

**Е.М. Кувшинова, О.А. Петров, О.В. Горнухина, О.Г. Хелевина**

**Органическая химия.  
Карбонилпроизводные углеводородов**

**Учебное пособие**

Иваново

2011

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

Е.М. Кувшинова, О.А. Петров, О.В. Горнухина, О.Г.Хелевина

**Органическая химия.**  
**Карбонилпроизводные углеводов**

Учебное пособие

Иваново 2011

УДК 547.1

Органическая химия. Карбонилпроизводные углеводородов:  
учеб. пособие / Кувшинова Е.М. [и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. –  
Иваново, 2011. – 80с. -

В этом учебном пособии при рассмотрении простых и модифицированных карбонильных соединений особое внимание уделено различию в свойствах карбонильной группы в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их функциональных производных, а также корреляции свойств с электронными и пространственными эффектами в молекулах. Включены вопросы и задачи по данному разделу органической химии для самоконтроля и контроля усвоения материала.

Издание предназначено для студентов химических высших учебных заведений.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук М.В. Клюев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук Т.Н. Ломова (Институт химии растворов РАН)

ISBN

© Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет, 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<b>Строение карбонилпроизводных углеводов и их реакционная способность</b>	6
I.    Альдегиды и кетоны	6
II.   Карбоновые кислоты и их функциональные производные	8
<b>Химические свойства карбонилпроизводных углеводов</b>	11
I.    Реакции нуклеофильного присоединения альдегидов и кетонов ( $A_N$ )	11
II.   Реакции конденсации альдегидов и кетонов	18
III.  Реакции нуклеофильного замещения карбоновых кислот и их функциональных производных ( $S_N$ )	24
IV.   Реакции по углеводородному радикалу	30
V.    Реакции восстановления карбонилпроизводных углеводородов	38
VI.   Реакции окисления карбонилпроизводных углеводов	43
VII.  Другие реакции	46
<b>Хиноны</b>	49
<b>Кетены</b>	52
<b>Методы введения карбонильной (C=O) группы</b>	53
<b>Задачи и упражнения</b>	64
<b>Список рекомендуемой литературы</b>	79

## ВВЕДЕНИЕ

Карбонильными соединениями являются производные углеводородов, в молекулах которых два водородных атома, находящиеся у одного атома углерода, замещены атомом кислорода. Таким образом, получается группа



Карбонильные соединения классифицируют в зависимости от числа карбонильных групп в молекуле на моно-, ди- и поликарбонильные соединения.

Карбонилпроизводные углеводородов, содержащие одну или несколько карбонильных групп, можно классифицировать следующим образом:

- 1) простые карбонильные соединения;
- 2) модифицированные карбонильные соединения.

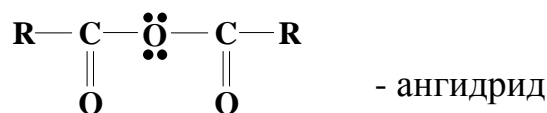
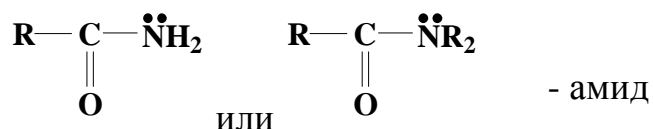
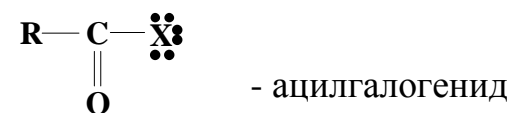
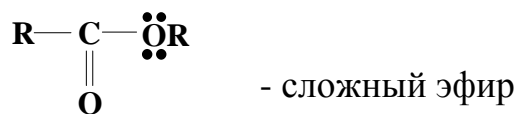
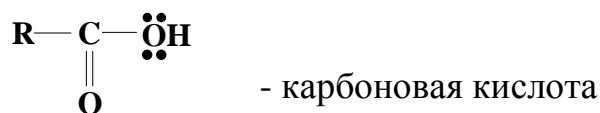
К простым карбонильным соединениям относятся альдегиды и кетоны. Если карбонильная группа связана с одним водородным атомом и одним углеродным атомом (в простейшем случае с двумя водородными атомами), то

соединения называются альдегидами  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \text{H} \end{array} \right)$ , а группа  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{H} \end{array}$  альдегидной группой.

Если карбонильная группа связана с двумя углеродными атомами, то

соединения называются кетонами  $\left( \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ , а группа  $\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  кето-группой.

К модифицированным карбонильным соединениям относятся карбоновые кислоты и их функциональные производные. В этих соединениях один из атомов, связанных с карбонильным атомом углерода, содержит несвязанную электронную пару



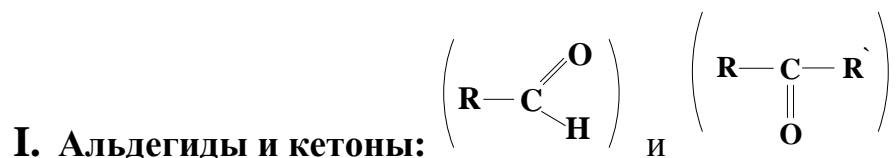
R = алкил-, циклоалкил- или арил-радикал.

К производным карбоновых кислот можно отнести кетены ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ), рассматривая их как внутренние ангидриды монокарбоновых кислот.

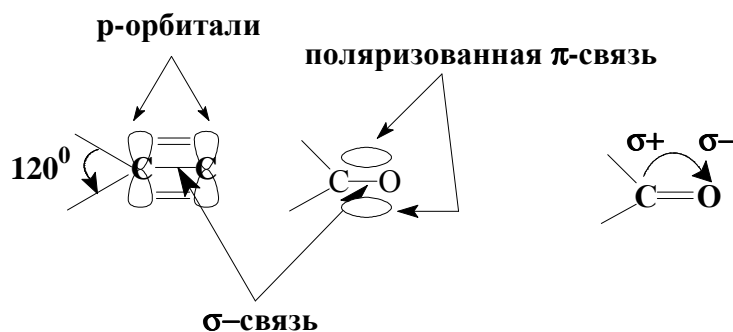
В группу модифицированных карбонильных соединений включают также хиноны – шестичленные циклические соединения с двумя карбонильными группами и двумя двойными связями в цикле.

В данном учебном пособии при рассмотрении простых и модифицированных карбонильных соединений особое внимание уделено различию в свойствах карбонильной группы в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их функциональных производных, а также корреляции свойств с электронными и пространственными эффектами в молекулах.

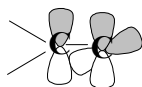
## Строение карбонилпроизводных углеводородов и их реакционная способность



Рассмотрим структуру карбонильной группы (рис. 1).



Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии  $sp^2$  – гибридации. Атом кислорода негибридизован, одна его электронная пара на  $p$ -орбитали, а другая на  $s$ -орбитали.

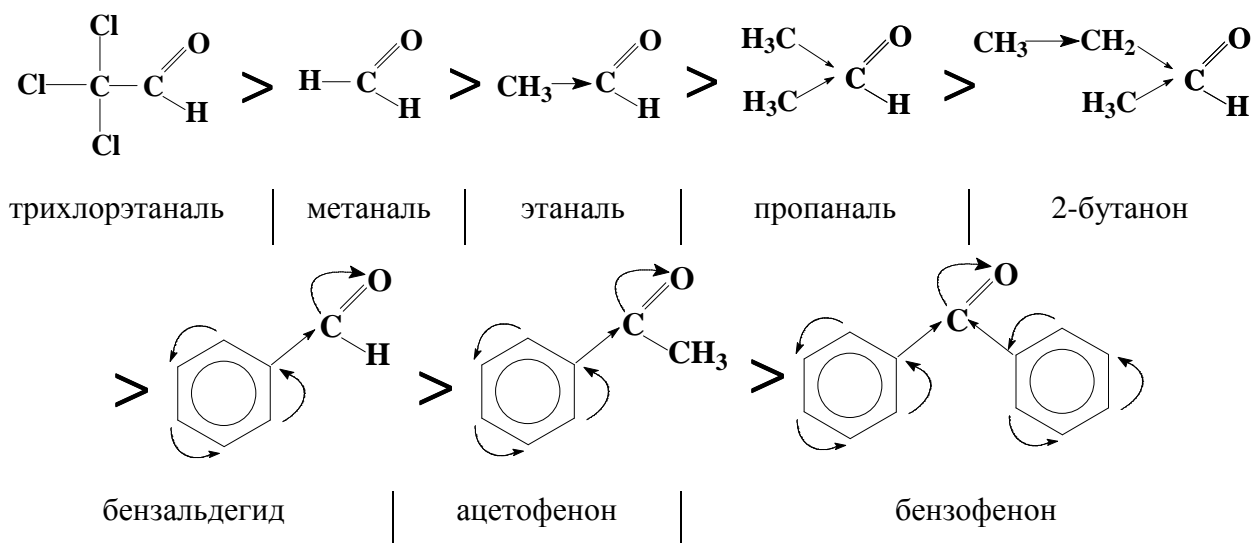


Атом углерода карбонильной группы связан с тремя другими атомами  $\sigma$ -связями; поскольку эти связи образованы  $sp^2$ -орбиталями, они расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу, оставшаяся  $p$ -орбиталь атома углерода перекрывается с  $p$ -орбиталью кислорода, образуя  $\pi$ -связь; таким образом углерод и кислород соединены двойной связью. Карбонильная группа и непосредственно связанные с ней атомы находятся в одной плоскости (плоская часть молекулы). Вследствие различной электроотрицательности С и О двойная связь ( $\text{C}=\text{O}$ ) имеет полярный характер. Дипольные моменты связи  $\text{C}=\text{O}$  в альдегидах 2,5 – 2,6 D, в кетонах 2,7 – 2,8 D. При этом  $\pi$ -связь поляризована сильнее, чем  $\sigma$ -связь. Таким образом, атом углерода несет частичный положительный заряд ( $\delta+$ ) и может быть легко атакован

нуклеофильными реагентами. Характерными реакциями альдегидов и кетонов являются реакции нуклеофильного присоединения.

Существенное влияние на величину  $\delta+$  оказывает природа радикалов, связанных с карбонильной группой. Электроноакцепторные группы усиливают электрофильность карбонильного атома и повышают реакционную способность оксосоединения, а электронодонорные, наоборот, её понижают. Алкильные радикалы проявляют +J- эффект, т.е. являются электронодонорами, поэтому алифатические альдегиды более активны в реакциях нуклеофильного присоединения ( $A_N$ ), чем алифатические кетоны. В ароматических альдегидах и

кетонах  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{Ar}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{C}-\text{Ar}' \\ || \\ \text{O} \end{array} \right)$  группа  $\text{C}=\text{O}$  находится в сопряжении с бензольным кольцом, проявляя (-J) и (-C) – эффекты. Она оттягивает на себя электронную плотность бензольного кольца, что приводит к понижению величины  $\delta+$  на атоме углерода  $\text{C}=\text{O}$  – группы. Этим объясняется более низкая реакционная способность ароматических оксосоединений по сравнению с алифатическими. Учитывая электронные эффекты заместителей и стерические затруднения при атаке реагентом, карбонильные соединения по уменьшению реакционной способности можно расположить в следующий ряд:



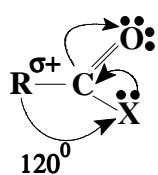


## II. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

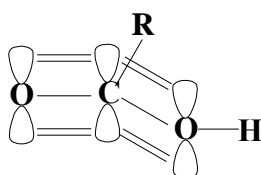
Характерным структурным элементом карбоновых кислот и их производных является функциональная группа  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ . Она состоит из двух групп:  $>\text{C}=\text{O}$  и  $\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{OH}$  (для карбоновых кислот),  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OCOR}$  (для их производных). Существует сильное взаимное влияние этих групп.

Атом углерода в группе  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$  находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, углы между  $\sigma$ -связями, образованными  $sp^2$ -орбиталями составляют  $120^\circ$ ,

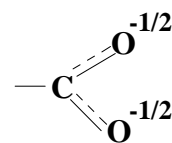
поэтому группа  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$  плоская (рис. 2,а).



а



б



в

Рис.2

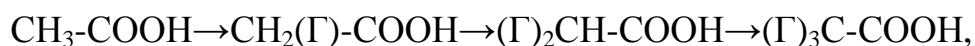
Несвязанные  $\phi_{\text{п}}$  электроны группы  $\text{X}$  не являются по-настоящему свободными, т.к. они участвуют в сопряжении с  $\pi$ -связью карбонильной группы и тем самым способствуют стабилизации группы  $-\text{COX}$ . Так,

сопряжение в карбоксильной группе ( $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ ) осуществляется за счет перекрывания  $p$ -орбитали атома кислорода  $\text{OH}$ -группы с  $p$ -орбиталью атома углерода карбонильной группы. В результате происходит делокализация (обобществление) неподеленной пары электронов атома кислорода  $\text{OH}$ -группы и электронов  $\pi$ -связи карбонильной группы, т.е.  $\pi$ -сопряжение (рис. 2,б).

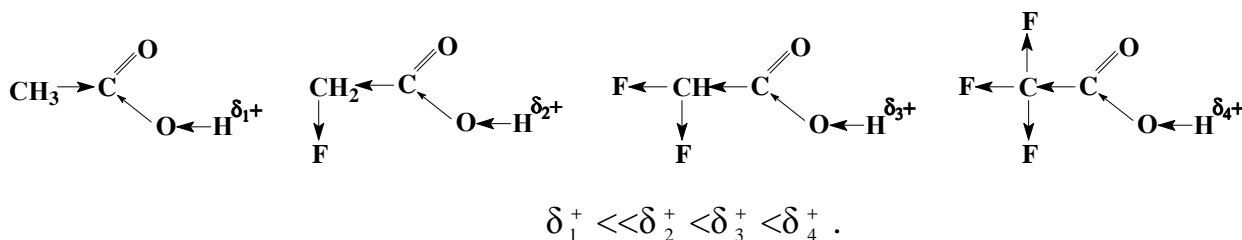
Вследствие этого связь O←H оказывается сильно поляризованной, что обуславливает появление в COOH-группе O-H-кислого центра, т.е. атом водорода приобретает способность легко отщепляться в виде протона. Степень сопряжения несвязанных электронов группы X с π-орбиталью связи C=O увеличивается в следующем порядке:  $\Gamma < OR < NR_2 < O$ . В случае карбоксилат-аниона ( $-COO^-$ ) избыток заряда распределяется равномерно между атомами кислорода (рис. 2, в). Оба атома кислорода одинаково связаны с атомом углерода. Это подтверждается рентгеноструктурными данными. Расстояния между атомами кислорода и атомом углерода одинаковы ( $l = 1,27 \text{ \AA}$ ), причем длины связей имеют промежуточное значение между длиной простой связи C-O ( $1,36 \text{ \AA}$ ) и двойной C=O ( $1,23 \text{ \AA}$ ).

Стабильность аниона ( $R-COO^-$ ), а следовательно, и кислотность карбоксилпроизводных углеводородов зависят от электронодонорных и электроноакцепторных свойств заместителя, связанного с карбоксильным атомом углерода.

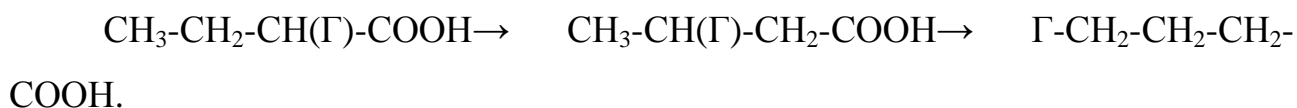
Так, возрастание кислотности в ряду:



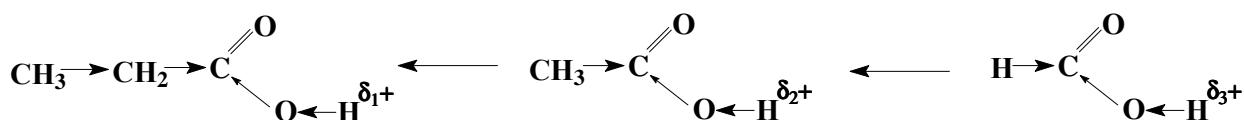
где  $\Gamma = F; Cl; Br; J$ , объясняется увеличением отрицательного индукционного эффекта (-I-эффект) вследствие накопления электроотрицательных атомов галогенов. Это приводит к смещению электронной плотности в сторону галогена, легкому отщеплению протона и образованию стабильного аниона кислоты ( $R-COO^-$ ) вследствие делокализации отрицательного заряда по молекуле.



По мере удаления атомов галогенов от группы  $-COOH$  -I-эффект быстро затухает, что приводит к ослаблению силы кислот в ряду:



Алкильные группы (-CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и т.д.) уменьшают силу кислот. Это является следствием сдвига электронов от алкильных групп в сторону карбоксильной группы (R→COO<sup>o</sup>). Проявляя +J-эффект, алкильные группы несколько дестабилизируют анион кислоты и уменьшают кислотность по мере увеличения +J-эффекта в ряду:



$$\delta_1^+ < \delta_2^+ \ll \delta_3^+.$$

Ароматические кислоты обладают более выраженными кислотными свойствами, чем алифатические с тем же числом углеродных атомов.

Сопряжение  $\pi$ -электронов карбонильной группы с  $\pi$ -электронами бензольного кольца, которое выступает в качестве акцептора электронов, приводит к увеличению положительного заряда на карбонильном атоме углерода, что приводит в свою очередь к смещению  $\pi$ -электронов от гидроксильного кислорода, поляризации связи O-H, легкому отщеплению протона и превращению группы COOH в стабильный анион кислоты.

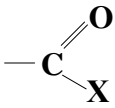
При введении в ароматическое ядро электроноакцепторных заместителей (-NO<sub>2</sub>; -SO<sub>2</sub>OH и др.) сила бензойной кислоты возрастает, так как полярность связи O-H возрастает.

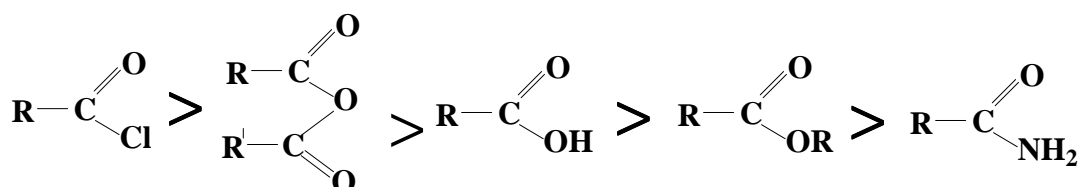
Электронодонорные заместители (-CH<sub>3</sub>; -NH<sub>2</sub> и др.) в бензольном кольце способствуют уменьшению силы бензойной кислоты.

Двухосновные карбоновые кислоты обладают более выраженными кислотными свойствами, чем одноосновные. (HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH – K<sub>gl</sub>=1,71·10<sup>-3</sup>; CH<sub>3</sub>-COOH – K<sub>gl</sub>=1,75·10<sup>-5</sup>). С увеличением углеводородного фрагмента – (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, где n>2 взаимное электроноакцепторное влияние карбоксильных групп друг на друга заметно ослабевает.

(HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH - K<sub>gl</sub>=0,24·10<sup>-3</sup>; HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH – K<sub>gl</sub>=1,71·10<sup>-3</sup>).

В СОХ-группе имеется электрофильный центр (рис.2,а), которым является атом углерода С=О-группы. В связи с этим карбонильный атом углерода может подвергаться атаке нуклеофильными реагентами, но за счёт +С-эффекта Х-группы дефицит электронной плотности на атоме углерода значительно меньше, чем у альдегидов и кетонов, поэтому группа С=О в карбоновых кислотах и их производных не обладает высокой склонностью к реакциям присоединения. Наиболее характерными реакциями этого класса соединений являются реакции нуклеофильного замещения у карбонильного

атома углерода -группы. Карбонильная активность карбоновых кислот и их производных определяется главным образом величиной +С и +J -эффектов группы Х. Заместители Х, проявляющие -J и -С-эффекты (-Cl; -Br; -F; -OCOR), повышают положительный заряд на атоме углерода С=О группы и, следовательно, облегчают атаку нуклеофильным реагентом. Заместители с +С и -J-эффектами (-ОН; -ОР; -NH<sub>2</sub>), наоборот, затрудняют её. Так, активность к нуклеофильным реагентам уменьшается в следующем ряду:



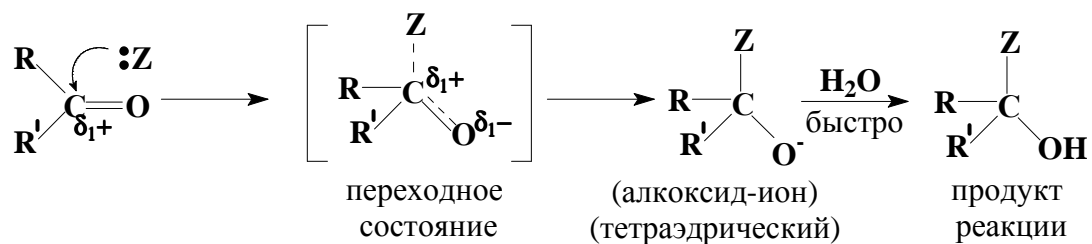
## Химические свойства карбонилпроизводных углеводородов

### I. Реакции нуклеофильного присоединения альдегидов и кетонов (A<sub>N</sub>)

Важнейшей стадией химических реакций карбонилпроизводных является образование связи электронодефицитным карбонильным углеродом, поэтому карбонильная группа склонна к взаимодействию с нуклеофильными реагентами.

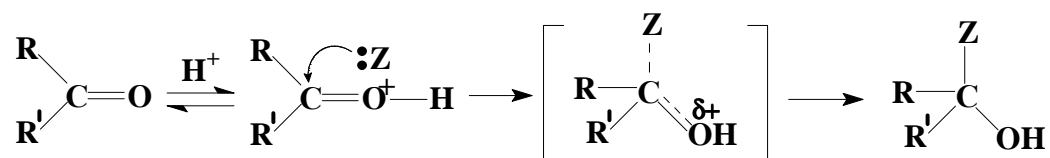
Альдегиды и кетоны вступают во взаимодействие с нуклеофильными реагентами по следующему механизму:

Механизм реакции нуклеофильного присоединения ( $A_N$ )



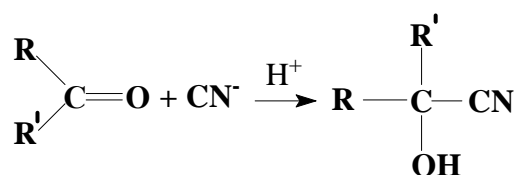
Нуклеофильная частица ( $\ddot{\text{Z}}$ ) атакует электрофильный центр молекулы оксосоединения (атом углерода карбонильной группы) и присоединяется к нему за счёт своей пары электронов. Одновременно происходит гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи  $\text{C}=\text{O}$ , и пара электронов, образовавшая эту связь, переходит к атому кислорода, создавая на нем отрицательный заряд. Эта стадия протекает медленно. Образовавшийся алкоксид-ион является сильным основанием. Поэтому он легко взаимодействует с любой, даже слабой кислотой (например, с молекулой воды) и отрывает протон с образованием продукта реакции.

Реакция нуклеофильного присоединения может катализироваться кислотами. В присутствии кислоты ион водорода связывается с карбонильным кислородом. Это предварительное протонирование снижает  $E_{\text{актив}}$  для нуклеофильной атаки, поскольку оно позволяет кислороду приобрести пару  $\pi$ -электронов, не получая при этом отрицательного заряда.



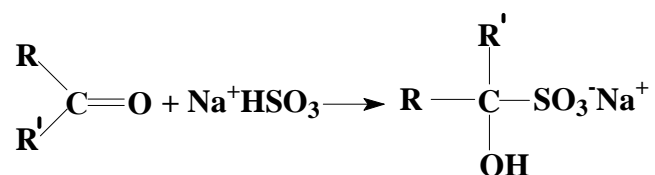
## Примеры реакций A<sub>N</sub>

### 1. Присоединение цианид-иона

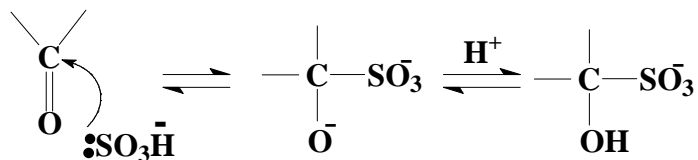


Реакцию проводят, прибавляя минеральную кислоту к смеси карбонильного соединения и водного раствора NaCN. Реакция имеет важное значение в органической химии. Во-первых, с помощью этой реакции можно удлинить углеводородную цепь исходного соединения на один атом углерода; во-вторых, продукты реакции – гидроксинитрилы – служат исходными соединениями для синтеза гидроксикарбоновых кислот.

### 2. Присоединение бисульфита натрия



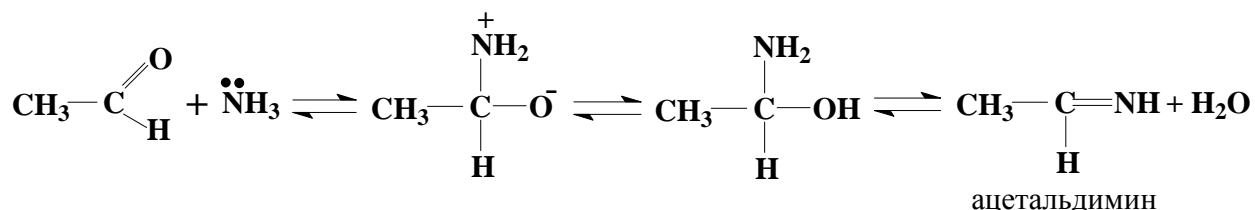
Присоединение происходит в результате нуклеофильной атаки бисульфит-иона по карбонильному углероду с последующим присоединением иона водорода по карбонильному кислороду.



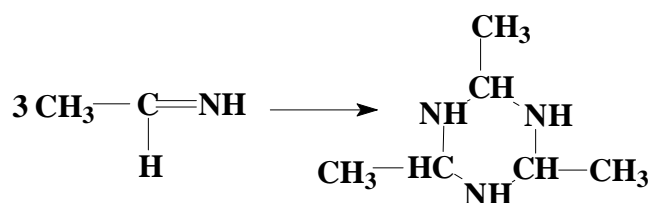
Альдегид или кетон смешивают с концентрированным раствором бисульфита натрия; аддукт выделяется в виде кристаллического осадка. Кетоны, содержащие объёмные группы, обычно не вступают в реакцию с NaHSO<sub>3</sub>, по-видимому, из-за пространственных затруднений. Аддукт с NaHSO<sub>3</sub> обычно получают для выделения карбонильного соединения из раствора.

### 3. Присоединение аммиака и производных аммиака

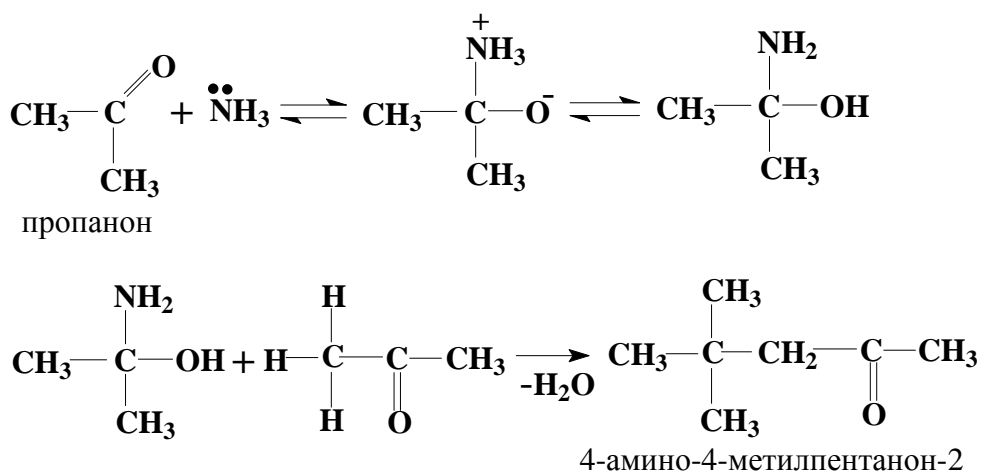
Взаимодействие с аммиаком позволяет различать альдегиды и кетоны. Альдегиды выделяют воду, образуя альдимины:



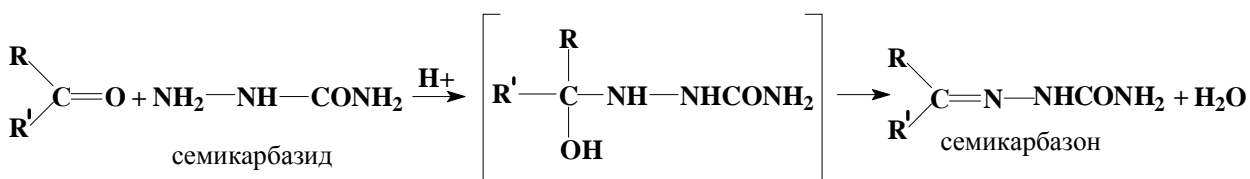
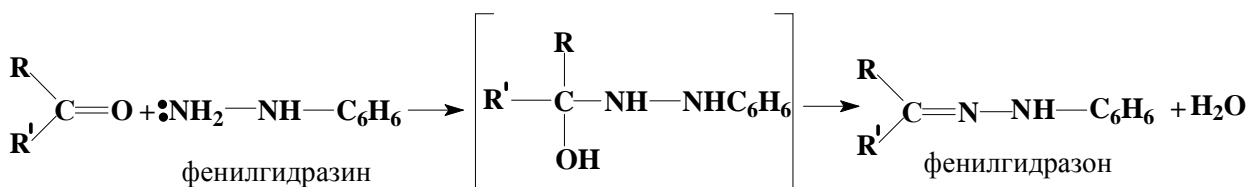
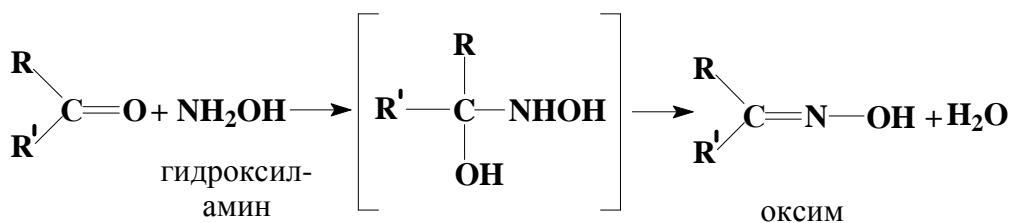
Последние легко полимеризуются (циклизуются) в альдегидаммиаки:



Циклизация происходит путем разрыва двойной C=N связи и соединения трех молекул имина в шестичленный цикл. Кетоны с аммиаком подобных соединений не образуют. Они реагируют очень медленно и более сложно, например:



Некоторые соединения, родственные аммиаку, присоединяются к карбонильной группе с образованием производных, которые можно использовать для характеристики альдегидов и кетонов. Ниже приведены примеры некоторых из этих реакций:



Условия, при которых присоединение будет протекать быстрее, следующие: раствор должен быть достаточно кислым, чтобы заметная часть карбонильного соединения находилась в протонированной форме, но не настолько кислым, чтобы концентрация свободного азотистого основания была слишком низкой. Более точно условия определяются основностью реагента и реакционной способностью карбонильного соединения.

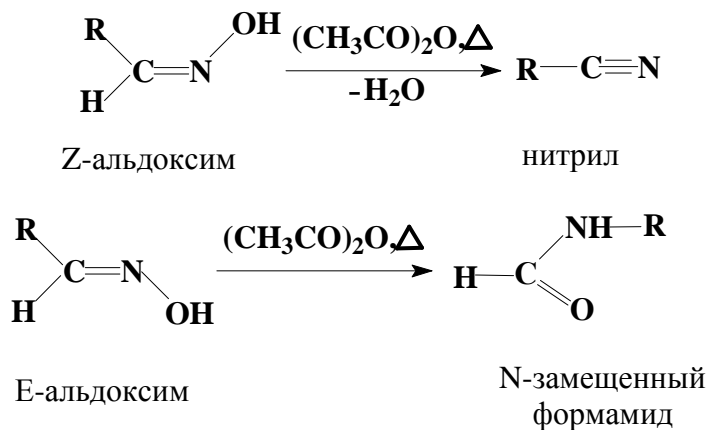
Образующиеся производные оксосоединений – оксимы, гидразоны, фенилгидразоны – обычно представляют собой устойчивые кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Они используются для идентификации исходных альдегидов и кетонов.

Важно отметить, что из всех азотистых производных альдегидов и кетонов наибольший интерес представляют оксимы, которые, реагируя с гидроксиламином ( $\text{NH}_2\text{-OH}$ ), образуют два вида пространственных изомеров оксимов, называемых E (син-) и Z(анти-) – изомерами.

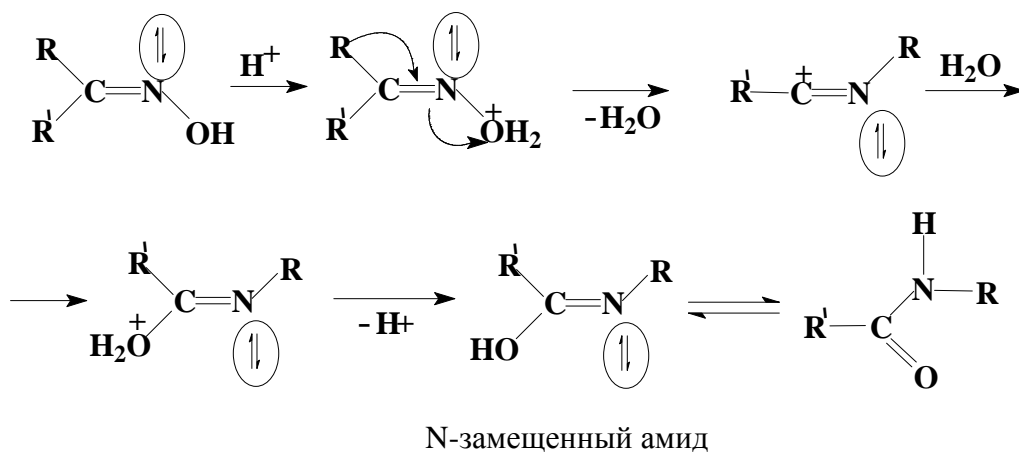




Z-альдоксимы дегидратируются до нитрилов. В противоположность этому E-изомеры вследствие стереоэлектронных эффектов не вступают в реакцию; в условиях дегидратации эти соединения претерпевают перегруппировку Бекмана до N-замещенных амидов:

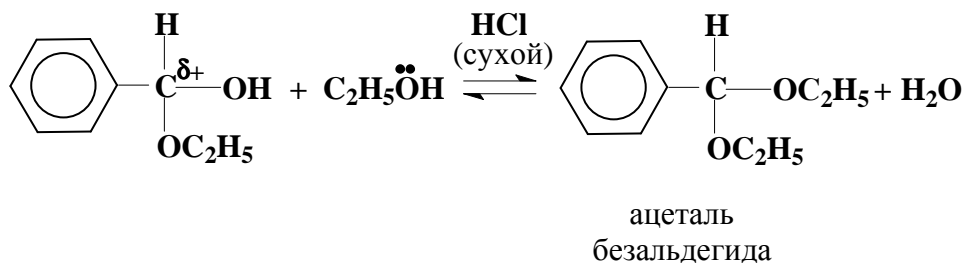
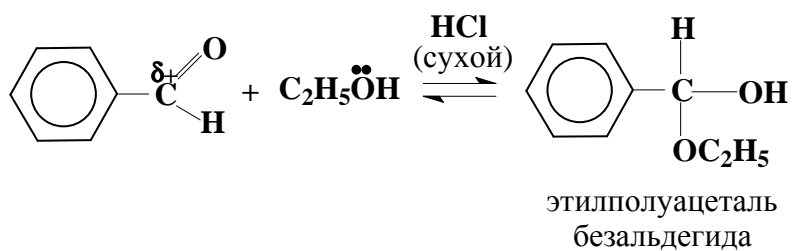


Аналогично альдоксима́м кетоксима́мы также претерпевают перегруппировку Бекмана в присутствии серной кислоты,  $\text{PCl}_3$ , полифосфорной кислоты с образованием N-замещенных амидов карбоновых кислот. При этом имеет место перегруппировка: гидроксильная группа меняется местами с остатком (R), находящимся к ней в транс-положении:

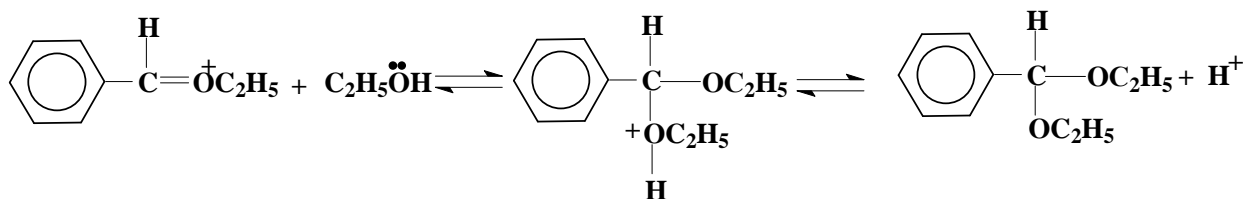
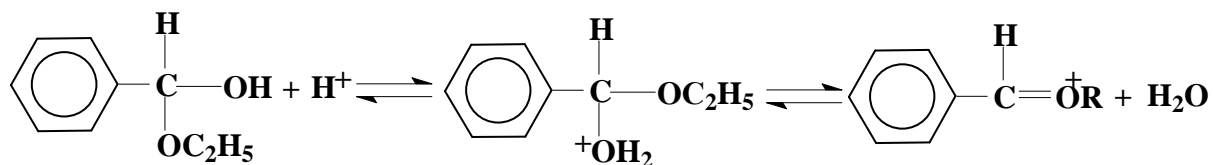


#### 4. Присоединение спиртов

Оксосоединения, преимущественно альдегиды, могут взаимодействовать с одной и двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали и ацетали.

