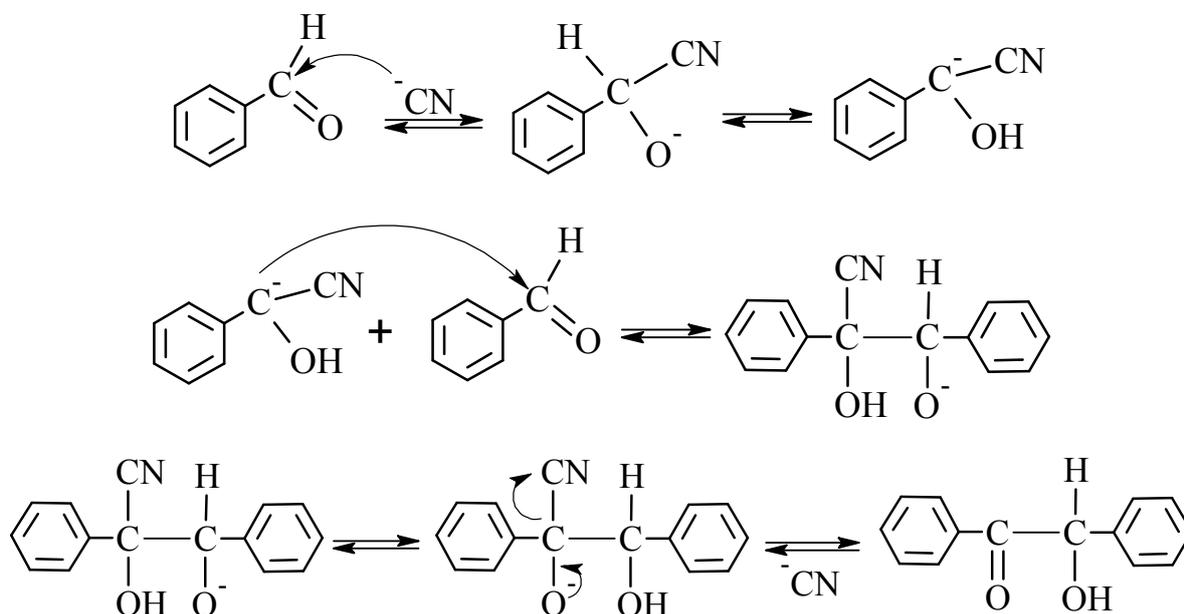
Бензоиновая конденсация

Бензоиновая конденсация заключается в конденсации ароматического или гетероциклического альдегида в присутствии цианид-иона с образованием ароматического α -гидроксикетона, который называют бензоином.



Алифатические альдегиды обычно не вступают в эту реакцию.

Цианид-ион является высокоспецифичным катализатором этой реакции. Присоединение его к карбонильному атому углерода благоприятствует отщеплению водорода в виде протона от *C-H*-связи в карбанионе.

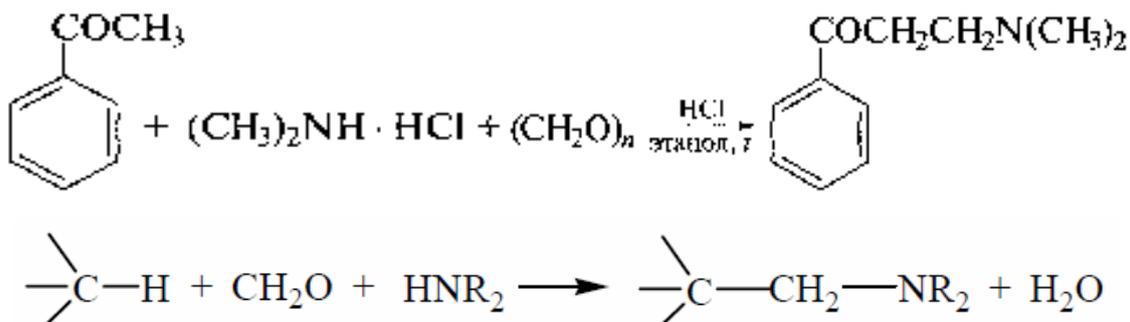


Отрыв протона, а не его перенос в виде гидрид-иона ко второй молекуле бензальдегида является особенностью реакции (в отличие от реакции Канниццаро).