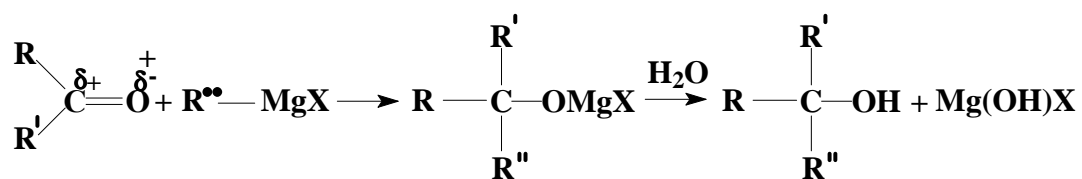


Полуацеталь, представляющий собой одновременно простой эфир и спирт, слишком неустойчив, чтобы его можно было выделить. В присутствии кислот полуацетали ведут себя подобно спиртам и реагируют снова с молекулой спирта, образуя ацеталь – простой эфир. Реакция протекает через стадию образования иона, который далее реагирует с молекулой спирта, давая протонированный ацеталь.



Обладая структурой простых эфиров, ацетали расщепляются кислотами, но устойчивы по отношению к основаниям. Реакцию получения ацеталей широко используют в органической химии для защиты альдегидной группы от нежелательных реакций (окисления).

## 5. Присоединение реактивов Гриньяра.

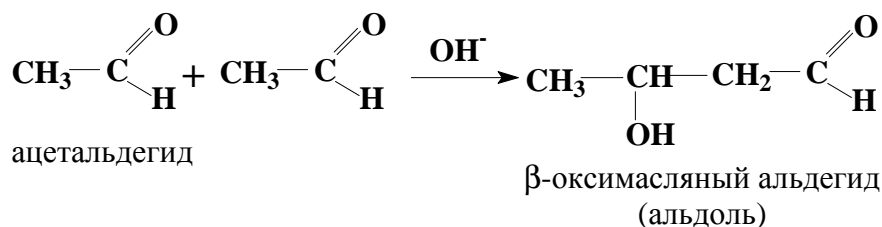


Связь углерод-магний в реактиве Гриньяра сильно полярна, причем углерод является отрицательным относительно электроположительного магния. Поэтому не удивительно, что в результате присоединения к карбоксильному соединению органический радикал образует смешанный алкоголь магния, который легко превращается в спирт при добавлении воды.

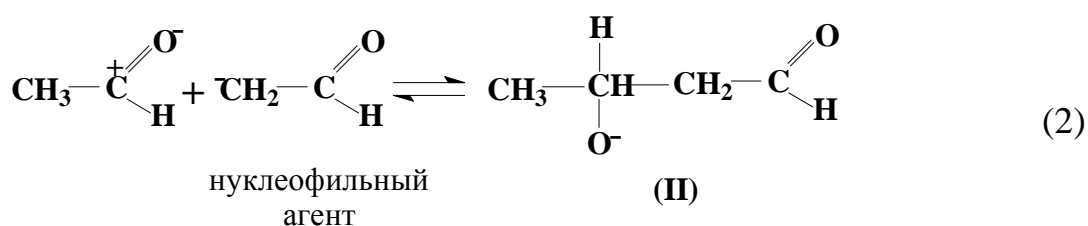
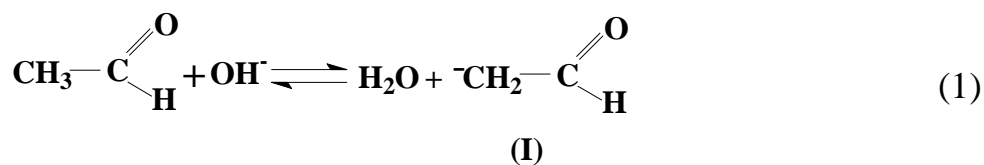
## II. Реакции конденсации альдегидов и кетонов

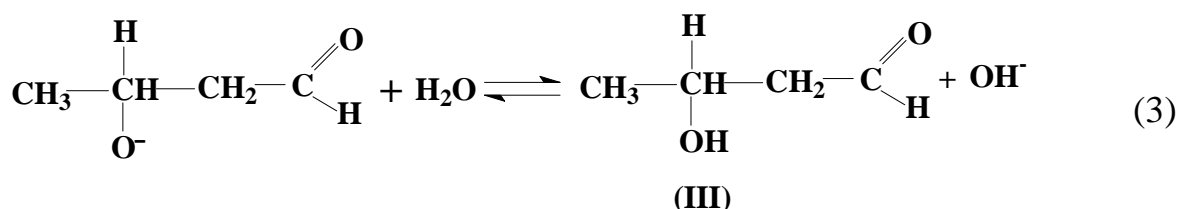
### 1. Альдольная конденсация

Под действием разбавленных растворов основания или кислоты две молекулы альдегида или кетона могут соединяться с образованием β-оксикарбонильного соединения.



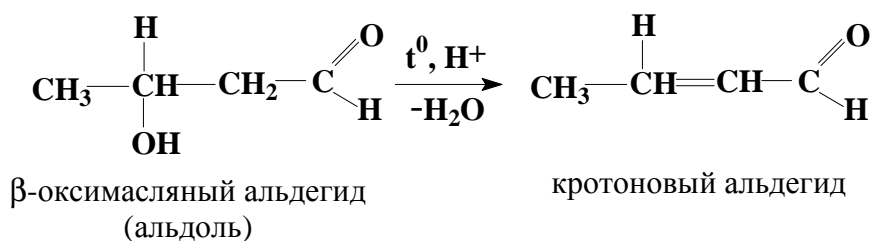
Механизм реакции, катализируемой основанием, включает следующие стадии:





Гидроксид-ион отрывает (стадия I) протон от  $\alpha$ -углеродного атома альдегида, и образуется карбанион I, который атакует (стадия 2) углерод карбонильной группы, давая ион II. Ион II (алкоголят) отрывает (стадия 3) протон от воды ; при этом образуется  $\beta$ -оксиальдегид (III) и регенерируется гидроксид-ион. Таким образом, роль гидроксид-иона заключается в том, что он вызывает образование карбаниона, который и является нуклеофильным реагентом. Карбонильная группа выполняет двойную роль в альдольной конденсации. Она не только является ненасыщенной группой, по которой происходит присоединение (стадия 2), но также усиливает кислотность  $\alpha$ -водородных атомов, что может образоваться карбанион (стадия 1).

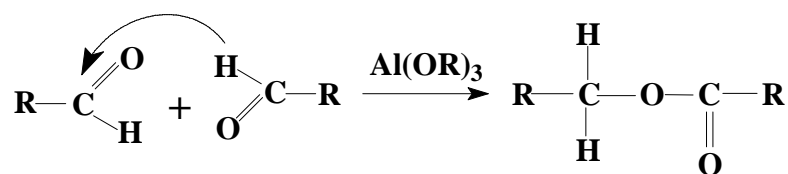
Альдол при нагревании отщепляет воду с образованием непредельного кротонового альдегида, причем элиминирование воды катализируется кислотой.



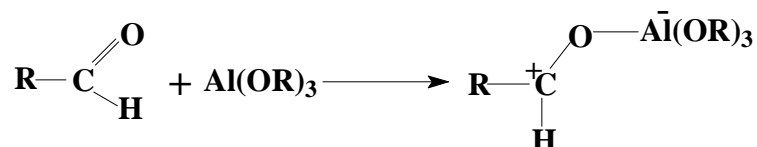
Переход от предельного альдегида к непредельному через альдол называется кротоновой конденсацией.

## 2. Сложноэфирная конденсация

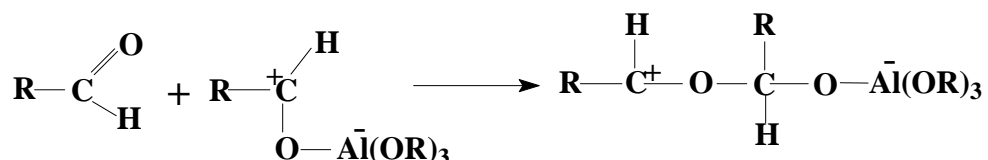
Под влиянием каталитического действия алкоголятов некоторых металлов ( $\text{Al}(\text{OR})_3$ ) альдегиды в неводной среде образуют сложные эфиры.



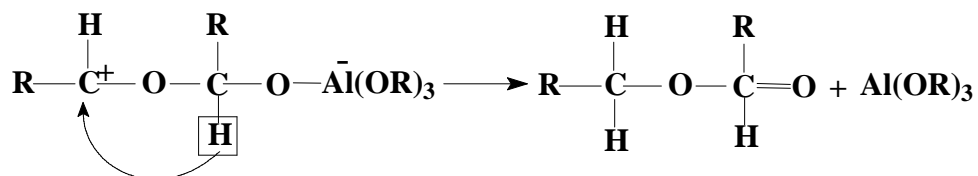
Предполагается следующий механизм этой реакции. Алкоголят алюминия присоединяется к альдегиду с разрывом двойной связи карбонильной группы:



Продукт присоединения реагирует с второй молекулой альдегида:



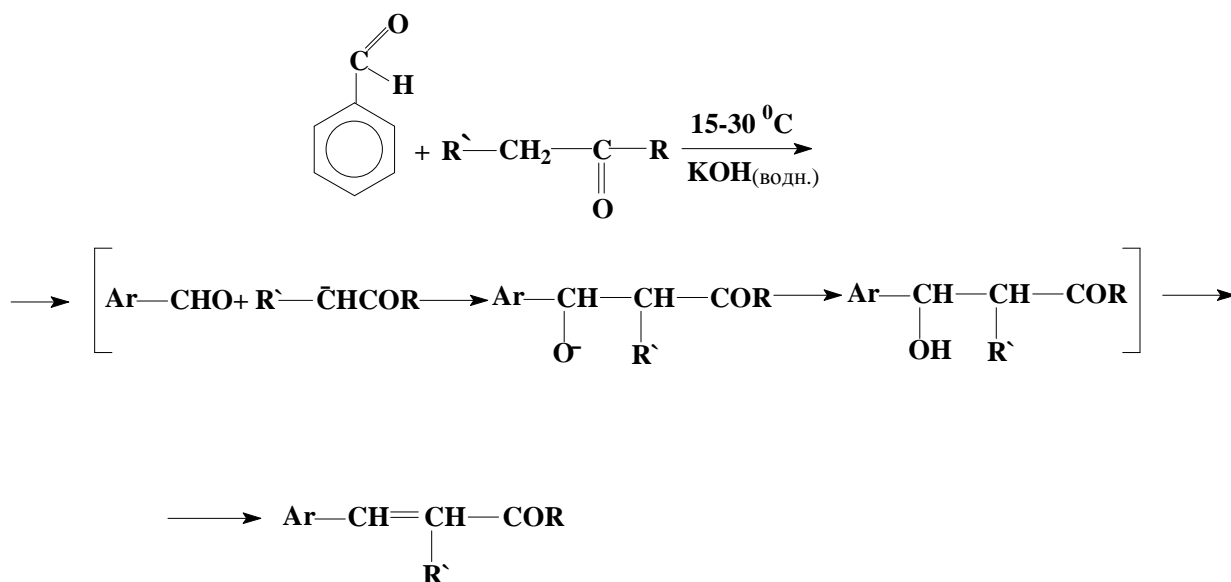
Затем карбокатионная часть молекулы притягивает к себе водород в виде гидрид-иона  $\text{H}^-$ , отщепляется алкоголят, и образуется сложный эфир:



Реакция сложноэфирной конденсации имеет большое промышленное значение для получения сложных эфиров, например, этилацетата.

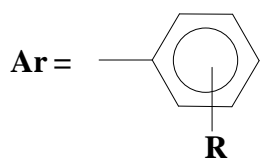
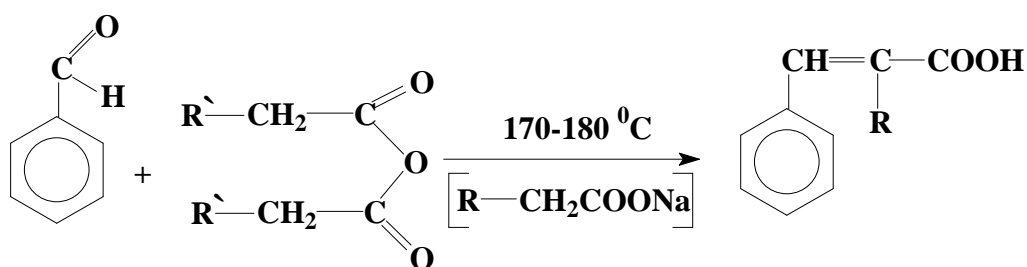
### 3. Конденсация Клайзена-Шмидта

Ароматические альдегиды взаимодействуют с алифатическими или жирноароматическими альдегидами и кетонами в присутствии водной щелочи с образованием  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов.



#### 4. Реакция Перкина

Ароматические альдегиды вступают в реакцию конденсации с ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований и образуют коричные кислоты.



где R = H; CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; NO<sub>2</sub>; CN; COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

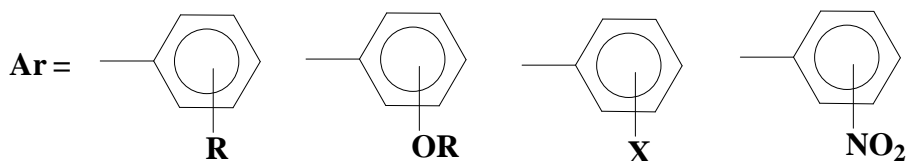
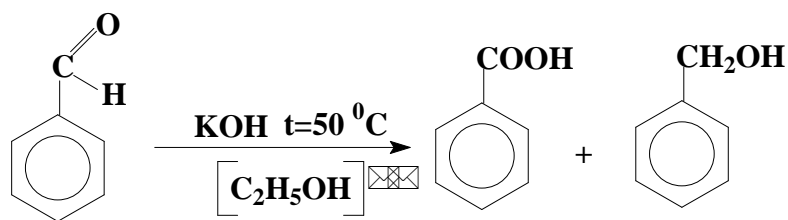
R' = H; CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

\*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; R'<sub>3</sub>N

Реакционная способность ангидридов определяется кислотностью метиленовой группы.

Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу ангидрида существенно облегчает реакцию. Алифатические альдегиды практически не вступают в реакцию Перкина.

**5. Реакция Канницаро (окислительно-восстановительное диспропорционирование двух молекул)**

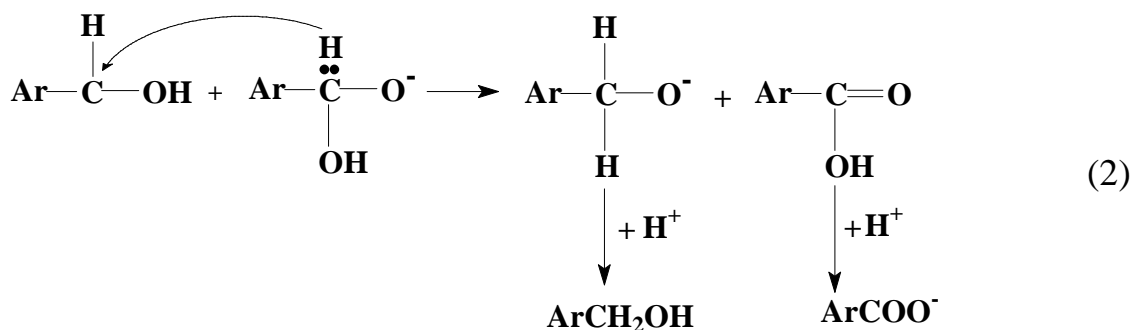
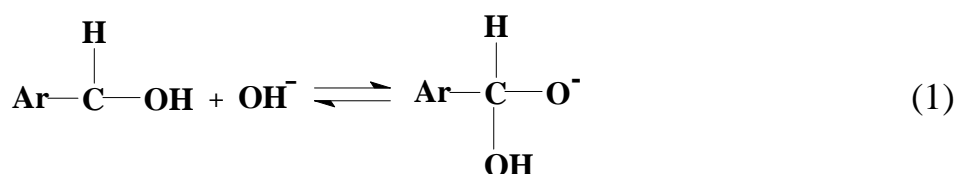


где R = CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.....

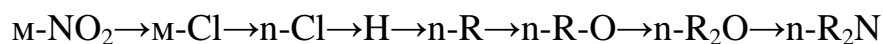
X = Cl; Br

\*NaOH; Ca(OH); \*\*H<sub>2</sub>O, водный диоксан.

Реакция состоит из двух последовательных стадий присоединения: (1) присоединение гидроксид-иона, дающее промежуточное состояние I и (2), присоединение гидрид-иона промежуточного соединения I ко второй молекуле альдегида. Наличие отрицательного заряда в промежуточном соединении I способствует отщеплению гидрид-иона.

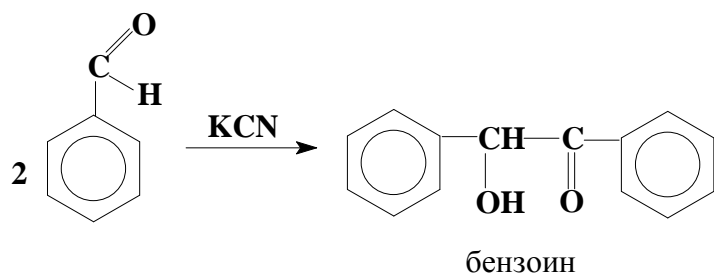


Скорость реакции зависит от природы заместителя в ароматическом кольце и убывает в ряду:

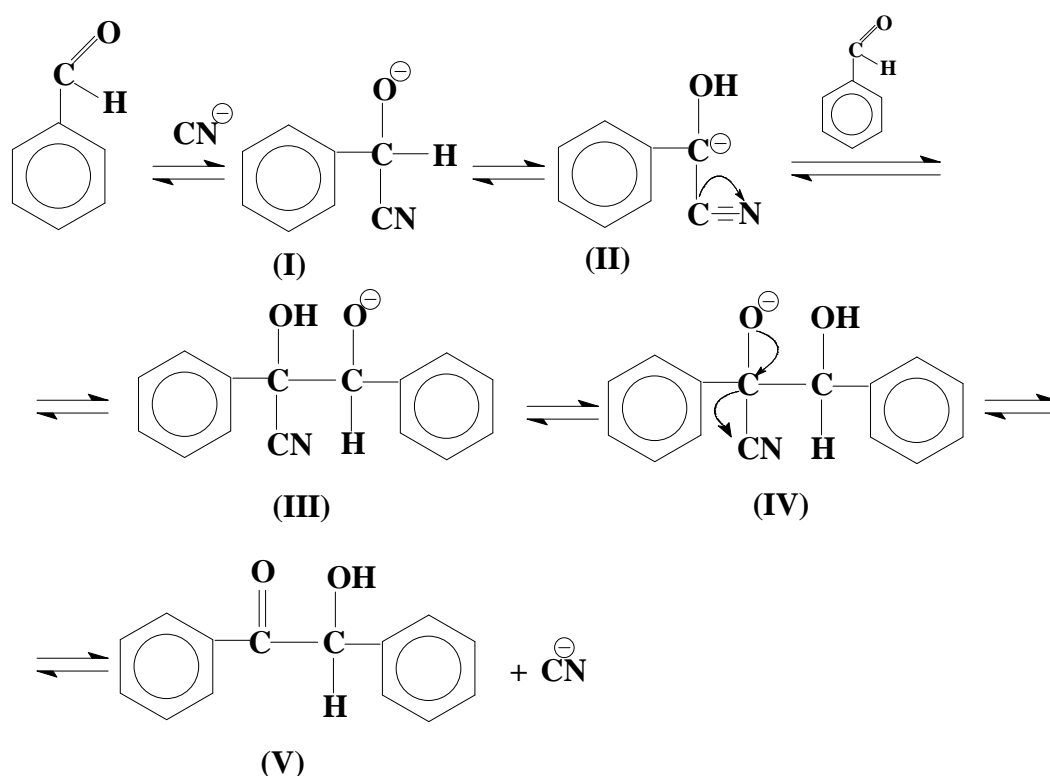


В реакцию вступают также гетоциклические и алифатические альдегиды, не содержащие  $\alpha$ -водородных атомов. Главными ограничениями протекания реакции в ароматическом ряду являются стерические препятствия.

## 6. Бензоиновая конденсация



Предполагается следующий механизм этой реакции:



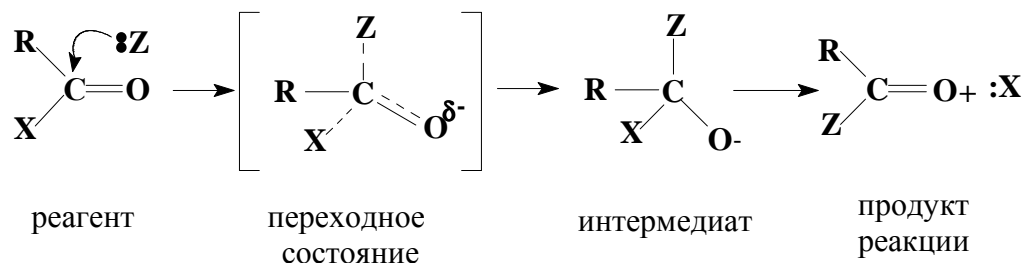
Цианид-ион является высокоспецифическим катализатором этой реакции, и его эффективность зависит в первую очередь от легкости, с какой он присоединяется к бензальдегиду на первой стадии и отщепляется от (IV) с образованием бензоила (V). Однако решающее значение имеет, по-видимому, электроноакцепторная способность, благоприятствующая



отщеплению водорода в виде протона от СН-связи в (I) с образованием карбкатиона (II), а не перенос этого водорода с электронной пары ко второй молекуле бензальдегида, как это имеет место в случае реакции Канницаро. Кинетические данные, получаемые для этой реакции, согласно которым  $V \sim k_1[\text{PhCHO}]^2[\text{CN}^-]$  ( $V$  – скорость), подтверждают высказанные предположения о том, что стадией, лимитирующей скорость реакции, считается взаимодействие между карбанионом (II) и второй молекулой альдегида, приводящее к (III).

### III. Реакции нуклеофильного замещения карбоновых кислот и их функциональных производных ( $S_N$ )

Ацильные соединения (карбоновые кислоты и функциональные производные) обычно претерпевают реакции нуклеофильного замещения, в которых группы OH, Cl, OOCR, NH<sub>2</sub> или OR` замещаются на другие основные группы по следующему механизму:



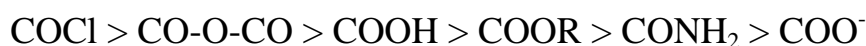
Нуклеофильное замещение в ацильной группе происходит в две стадии с промежуточным образованием тетраэдрического интермедиата, который элиминирует группу :X, что приводит к тригональному соединению, и результатом реакции является замещение. Таким образом, нуклеофильное замещение протекает по механизму присоединения – отщепления. Обычно общая скорость определяется скоростью обеих стадий. На скорость первой стадии (образование тетраэдрического интермедиата) благоприятное

воздействие производит эффект оттягивания электронов заместителем R по связи  $\text{R} \leftarrow \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ . Это способствует стабилизации переходного состояния за счёт процесса делокализации электронов по молекуле.

Наличие объемных групп, связанных с карбонильным атомом углерода и создающих пространственные препятствия, производит обратный эффект, т.е. уменьшает скорость первой стадии.

Легкость протекания второй стадии зависит от основности уходящей группы :X.

Реакционная способность различных групп COX снижается более или менее постоянно в ряду:



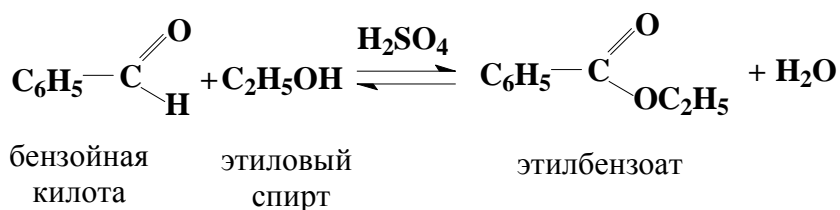
Многие реакции нуклеофильного замещения карбоновых кислот и их функциональных производных протекают в присутствии кислотных или основных катализаторов, но в целом эти реакции проходят через стадии присоединения и отщепления.

## Примеры реакций нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>)

### 1. Образование сложных эфиров

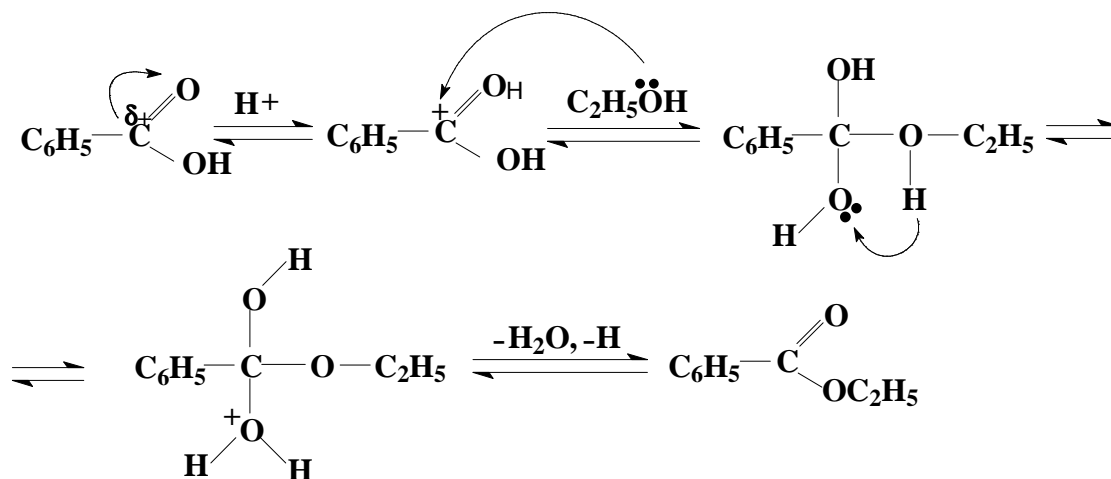
При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот образуются сложные эфиры (реакция этерификации).

Примером реакции этерификации может служить получение этилового эфира бензойной кислоты (этилбензоата).



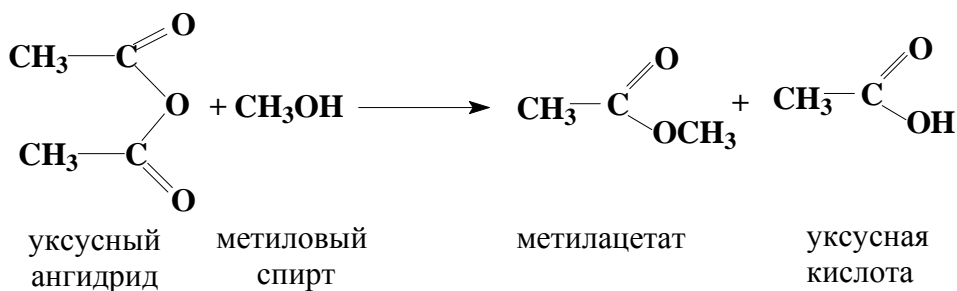
Каталитическое действие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты, а именно, бензойная кислота протонируется по

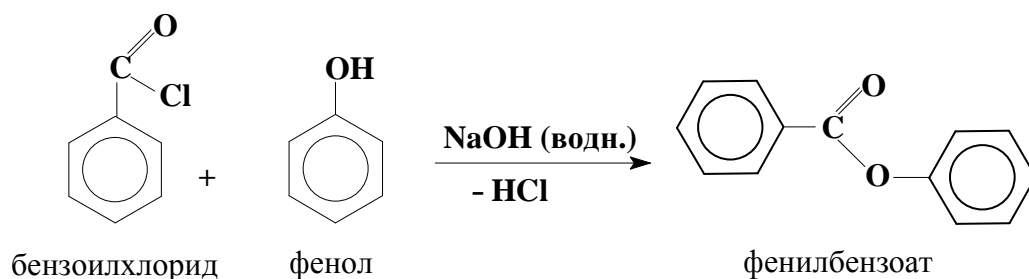
атому кислорода карбонильной группы. Протонирование приводит к превращению частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы в полный, к увеличению его электрофильности. Молекула спирта за счёт своей неподеленной пары электронов присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон от остатка спирта присоединяется к гидроксильной группе. После этого отщепляется молекула воды с одновременным выбросом протона.



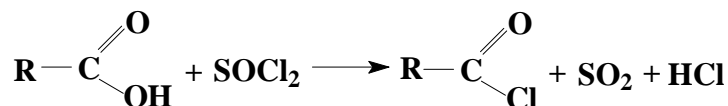
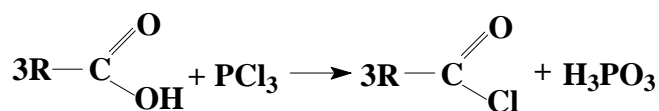
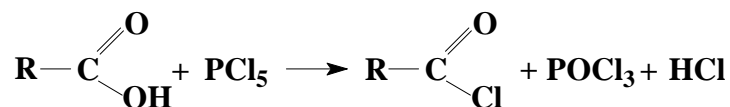
Реакция этерификации – обратимый процесс. Прямая реакция – образование сложного эфира, обратная – его кислотный гидролиз. Для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять из реакционной смеси воду.

Другими способами получения сложных эфиров может служить взаимодействие хлорангидридов, ангидридов карбоновых кислот со спиртами или фенолами.





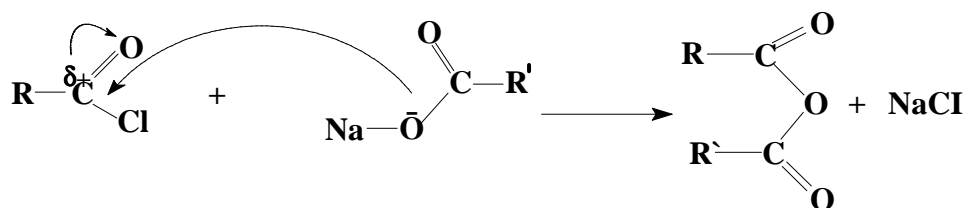
## 2. Образование галогенангидридов



Реакционноспособные хлорангидриды кислот образуются путем замещения OH-группы карбоновой кислоты на хлор. Для этой цели обычно используются тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ), треххлористый фосфор ( $\text{PCl}_3$ ) или пятихлористый фосфор ( $\text{PCl}_5$ ). Использование тионилхлорида удобно с экспериментальной точки зрения, так как в качестве побочных продуктов образуются газообразные хлороводород и оксид серы (IV).

## 3. Образование ангидридов кислот

Универсальным методом получения ангидридов является взаимодействие галогенангидридов с безводными солями карбоновых кислот. В этой реакции в роли нуклеофила выступает карбоксилат-ион.

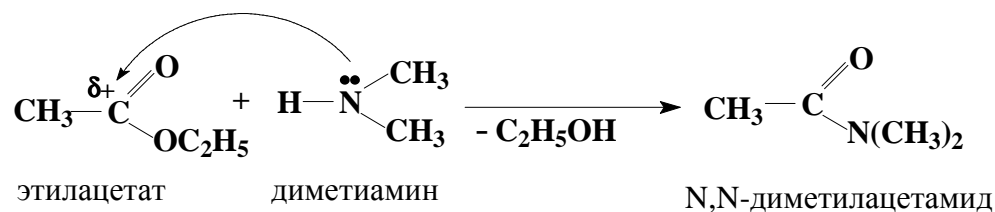
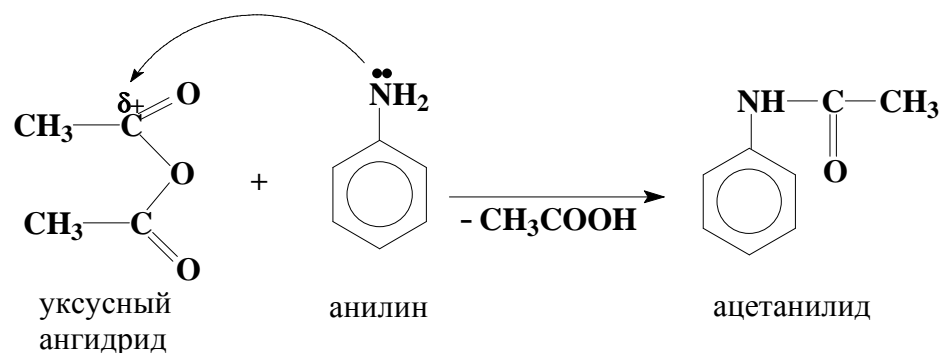
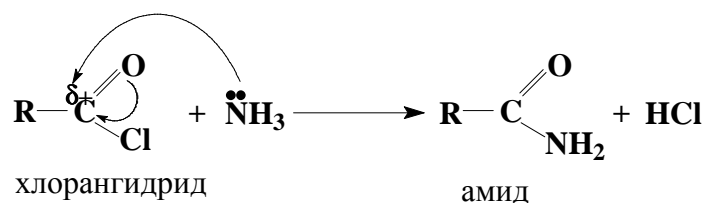


#### 4. Образование амидов

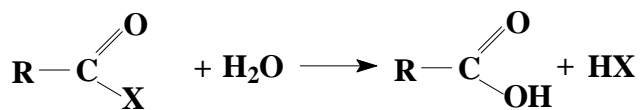
При взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком образуются амиды. В реакции промежуточным продуктом являются аммониевые соли карбоновых кислот, которые при нагревании теряют воду и превращаются в амиды.



В лаборатории чаще получают амиды при взаимодействии аммиака и аминов с хлорангидридами, ангидридами кислот и сложными эфирами.

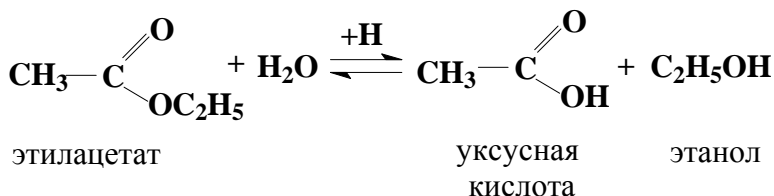


## 5. Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот

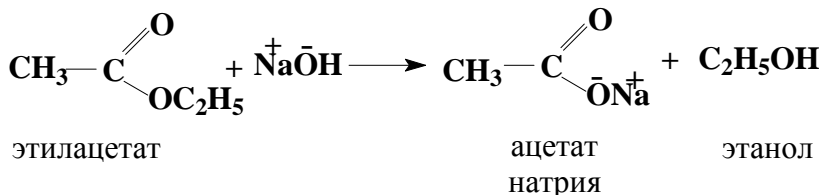


(X = -Г, -OCOR, -NH<sub>2</sub>)

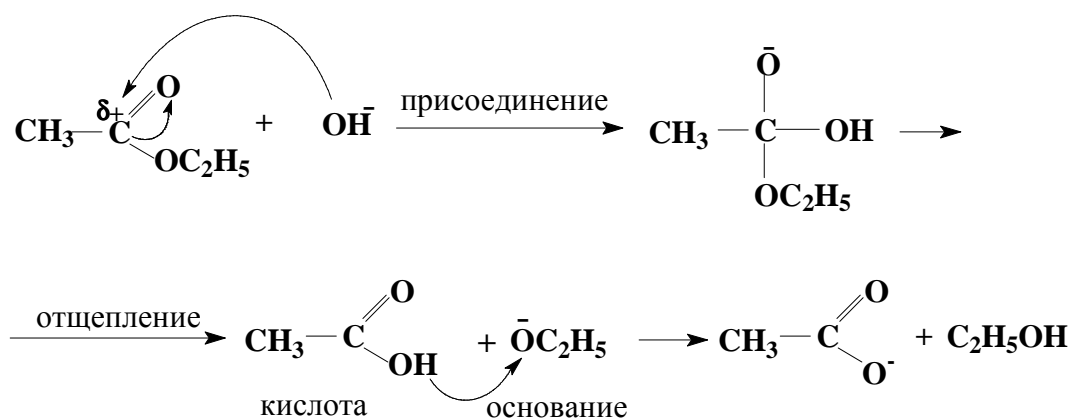
При взаимодействии хлорангидридов с водой катализатор не требуется, но он необходим для других классов карбонильных соединений. Это относится, в частности, к сложным эфирам, которые способны гидролизываться в кислой и щелочной среде. Кислотный гидролиз сложных эфиров – реакция, обратная реакции этерификации. Нуклеофилом служит молекула воды, а уходящей группой – спирт ( механизм см. выше).



При гидролизе сложных эфиров в присутствии щелочи карбоновая кислота образуется в виде соли, из которой её можно выделить добавлением минеральной кислоты. Основание вызывает гидролиз сложного эфира за счёт атаки сильно нуклеофильного реагента OH<sup>-</sup>. Эта реакция практически необратима, поскольку карбоксилат-ион, стабилизированный делокализацией заряда, мало склонен к реакции со спиртом.



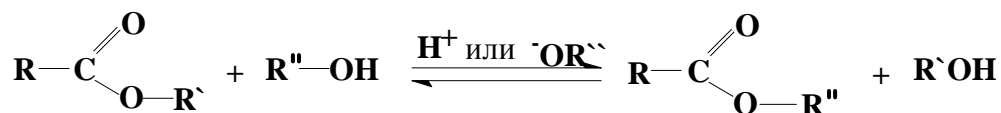
Гидроксид-ион присоединяется к атому углерода карбоксильной группы молекулы сложного эфира. Образовавшийся промежуточный анион стабилизируется путем выброса алкоксид-иона и превращается в молекулу карбоновой кислоты. Затем происходит обменная реакция между карбоновой кислотой и алкоксид-ионом ( сильное основание).



Щелочной гидролиз эфиров называют также «омылением». Этот термин связан с тем, что соли высших алифатических кислот, образующиеся при щелочном гидролизе жиров, называются мылами. Щелочной и кислотный гидролиз сложных эфиров используется в промышленной переработке жиров.

## 6. Реакция переэтерификации

Переэтерификация катализируется кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или сухой  $\text{HCl}$ ) или основанием (обычно алкоголят-ион).