Аминометилирование по Манниху

Реакцией Манниха называют взаимодействие альдегида с первичным или вторичным амином и соединением, проявляющим *C-H* кислотность.

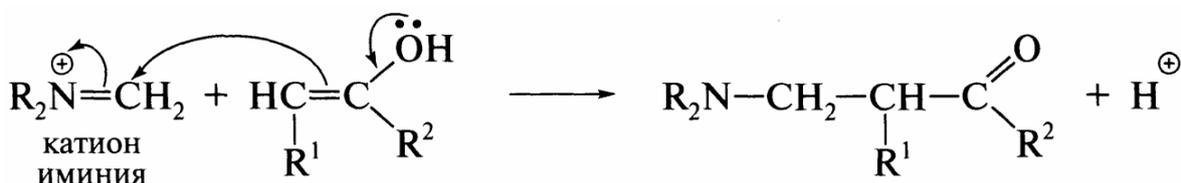
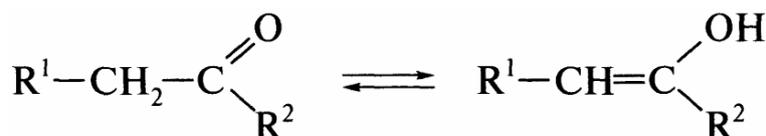
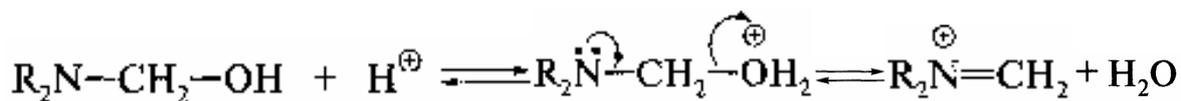
Амин при этом должен проявлять большую нуклеофильность, чем участвующее в реакции *C-H* кислотное соединение. Амины используют в виде солей.



Первоначально происходит атака карбонильного атома углерода атомом азота, несущим неподеленную электронную пару (нуклеофилом).



Далее в кислой среде происходит протонирование полуаминаля и отщепление молекулы воды с образованием катиона иминия.

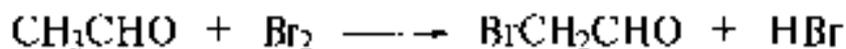


Далее C-H-кислотное соединение атакует промежуточный катион с образованием основания Манниха.

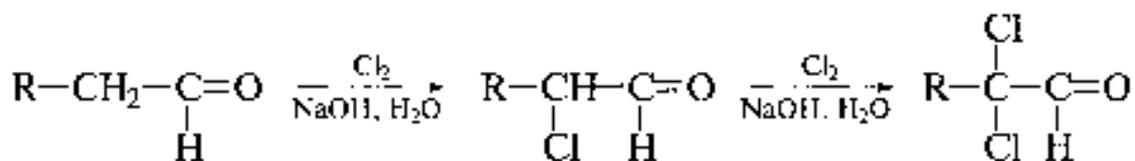
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГАЛОГЕНАМИ



Особенностью реакций галогенирования галогенами (хлором, бромом, или иодом) альдегидов и кетонов является замещение атомов водорода у α -углеродного атома при карбонильной группе:

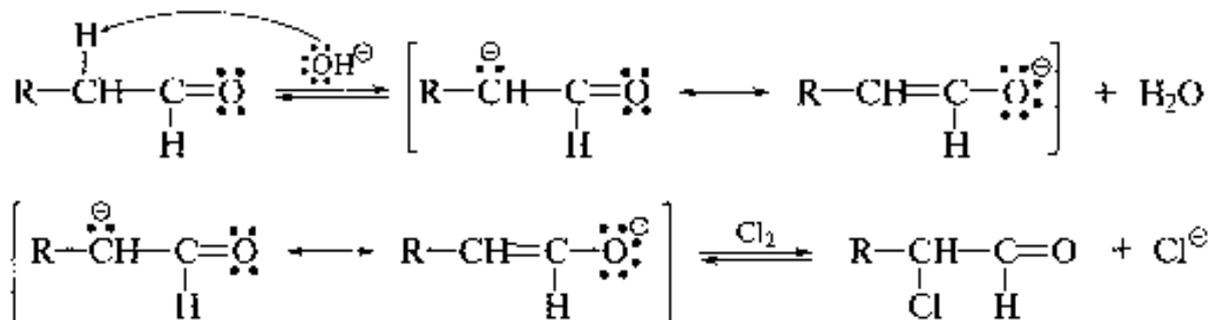


В избытке галогена возможно замещение всех атомов водорода у α -углеродного атома.