Механизм этой реакции точно такой же, как механизм, рассмотренный выше. Переэтерификация представляет собой равновесную реакцию. Для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо использовать большой избыток того спирта, эфир которого хотят получить, или удалять один из продуктов реакции из реакционной смеси.

## IV. Реакции по углеводородному радикалу

Реакционная способность простых карбоновых соединений и модифицированных карбоновых соединений не ограничивается только

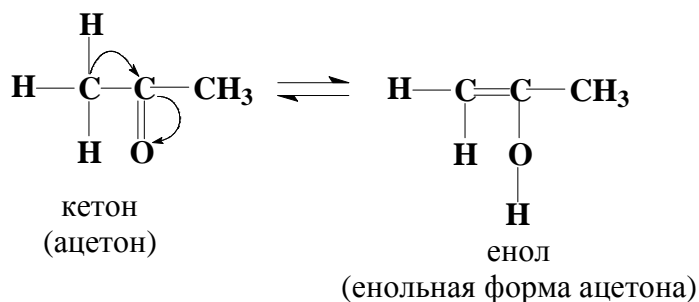
реакциями по (CO) или (COX) группам. Целый ряд превращений для этих соединений протекает по углеводородному радикалу (остатку), обусловленных акцепторными свойствами (CO) и (COX) групп.

## 1. $\alpha$ – Галогенирование карбонилсодержащих углеводородов

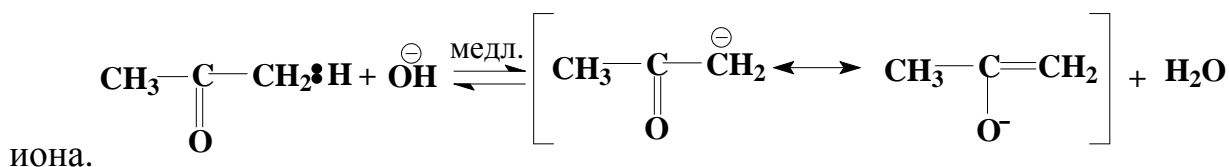
Галогенирование насыщенных альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных происходит путем замещения атома водорода в  $\alpha$  – положении к CO или COX группам. Причем экспериментальные данные свидетельствуют о том, что это замещение протекает с промежуточным образованием енола.

Реакция енолизации свойственна оксосоединениям, поскольку карбонильная группа, проявляя акцепторные свойства, увеличивает кислотность атомов кислорода, стоящих у  $\alpha$  – углеродного атома. При этом увеличивается как кинетическая кислотность (увеличение полярности связи C–H благодаря –I- эффекту CO-группы), так и термодинамическая кислотность (мезомерная стабилизация образующегося карбаниона).

В качестве примера приведена кето-енольная таутомерия ацетона.



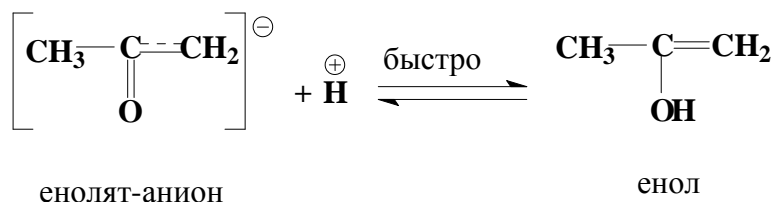
Процесс катализируют как кислоты, так и основания. Галогенирование альдегидов и кетонов при основном катализе заключается в отрыве протона от  $\alpha$ -положения, что приводит к образованию енолят-



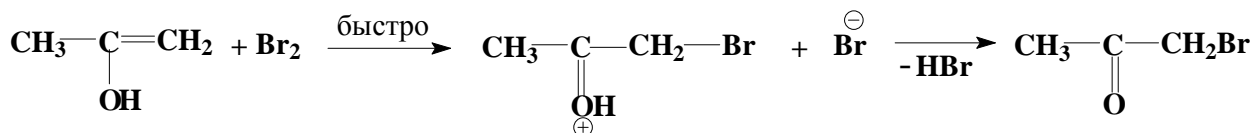
Подвижный протон, связанный с углеродом, удаляется медленно, и скорость установления равновесия между кетоном и его енолят-ионом мала.



Это означает, если удаление протона от углерода происходит медленно, то и обратная реакция может быть медленной. В результате енолят-анион имеет достаточно времени, чтобы присоединить протон по кислороду и дать, таким образом, енол (этот процесс происходит ~ в  $10^{10}$  раз быстрее, чем превращение в кетон).

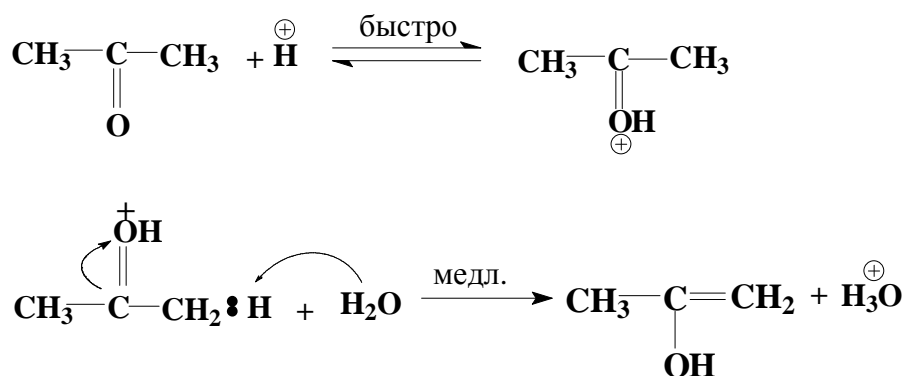


Как енол, так и енолят-анион могут быстро взаимодействовать с галогеном, образуя  $\alpha$ -галогенкетон:



Наиболее медленная стадия всей последовательности превращений – образование енолят-аниона, и поэтому суммарная скорость реакции не зависит от концентрации галогена.

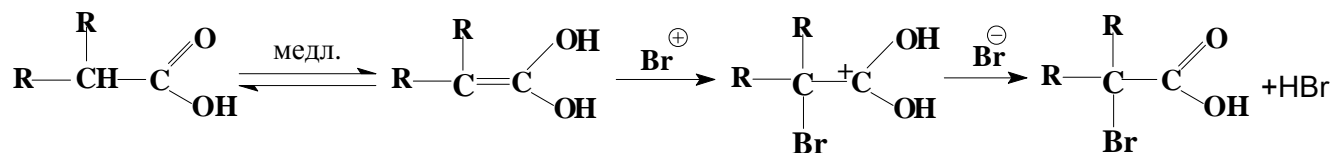
При катализе процесса галогенирования кислотой сначала протон присоединяется к карбонилпроизводному, образуя оксониевую соль, а затем при действии воды или других акцепторов протонов  $\alpha$ -протон удаляется.



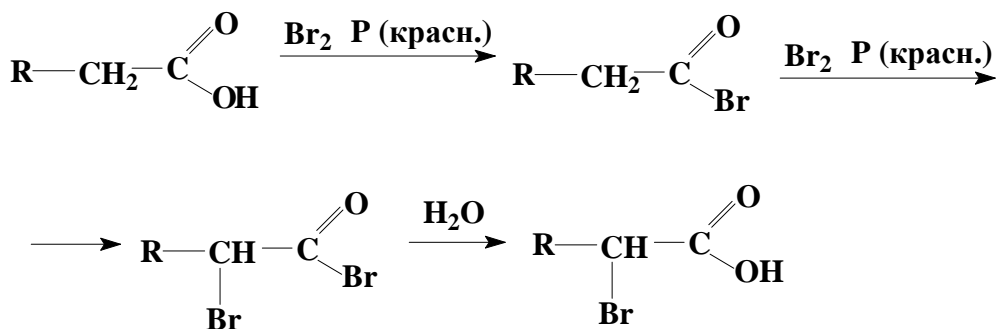
Этот процесс отличается от енолизации, катализируемой основанием, тем, что образуется непосредственно, а не через стадию енолят-аниона. Присоединение протона к кислороду карбонила резко увеличивает легкость отрыва протона  $\alpha$ -углеродного атома вследствие большой

электроакцепторности положительно заряженного кислорода. Скорость енолизации (галогенирования) определяется скоростью последней стадии.

$\alpha$ -Водородные атомы в кислоте и её производных, так же как и в простых карбонильных соединениях, легче замещаются на галоген (хлор или бром), чем атом водорода, более удаленный от карбонильной группы.

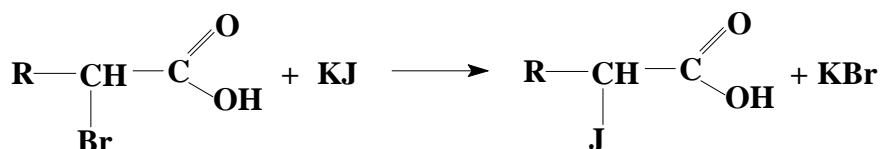


При галогенировании карбоновых кислот по методу Зелинского кислоту обрабатывают галогеном в присутствии красного фосфора. При этом, например при бромировании, образуется бромангидрид кислоты, который далее бромится до  $\alpha$ -бромкислоты.



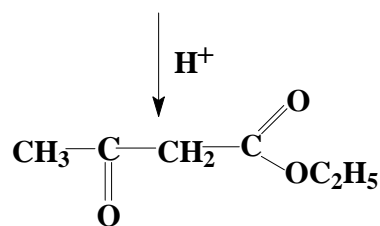
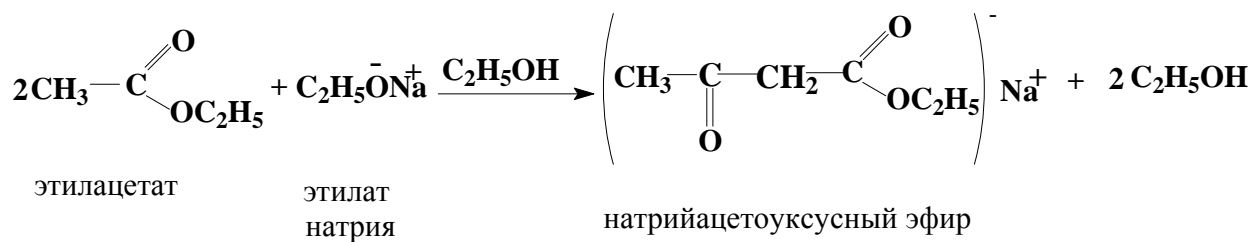
Этот метод особенно эффективен, так как галогенангидриды кислот более склонны к енолизации, чем свободные кислоты.

$\alpha$ -Иодкислоты нельзя получить прямым иодированием; их синтезируют из бромзамещенных путем реакции обмена:



## 2. Получение $\beta$ -кетозэфиров сложноэфирной конденсацией (конденсация Кляйзена)

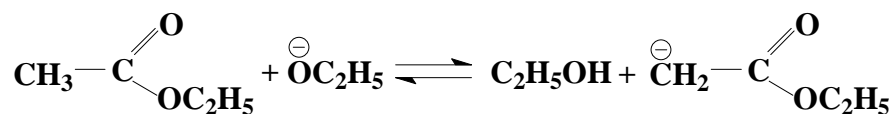
Конденсация осуществляется между двумя молекулами сложного эфира в присутствии алкоголят-иона, чаще всего этилат-иона. В качестве примера приведена реакция образования ацетоуксусного эфира из этилацетата:



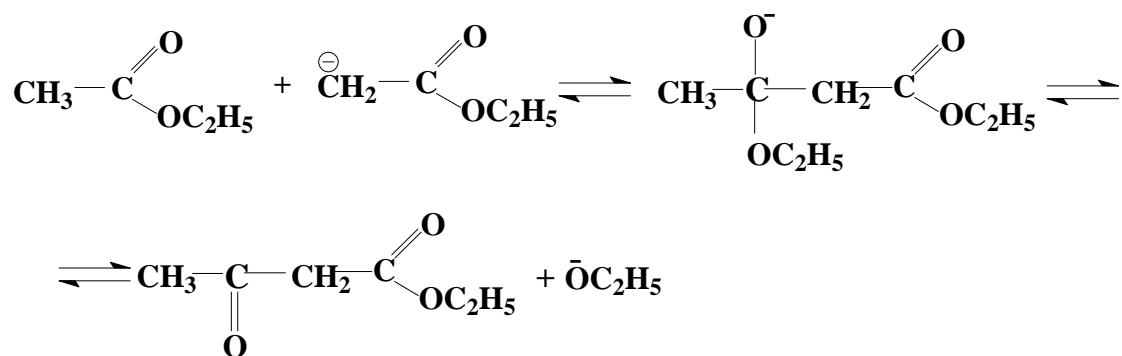
ацетоуксусный эфир

Механизм сложноэфирной конденсации:

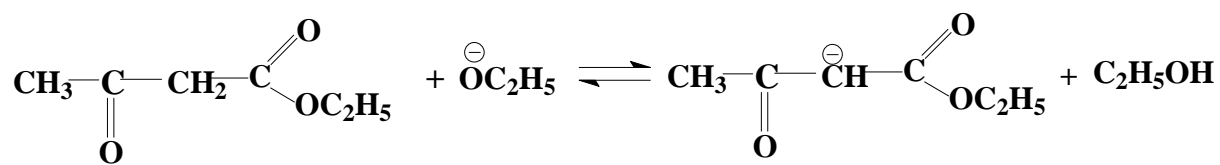
1)



2)



3)



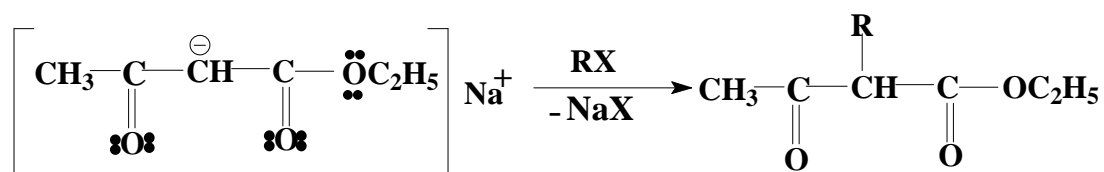
более сильная кислота

более слабая кислота

Этилат-ион отрывает ион водорода (стадия 1) от  $\alpha$ -углеродного атома этилацетата с образованием карбаниона 1. Сильно нуклеофильный карбанион (1) атакует (стадия 2) углерод карбонильной группы второй молекулы этилацетата с вытеснением этилат-иона и образованием кетоэфира. Ацетоуксусный эфир представляет собой более сильную кислоту, чем этиловый спирт, и поэтому реагирует (стадия 3) с этилат-ионом, образуя этиловый спирт и анион натрийацетоуксусного эфира. Кислотные свойства ацетоуксусного эфира нашли широкое применение в синтезах кетонов и карбоновых кислот.

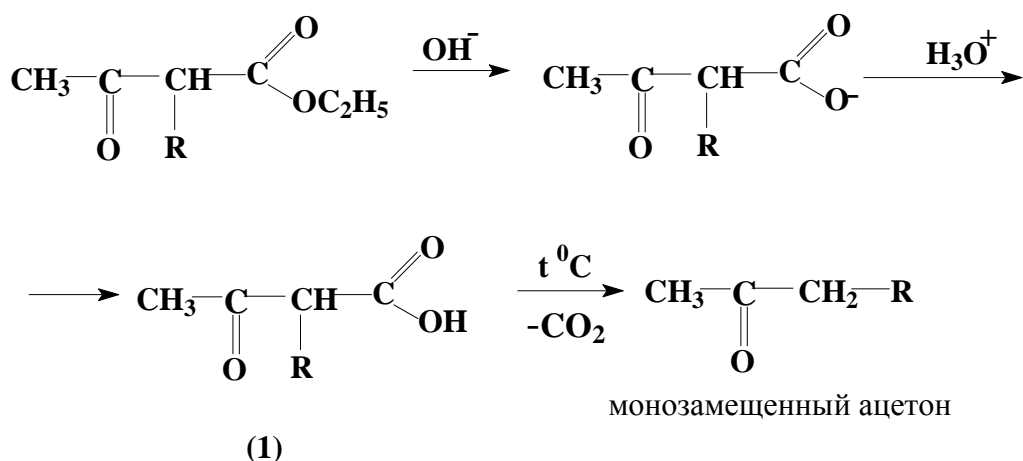
### 3. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира

При взаимодействии натрийацетоуксусного эфира с первичными или вторичными галогеналканами протекает C-алкилирование по механизму  $S_{N2}$  с образованием алкилацетоуксусных эфиров:



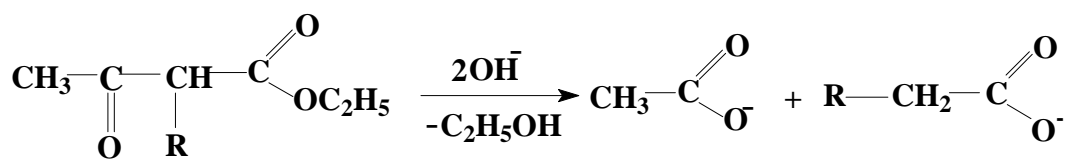
При повторении подобной последовательности операций можно получить диалкилацетоуксусные эфиры.

При кетоном расщеплении разбавленными растворами щелочей, разбавленной серной кислотой или же 85%-ной фосфорной кислотой из алкил- и диалкилацетоуксусных эфиров в качестве основных продуктов реакции получают кетоны:



В приведенных превращениях первоначально образующаяся β-кислота (1) подвергается декарбоксилированию.

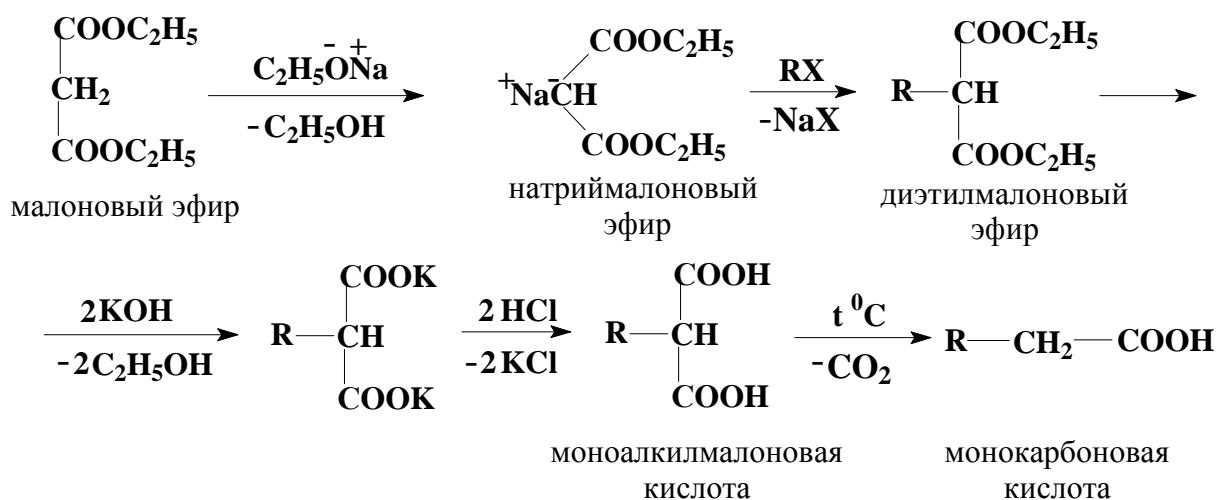
При кислотном расщеплении (т.е. расщеплении на две кислоты) концентрированными растворами щелочей в качестве основного продукта получают монокарбоновые кислоты:



#### 4. Синтезы на основе малонового эфира

В результате –J-эффекта этоксикарбонильных групп малоновый эфир обладает С-Н-кислотностью. При действии этилата натрия в абсолютном спирте он образует соль – натриймалоновый эфир, при реакции которого с галогеналканами образуются алкилмалоновые эфиры.