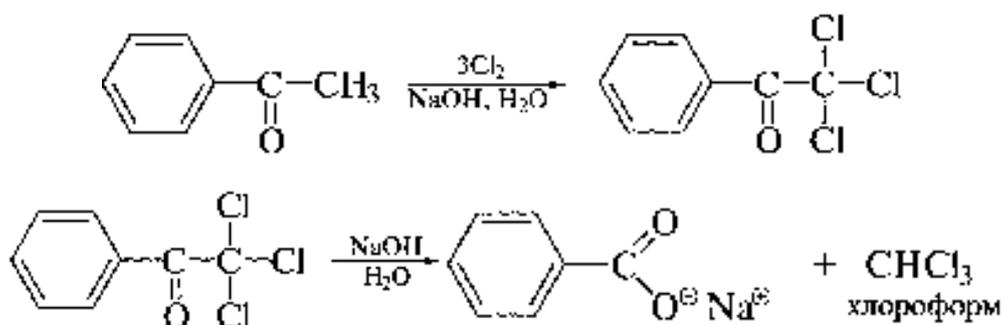
Катализаторами реакции могут быть как кислоты так и основания. Роль катализатора заключается в ускорении енолизации карбонильного соединения.

Основной катализ:

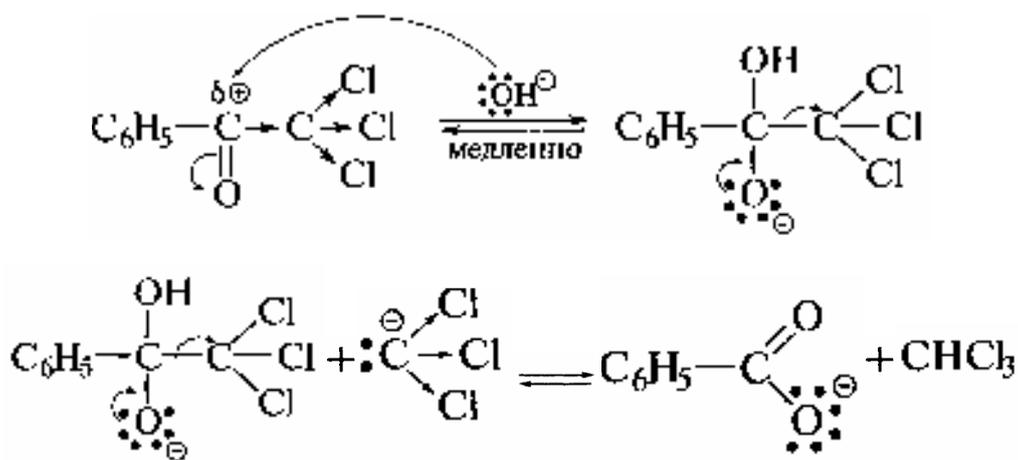


В основной среде реакция идет до полного замещения на галогены водородов при α -углеродном атоме (*исчерпывающее галогенирование*): в результате введения в α -положение карбонильного соединения электроноакцепторного атома галогена, следующий атом водорода при α -углеродном атоме приобретает более высокую кислотность. Поэтому, образующиеся моногалогенпроизводные реагируют быстрее в системе последовательных реакций и реакцию трудно остановить на стадии образования моногалогенпроизводного в условиях основного катализа.

При наличии метильных групп в кетонах (или в случае ацетальдегида) из-за активирующего действия галогенов-заместителей на последующее галогенирование, образуются тригалогенпроизводные.