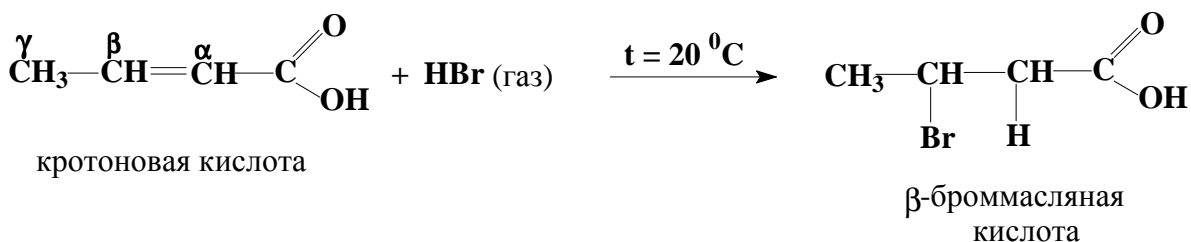
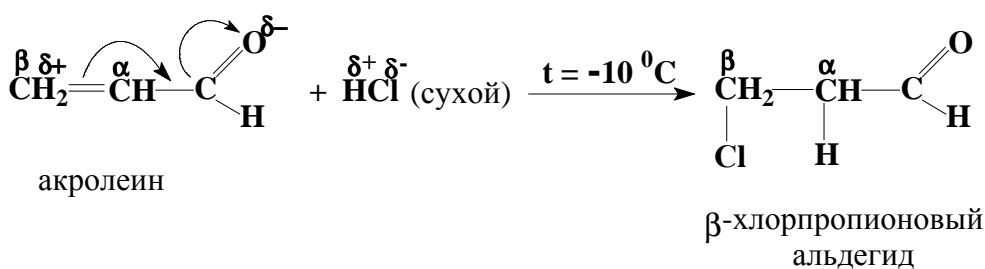
Декарбоксилирование образующихся при гидролизе алкилмалоновых кислот приводит к монокарбоновым кислотам:



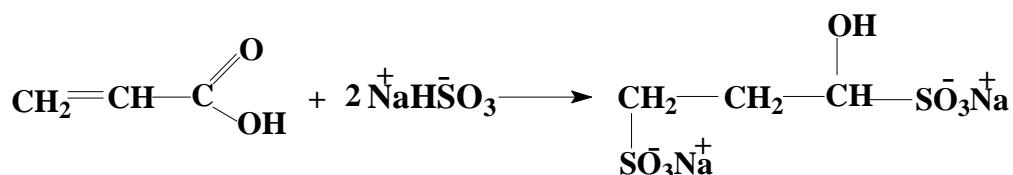
При варьировании алкилирующих реагентов возможно получение дикарбоновых кислот.

## 5. Реакции $\alpha$ , $\beta$ – непредельных карбонильных соединений

Сопряжение карбонильной группы с двойной связью в углеводородном радикале в  $\alpha$ ,  $\beta$  – ненасыщенных альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах приводит к появлению частичного положительного заряда на  $\beta$ -атоме углерода. Этот атом углерода становится местом нуклеофильной атаки. Поэтому результатом является нуклеофильное присоединение по двойной углерод-углеродной связи, которое протекает против правила Марковникова.



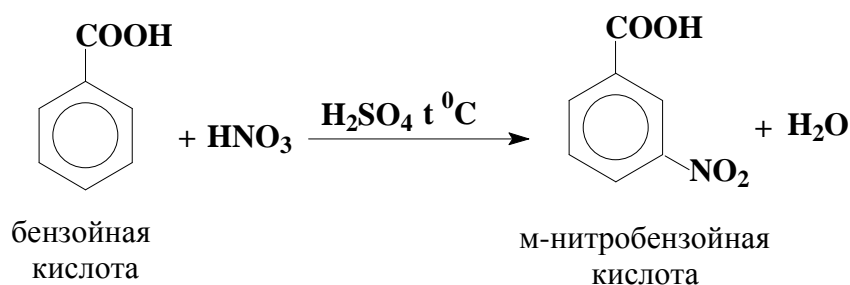
Бисульфит натрия присоединяется к ненасыщенным карбонильным соединениям не только по С-О-группе, но и по этиленовой связи:



Необходимо отметить, что реакционная способность карбонильного атома углерода в этих соединениях будет понижена или подавлена вообще.

## 6. Реакции электрофильного замещения в ароматических карбонилсодержащих соединениях

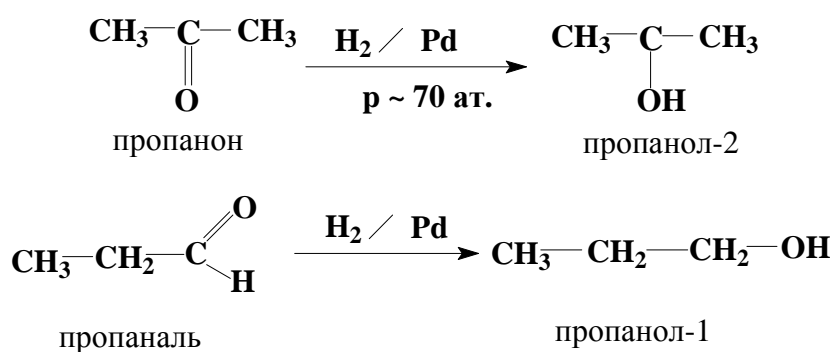
CO- и COOX-группы вследствие  $-\text{J}$  и  $-\text{C}$   $-\text{эффектов}$  оказывают дезактивирующее и мета-ориентирующее влияние на связанное с ними бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения. Так, нитрование бензойной кислоты дает мета-нитробензойную кислоту:



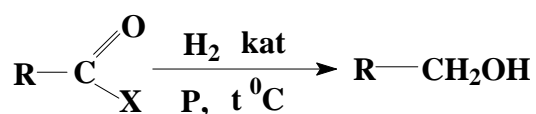
## V. Реакции восстановления карбонилпроизводных углеводов

Карбонилпроизводные углеводов могут быть восстановлены до соответствующих спиртов или углеводов. Причем восстановление можно провести каталитическим гидрированием молекулярным водородом или с применением химических восстановителей.

При восстановлении альдегидов и кетонов молекулярным водородом над никелевым или палладиевым катализатором образуются первичные и вторичные спирты соответственно. Реакцию осуществляют пропусканием паров альдегидов или кетонов в смеси с водородом над катализатором:



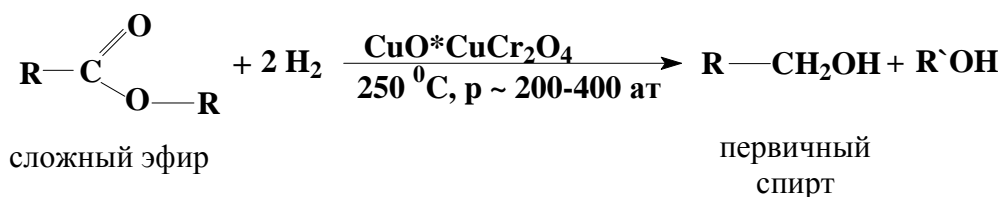
Карбоновые кислоты и их производные (хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры) с большим трудом поддаются каталитическому гидрированию (гидрогенолизу):



(X = Cl, OR, RCO<sub>2</sub>)

Восстановление этих соединений до спиртов, как правило, происходит при высоком давлении, повышенной температуре и специальных катализаторах.

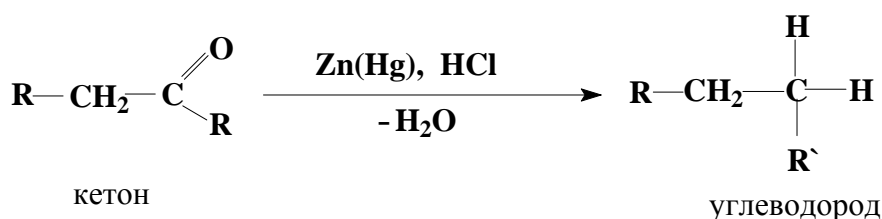
Практическое значение этот метод имеет только для восстановления сложных эфиров. Так, например, при гидрогенолизе сложного эфира в качестве катализатора обычно используют смесь окислов, известную под названием хромит меди, примерного состава CuO·CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, температура реакции ~ 250 °С, давление 200-400 ат.



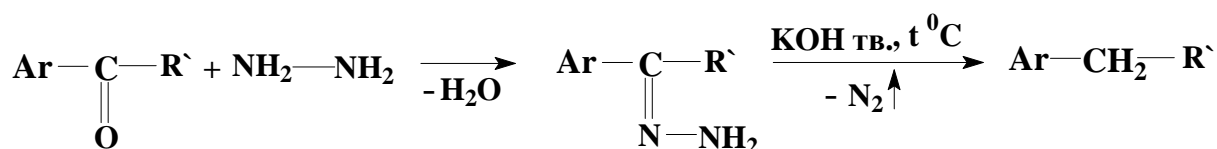
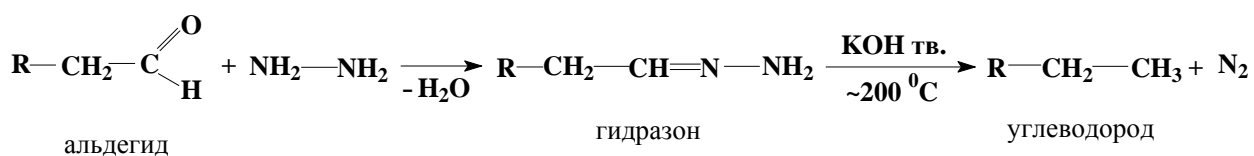
Важное значение при восстановлении карбонилсодержащих углеводородов приобрели реакции химического восстановления. Предпочтение химическим методам отдают из-за простоты их осуществления.

Так, альдегиды и кетоны восстанавливаются при действии: а) амальгамированного цинка и концентрированной соляной кислоты до углеводородов (восстановление по Клеменсену)



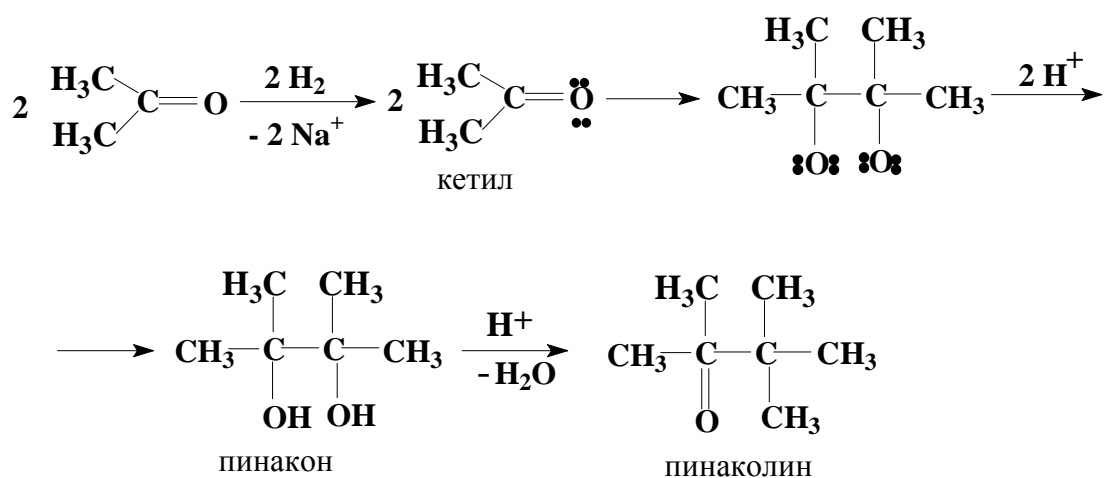


б) гидразина и сильного основания типа KOH (восстановление по Кижнеру-Вольфу)



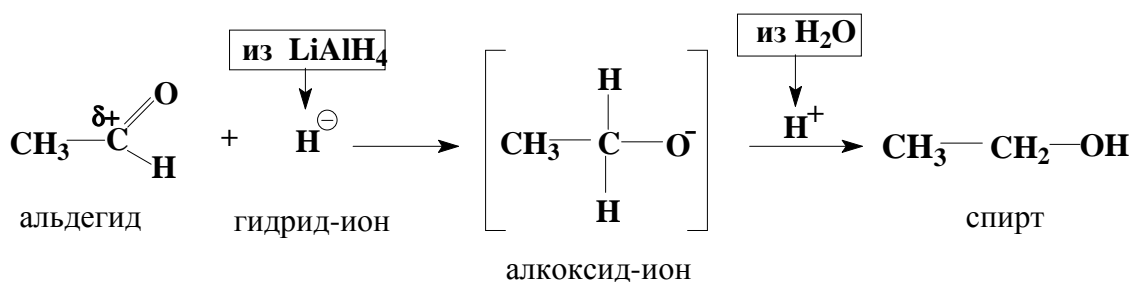
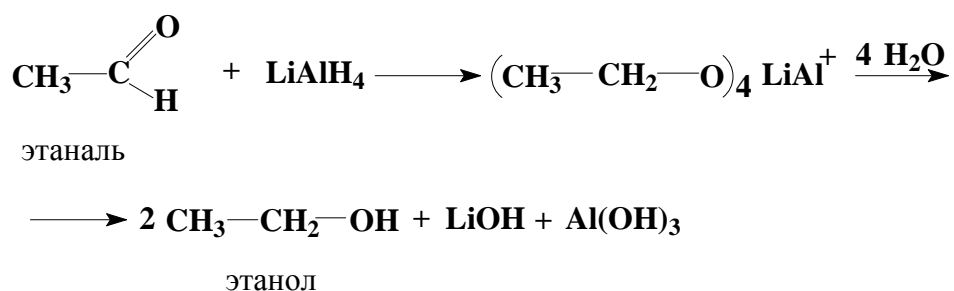
Эти методы особенно важны в применении к алкиларилкетонам, получаемым при ацилировании по Фриделю-Крафтсу, поскольку таким косвенным путем можно ввести неразветвленную углеводородную цепь в ароматическое кольцо.

При восстановлении кетонов натрием, амальгамами натрия или магния образуются 1,2-диолы (пинаконы). Такого типа реакции проходят на поверхности металлов и протекают через образование анион-радикалов, так называемых кетиллов.

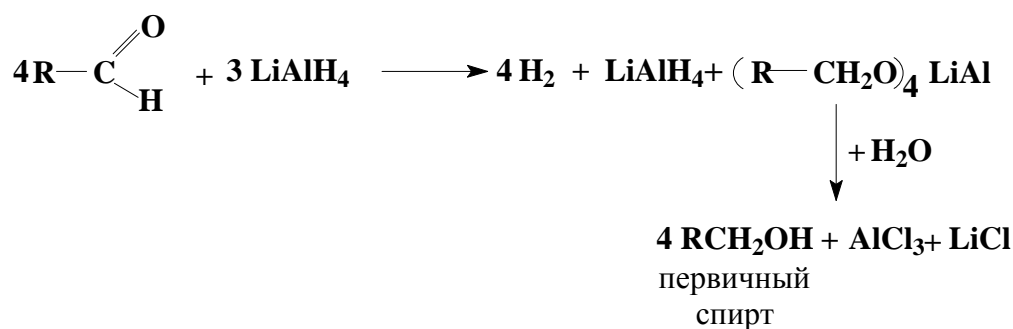


При действии на пинаконы минеральных кислот 2,3-диметилбутандиол-2,3 превращается в метил-третбутилкетон (пинаколин). Реакция известна под

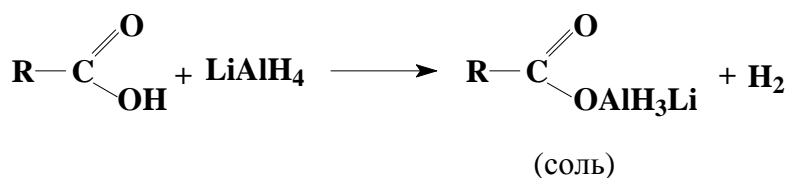
названием «пинаколиновая перегруппировка». Одним из эффективных восстановителей оксосоединений является алюмогидрид лития  $\text{LiAlH}_4$ . Он выступает поставщиком гидрид-ионов ( $\text{H}^-$ ), которые являются нуклеофильными агентами и присоединяются по двойной связи  $\text{C}=\text{O}$ . Для стабилизации первоначально образующегося алоксид-иона в реакционную смесь добавляют воду.



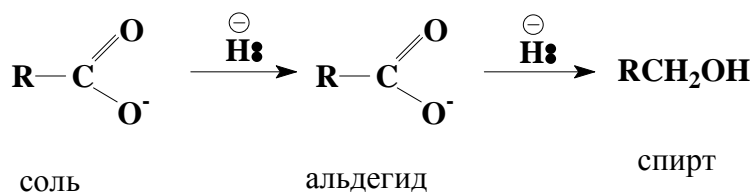
$\text{LiAlH}_4$  – один из немногих реагентов, способных восстанавливать кислоты в спирты. Причем восстановление протекает энергично и с отличным выходом. При восстановлении образуется алкоголят, превращающийся в спирт при гидролизе.



Первоначально при восстановлении карбоновых кислот  $\text{LiAlH}_4$  образуется комплексная соль кислоты, и выделяется один моль водорода:

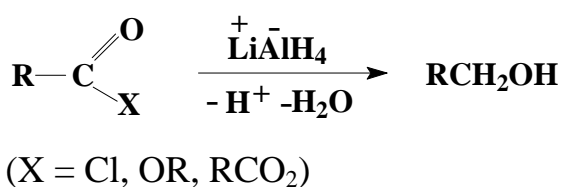


Затем восстановление происходит путем последовательных переходов гидрид-ионов  $\text{H}^-$  от алюминия к углероду. В результате первого такого перехода соль кислоты восстанавливается до альдегида, а затем до спирта:

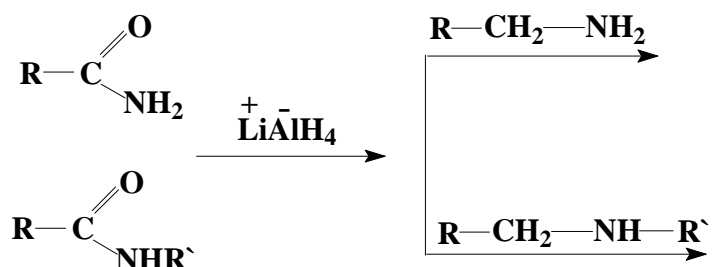


Уникальность восстановления  $\text{LiAlH}_4$  состоит и в том, что в ненасыщенных альдегидах, карбоновых кислотах и их производных двойная углерод-углеродная связь в углеводородных радикалах не восстанавливается.

Сложные эфиры, хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот восстанавливаются  $\text{LiAlH}_4$  аналогично карбоновым кислотам. Различие состоит лишь в том, что не происходит выделение водорода; в результате реакции образуются первичные спирты:



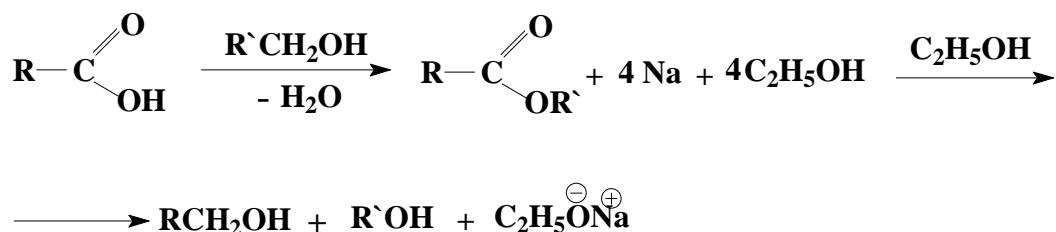
Амиды восстанавливаются  $\text{LiAlH}_4$  в первичные амины, а N-замещенные амиды – во вторичные и третичные амины.



Несмотря на то, что  $\text{LiAlH}_4$  – чрезвычайно эффективный восстановитель, он довольно дорог. В промышленности его используют только для

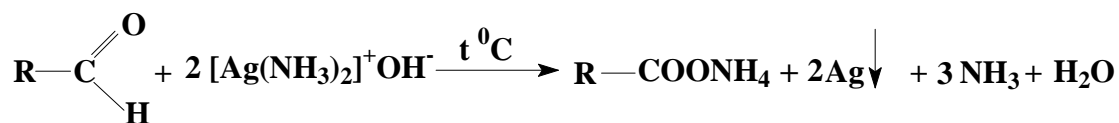
восстановления небольших количеств ценных сырьевых продуктов, например, в синтезе лекарственных препаратов и гормонов.

Альтернативой процессу прямого восстановления может служить двухстадийное превращение кислот в спирты: этерификация и восстановление сложного эфира натрием в спирте (кислоты реагируют медленно).

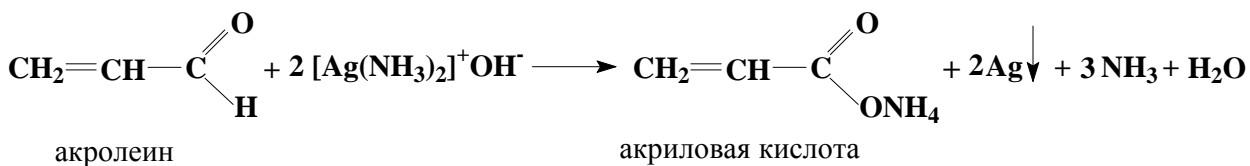


## VI. Реакции окисления карбонилпроизводных углеводородов

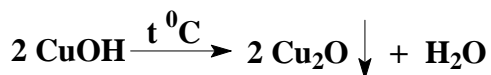
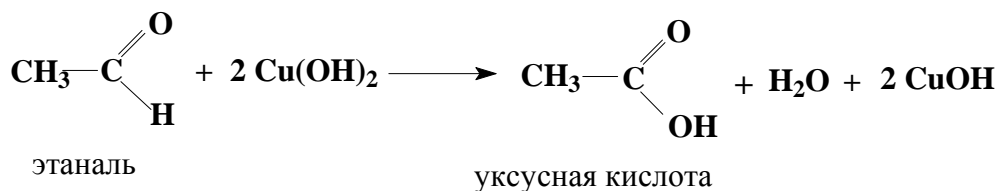
Альдегиды и кетоны сильно различаются по своему отношению к окислителям. Альдегиды окисляются как сильными ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), так и слабыми окислителями ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в виде фелинговой жидкости) в кислоты с тем же числом углеродных атомов. Так, например, аммиачный раствор окиси серебра ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ) при легком нагревании с альдегидом окисляет его в кислоту с образованием металлического серебра:



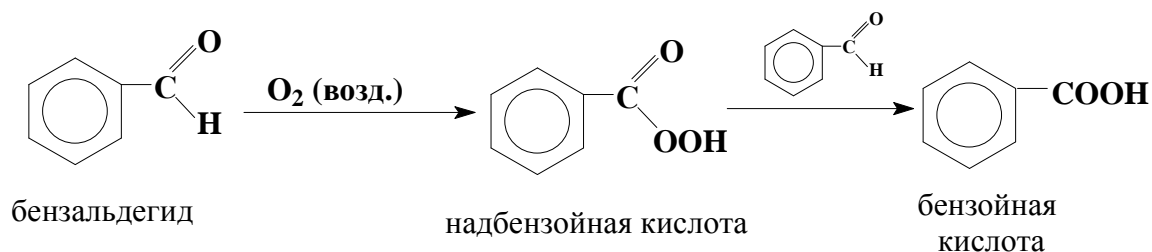
$([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-)$  эффективен как для ароматических, так и для алифатических альдегидов. Эта реакция известна для альдегидов под названием реакции серебряного зеркала, служит для качественного определения альдегидов и получения ненасыщенных альдегидов соответствующих кислот. В этих условиях двойная углерод-углеродная связь не способна окисляться.



Алифатические альдегиды окисляются также ионом двухвалентной меди в виде реактива Фелинга до кислот. При этом гидроксид меди (II), имеющий светло-голубой цвет, восстанавливается при комнатной температуре в гидроксид меди (I). Если подогреть раствор, то гидроксид меди (I) желтого цвета превращается в оксид меди (I) красного цвета, который плохо растворим в воде и выпадает в осадок:

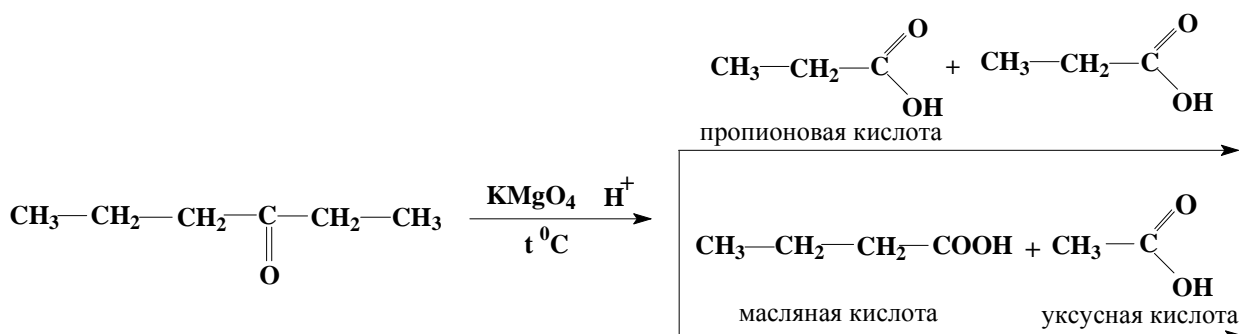


Альдегиды легко окисляются кислородом воздуха. При этом первоначально образуются надкислоты, которые при взаимодействии с молекулами альдегида превращаются в карбоновые кислоты. Так, например,

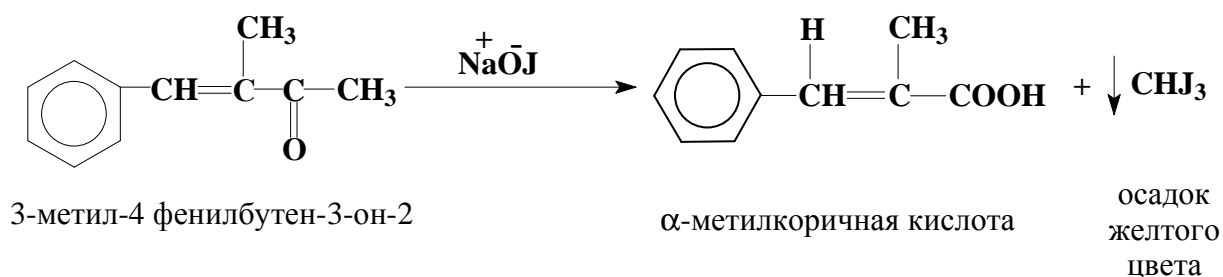


Кетоны к действию мягких окислителей инертны. Не окисляются и кислородом воздуха. Кетоны удается окислить только при действии сильных

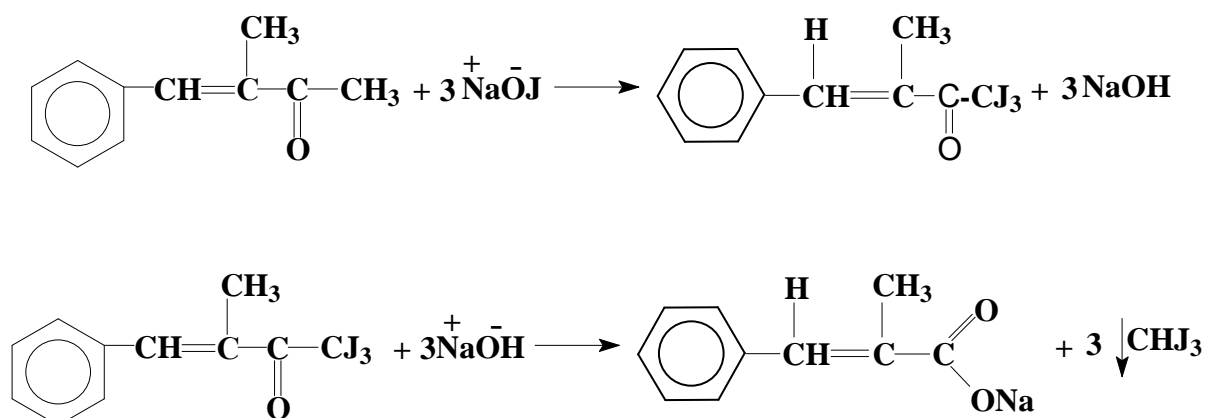
окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). При этом происходит разрыв углерод-углеродных связей по обе стороны карбонила и образуются смеси кислот:



Метилкетоны окисляются с помощью гипогалогенитов – галоформная реакция. Эта реакция используется не только для идентификации кетонов, но также часто оказывается полезной в синтезе, поскольку гипогалогенит не затрагивает двойную углерод-углеродную связь, например:



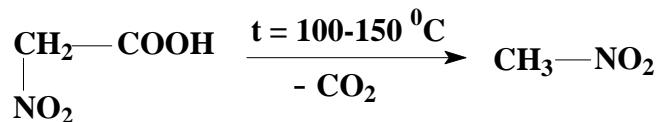
Реакция протекает через стадии галогенирования и расщепления:



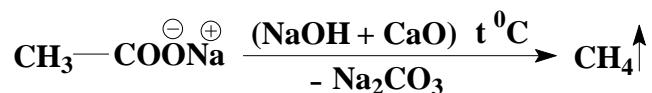
## VII. Другие реакции

### 1. Отношение к нагреванию монокарбоновых кислот

При нагревании монокарбоновых кислот, имеющих акцепторные заместители у  $\alpha$ -углеродного атома ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), протекает реакция декарбоксилирования.



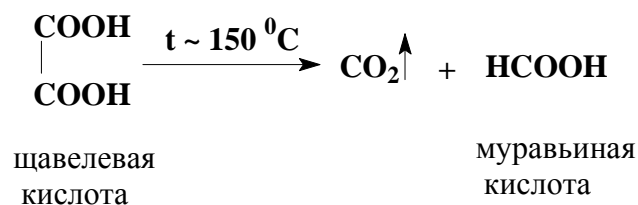
Если с  $\alpha$ -углеродным атомом связана электронодонорная группа ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и т.д.), то в этих случаях декарбоксилирование протекает, как правило, с натриевыми солями карбоновых кислот в присутствии натронной извести ( $\text{NaOH}+\text{CaO}$ ) при нагревании.

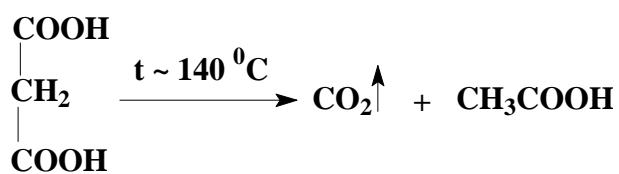


### 2. Отношение дикарбоновых кислот к нагреванию

В зависимости от длины углеводородного фрагмента  $(-\text{CH}_2-)_n$ , где  $n \geq 0$  и от его природы (ароматический или алициклический) двухосновные карбоновые кислоты могут образовывать как продукты декарбоксилирования, так и продукты циклического строения.

При  $n = 0-1$  – образуются продукты декарбоксилирования:

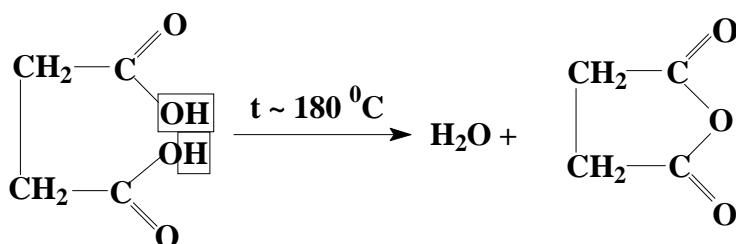




малоновая  
кислота

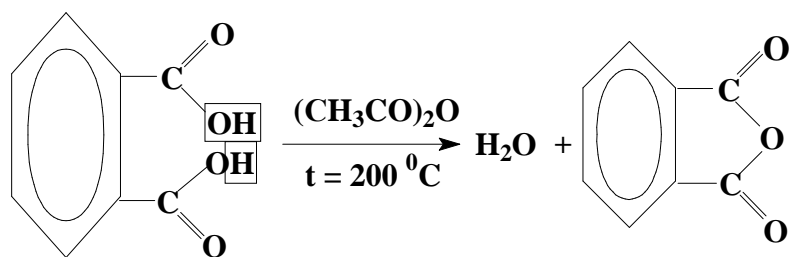
уксусная  
кислота

При  $n > 1$  образуются ангидриды дикарбоновых кислот:



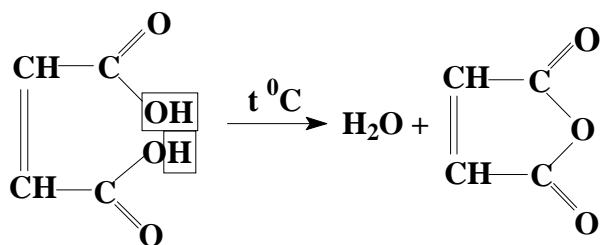
янтарная  
кислота

уксусный  
ангидрид



фталевая кислота

фталевый ангидрид



малеиновая  
кислота

малеиновый  
ангидрид

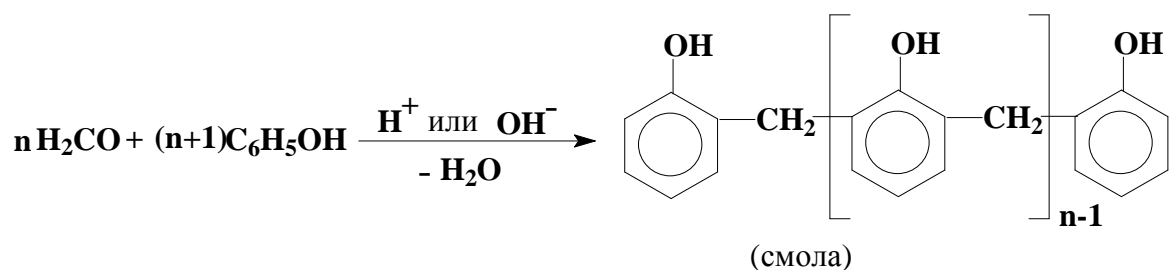
Фумаровая кислота (транс-изомер) не даёт циклического ангидрида.

### 3. Реакции поликонденсации

Примером такого типа реакций могут служить:

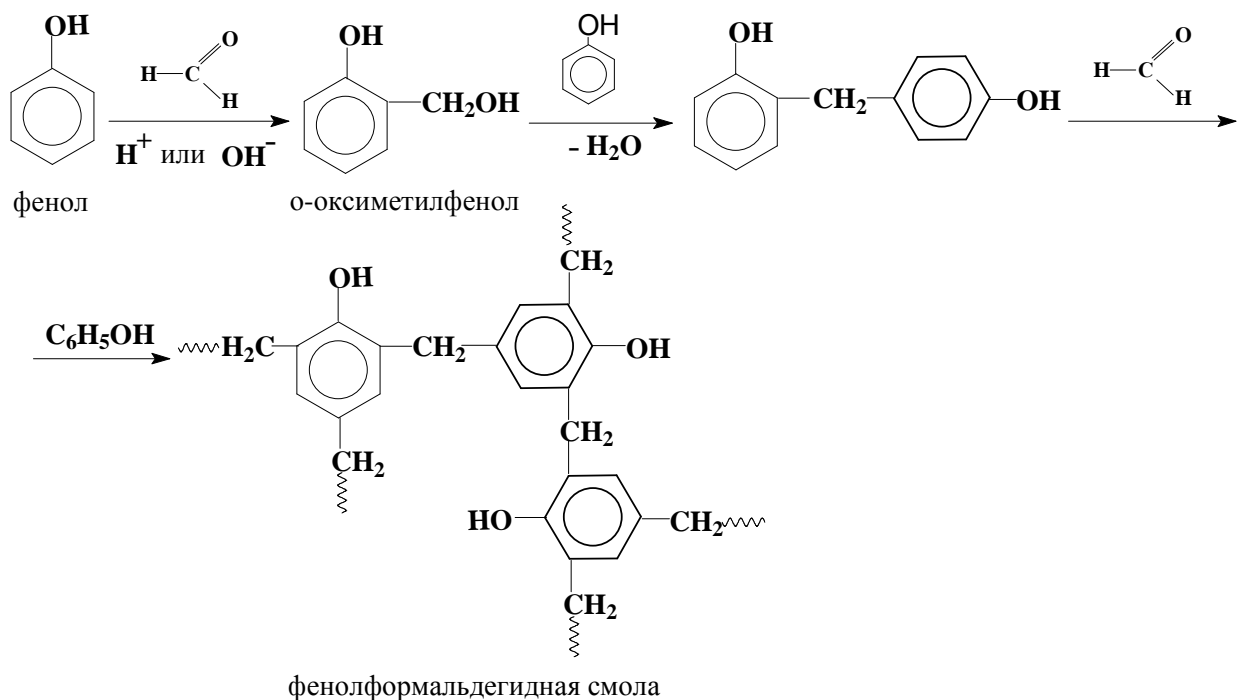
а) поликонденсация фенола с формальдегидом:





При комнатной температуре конденсация идёт в линейном направлении. При нагревании начинается конденсация с образованием разветвленных молекул.