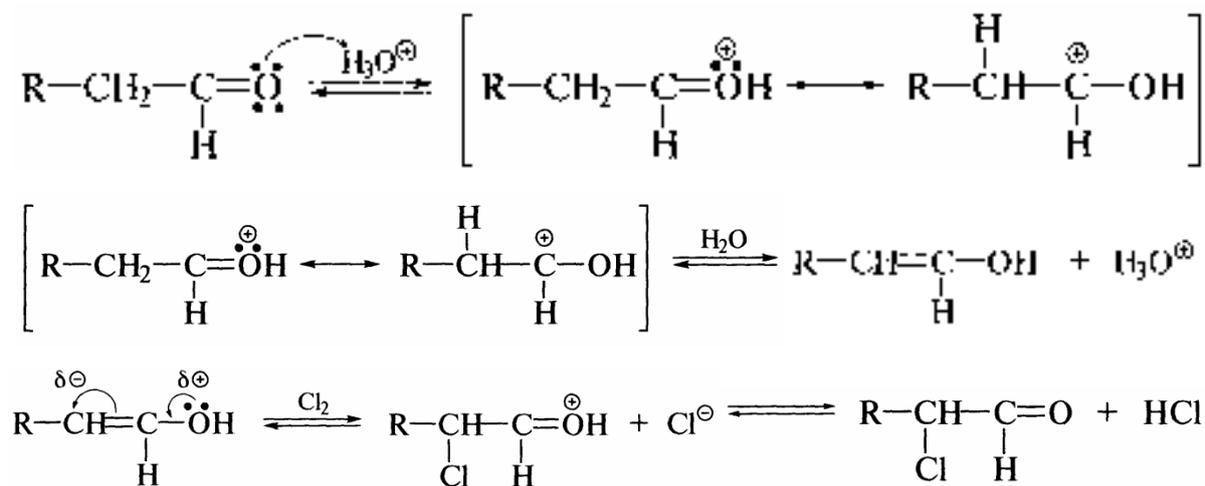
Тригалогенпроизводные легко расщепляются основанием (галоформная реакция - образуется хлороформ, бромформ или иодоформ в зависимости от используемого галогена).



Галоформная реакция служит удобной качественной пробой на присутствие кетонов, особенно в случае иодирования, так как иодоформ представляет собой плохо растворимое вещество ярко-желтого цвета.

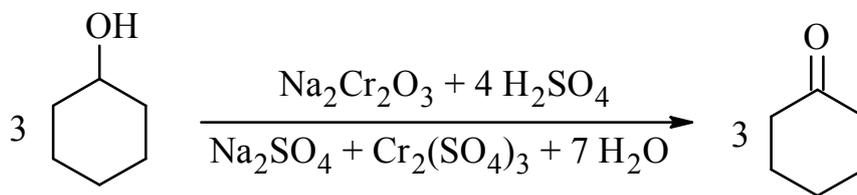
Моногалогенирование проводят при кислотном катализе.

Кислотный катализ:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА



Оборудование: Магнитная мешалка с подогревом MR Hei-Standard; Весы технические AMD НТ-300, Генератор чешуйчатого льда Higel 70 (с накопителем), Экстрактор ES-8000, Роторный испаритель ИР-1МЗ, термометр.

Посуда: плоскодонная колба объемом 200 мл (2 шт); капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; стакан объемом 100 мл, мерные цилиндры, круглодонная колба объемом 10 мл (приемник для продукта).

Реактивы: циклогексанол—5 г (4,6 мл); дихромат натрия—4,6 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) —7,3 г (4 мл); диэтиловый эфир; карбонат калия (безводный); сульфат натрия (безводный).

Жидкие реактивы отмеряют с помощью мерных цилиндров. Сухие реактивы взвешивают на весах технических AMD НТ-300. Приемник для полученного продукта взвешивают на весах технических AMD НТ-300 до сбора циклогексанона.

В плоскодонную колбу, снабженную магнитным элементом, водяным холодильником и капельной воронкой загружают 5 г циклогексанола и 7 мл диэтилового эфира.

Содержимое колбы охлаждают до (0...5°C), помещая ее в баню с чешуйчатым льдом (из генератора чешуйчатого льда Higel 70).

Отдельно в стакане готовят хромовую смесь, растворяя 4,6 г дихромата натрия в 50 мл воды и смешивая полученный раствор с 4 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата).

Плоскодонную колбу с охлаждающей баней устанавливают на магнитную мешалку MR Hei-Standard. Включают перемешивание. Полученную хромовую смесь из капельной воронки через водяной холодильник небольшими порциями прибавляют в колбу при перемешивании, поддерживая температуру не выше 5°C. После прибавления окислителя продолжают перемешивание реакционной массы в течение 3 ч при комнатной температуре (для этого удаляют охлаждающую баню).

Затем реакционную массу переносят в экстрактор ES-8000 и экстрагируют эфиром два раза порциями по 30 мл. Объединенные эфирные вытяжки встряхивают с безводным карбонатом калия, отделяют его и сушат сульфатом натрия.

Далее экстракт помещают в колбу роторного испарителя ИР-1МЗ, и на водяной бане при постепенном нагревании последовательно отгоняют сначала эфир, а затем циклогексанон, подключив роторный испаритель ИР-1МЗ к водоструйному насосу. Приемную колбу с собранным продуктом взвешивают на весах технических АМД НТ-300. По разнице масс определяют массу продукта.

Выход целевого продукта составляет 4 г (80% от теоретического).

Циклогексанон — бесцветная жидкость. Ограниченно растворим в воде, растворим в спирте, эфире. Т. кип. 156,7°C; 47°C (при 2 кПа или 15 мм рт. ст.); $\rho=0,9478$; $n_D^{20} = 1,4507$.

УФ-Спектр (в гексане) [$\lambda_{\text{макс}} (\lg \epsilon)$]: 285 нм.

Хроматография: на оксиде алюминия, система циклогексан — диэтиловый эфир (4:1). $R_f = 0,24$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем пособии рассматриваются реакции конденсации, в которых присоединение карбаниона происходит к поляризованной кратной связи $C=O$, а также к $C=C$ -связям, если они сопряжены с карбонильной группой.

Важность рассматриваемых в данном пособии реакций обусловлена тем, что они приводят к образованию новых углерод-углеродных связей, в связи с чем многие из них занимают важное место в препаративной органической химии.

Углеродные связи могут образовываться в результате реакций присоединения или обмена. Предпосылкой к этому является соответствующая поляризация связываемых углеродных атомов, то есть наличие карб-катиона и карб-аниона. Благодаря присоединению свободной электронной пары карб-аниона к карб-катиону возникает новая связь.

Присоединяемая группа является карб-анионом и носит название активной компоненты, а акцептор, содержащий кратную связь, играет роль катиона и является пассивной компонентой.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Травень, В.Ф.* Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. II / В.Ф. Травень. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 517 с.
2. *Нейланд, О.Я.* Органическая химия: учебник для вузов / О.Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
3. *Реутов, О.А., Курц, А.Л., Бутин, К.П.* Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 3: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия» / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 544 с.
4. *Кери, Ф., Сандберг, Р.* Углубленный курс органической химии: Пер. с англ. В двух книгах / Под ред. В.М. Потапова. Книга первая. Структура и механизмы. – М.: Химия, 1981. – 520 с.
5. *Кери, Ф., Сандберг, Р.* Углубленный курс органической химии: Пер. с англ. В двух книгах / Под ред. В.М. Потапова. Книга вторая. Реакции и синтезы. – М.: Химия, 1981. – 456 с.
6. *Мищенко, Г.Л., Вацуро, К.В.* Синтетические методы органической химии. – М.: Химия, 1982. – 440 с.
7. *Сайкс, П.* Механизмы реакций в органической химии: Пер. с англ. / Под ред. В.Ф. Травеня. – М.: Химия, 1991. – Пер. изд.: Великобритания, 1986. – 448 с.

Учебное издание

Максим Борисович **Навроцкий**
Лейла Липпаритовна **Брунилина**

**КУРС ЛЕКЦИЙ
ПО ОТДЕЛЬНЫМ ГЛАВАМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Редактор *Л.П. Кузнецова*

Темплан 2016 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 46.
Подписано в печать 23.05.16. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 2,78.
Тираж 100 экз. Заказ _____

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.