По-видимому, образование полимеров включает следующие стадии. Фенол реагирует с формальдегидом с образованием о- или п- оксиметилфенола. Оксиметилфенол далее реагирует с другой молекулой фенола с отщеплением воды и образованием вещества, в котором два кольца соединены посредством групп  $-\text{CH}_2-$ . Этот процесс продолжается дальше и приводит к продукту высокого молекулярного веса.



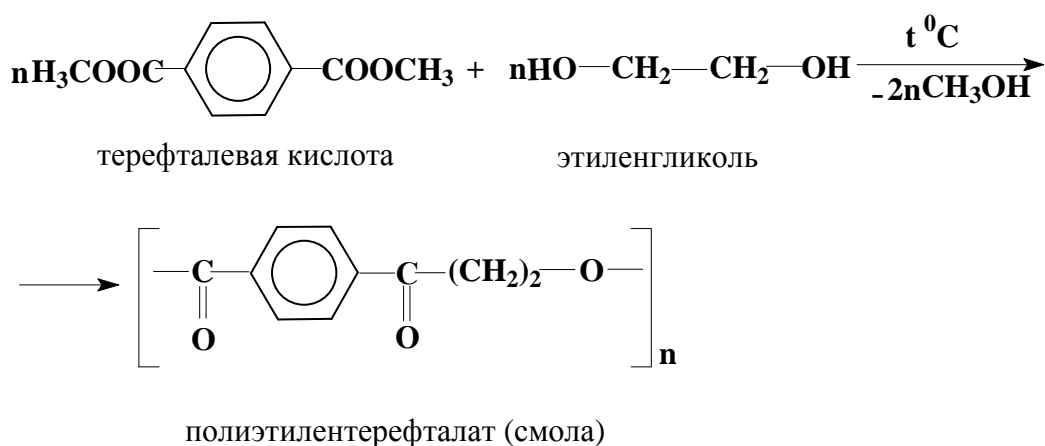
б) поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами и двухатомными спиртами.

При взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами образуются полиамиды, например:



Полиамиды используются для производства полиамидных волокон.

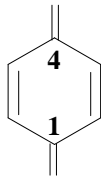
При взаимодействии дикарбоновых кислот или их эфиров с диолами образуются полиэфиры. Наибольшее значение имеет реакция образования полиэтилентерефталата, получаемого из этиленгликоля и метилового эфира терефталевой кислоты:



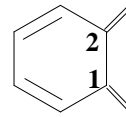
Полиэтилентерефталат используют в основном для производства полиэфирных волокон (лавсан).

## Хиноны

Хинонами называют такие дикетоны, которые являются производными 1,2 и 1,4-дигидробензола. Они имеют в своём составе систему двойных связей, которую называют хиноидной группировкой.



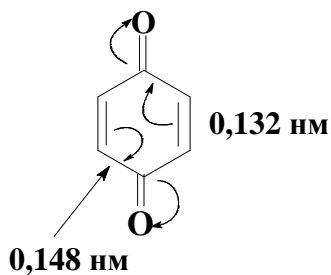
1,4-бензохинон  
(пара-бензохинон)

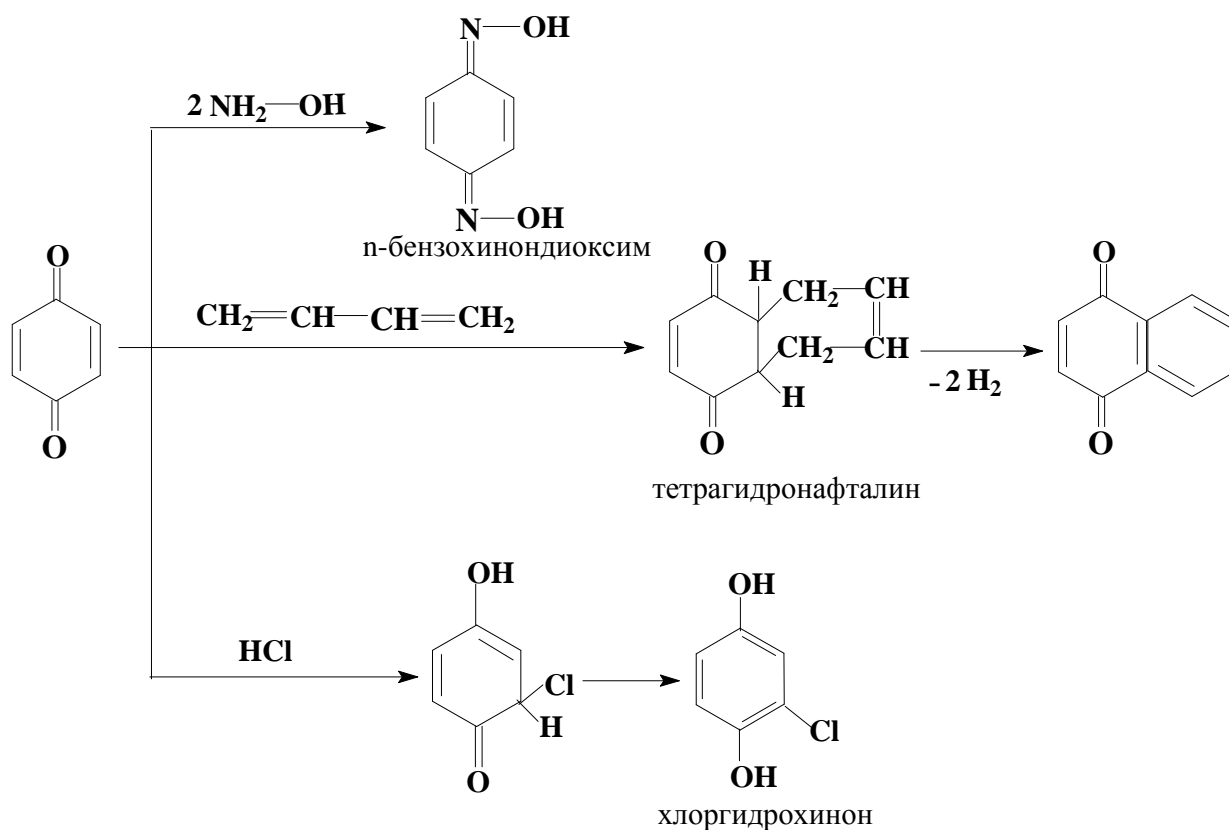


1,2-бензохинон  
(орто-бензохинон)

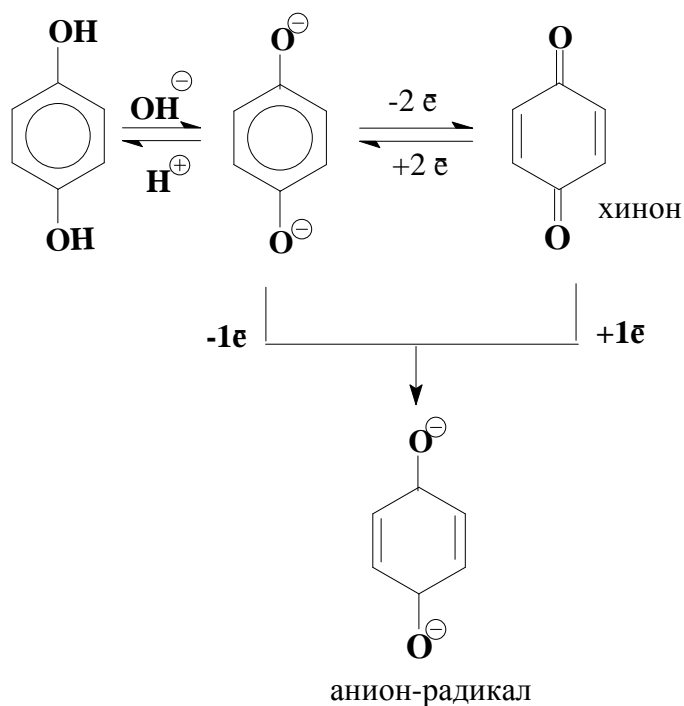
Хиноны не принадлежат к ароматическим соединениям, поскольку не содержат циклической сопряженной системы  $\pi$ -электронов, однако они тесно связаны с ними взаимными превращениями и входят в состав сложных ароматических соединений.

В хиноне нарушена равноценность межъядерных расстояний кольца, а сопряжение двух полярных карбонильных групп с  $\pi$ -связями С-С приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле хинона. Это позволяет сравнивать их с  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами.





Хиноны легко вступают в окислительно-восстановительные реакции:

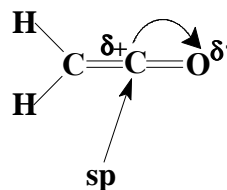
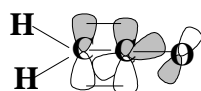


В щелочном растворе гидрохинон существует в виде дианиона, при окислении которого образуется хинон.

## Кетены

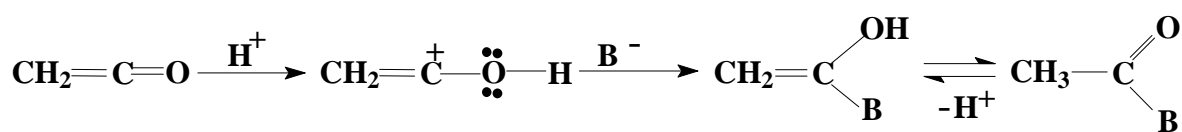
Формально кетены можно рассматривать как внутренние ангидриды монокарбоновых кислот. Простейшим соединением этого ряда является кетен  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ .

$\pi$  – Связи карбонильной группы и углерод-углеродной связи в кетене кумулированные, то есть контактируют друг с другом.



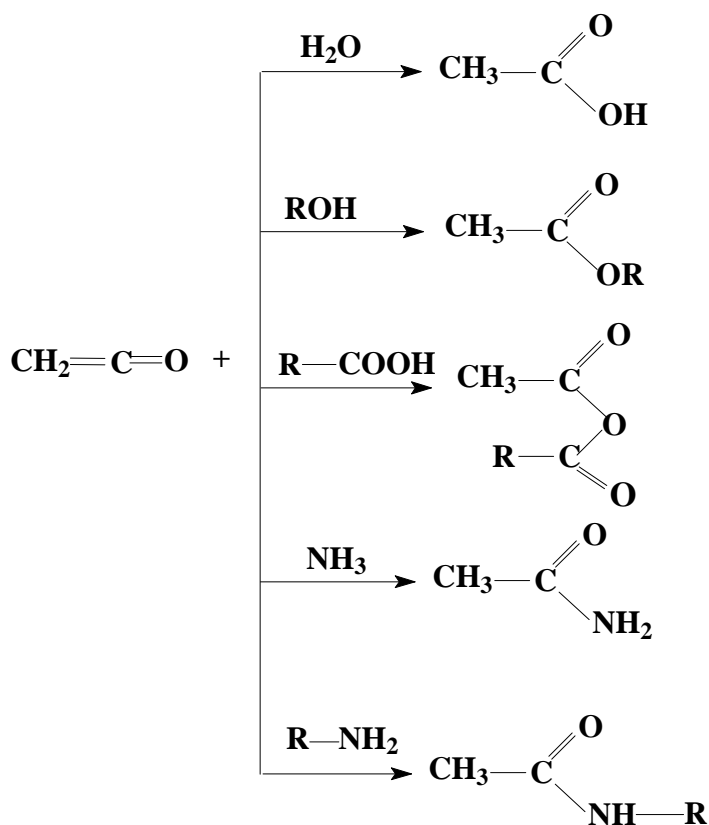
Атом углерода  $\text{CO}$ -группы находится в  $sp$ -гибридном состоянии и эффективно конкурирует с атомом кислорода за обладание электронным зарядом. Электроотрицательность атомов углерода и кислорода в  $\text{CO}$ -группе отличается незначительно. Таким образом, кетены по строению напоминают непредельные кетоны и аллены и отличаются большой склонностью к реакциям присоединения по двойной углерод-углеродной и по  $\text{C}=\text{O}$  связям.

Реакции по  $\text{C}=\text{O}$  связи протекают по следующему механизму:



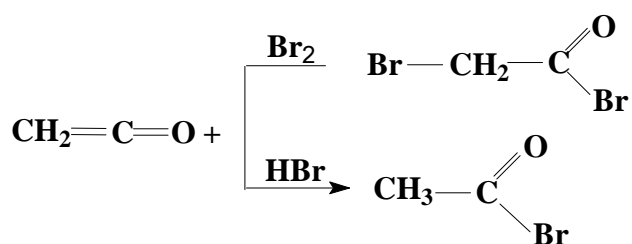
Стадией, определяющей скорость реакции, является атака нуклеофила.

Примеры реакций подобного типа:



Кетен является ацилирующим реагентом для соединений типа ROH и RNH<sub>2</sub>, причем он реагирует быстро гладко, т.е. в ходе реакции не образуются побочные продукты.

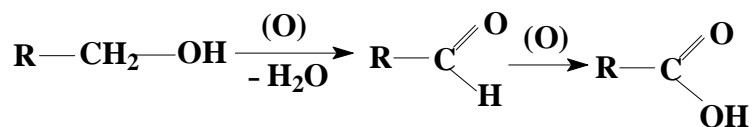
При взаимодействии с галогенами и HГ кетены проявляют типичные свойства ненасыщенных соединений, т.е. протекают реакции по двойной углерод-углеродной связи. Так, бром присоединяется к кетену с образованием α-бромацилбромида, а галоген-водород с образованием ацилгалогенида.



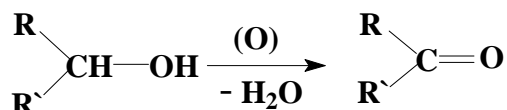
## Методы введения карбонильной (C=O) группы

### 1. Окисление или дегидрирование первичных и вторичных спиртов

Первичные спирты при окислении превращаются в альдегиды, которые при дальнейшем окислении образуют кислоты:

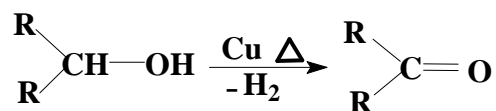
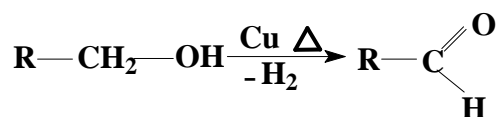


Из вторичных спиртов получают кетоны:



Третичные спирты в нейтральных и щелочных растворах не окисляются. Однако в кислых растворах наблюдается окислительное расщепление углеродного скелета с образованием кетонов и карбоновых кислот с меньшим, по сравнению с исходным спиртом, числом атомов углерода. В качестве окислителей чаще всего используют оксид хрома (VI) – CrO<sub>3</sub> или бихромат калия в серной кислоте - (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

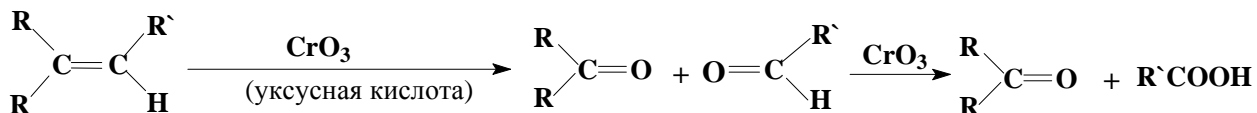
При пропускании паров первичного и вторичного спирта над медным катализатором (t ~ 30 °C) происходит дегидрирование их до альдегидов и кетонов, соответственно. Третичные спирты дегидрируются до алкенов.



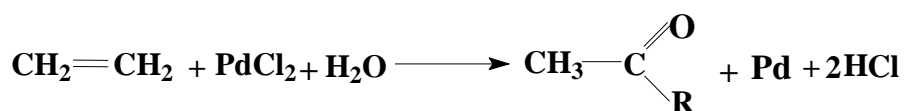
## 2. Окисление углеводородов

### а) Окисление алкенов

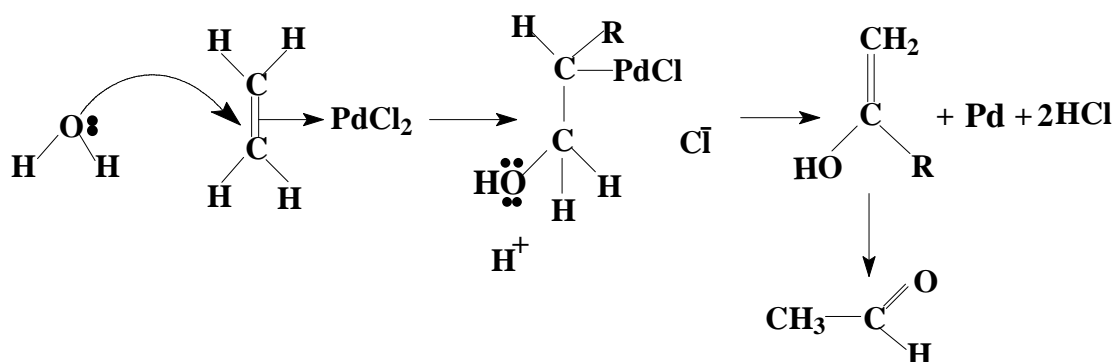
При взаимодействии с  $\text{CrO}_3$  в растворе уксусной кислоты алкены расщепляются по двойной связи с образованием альдегидов и кетонов. В условиях реакции альдегиды окисляются далее до карбоновых кислот.



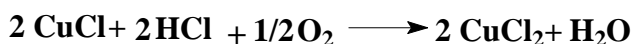
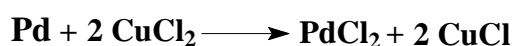
Алкены в присутствии солей палладия реагируют с водой с образованием карбонильных соединений (альдегиды или кетоны) и металлического палладия. Фактически Pd (II) окисляет алкен, превращаясь в Pd (0):



Известно, что этилен с  $\text{PdCl}_2$  образует  $\pi$ -комплекс, который содержит активированную к нуклеофильным реагентам двойную (=) связь. Возможно присоединение  $\text{H}_2\text{O}$  и образование палладийорганического соединения, которое распадается на уксусный альдегид (через енольную форму – виниловый спирт) и палладий:

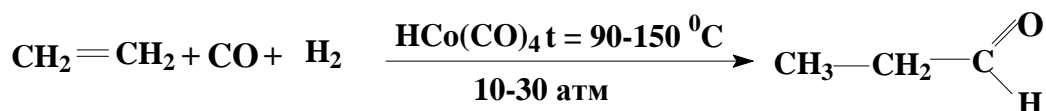


Эта реакция усовершенствована до промышленного способа получения уксусного альдегида из этилена. Добавлением к реакционной смеси  $\text{CuCl}_2$  достигается возврат палладия в реакцию. Продуванием воздуха регенерируется  $\text{CuCl}_2$  из  $\text{CuCl}$ :

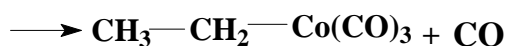
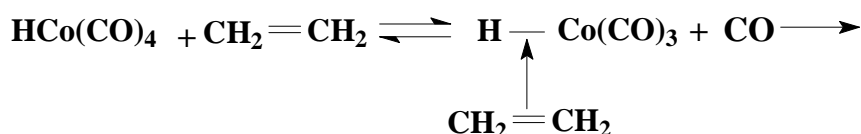




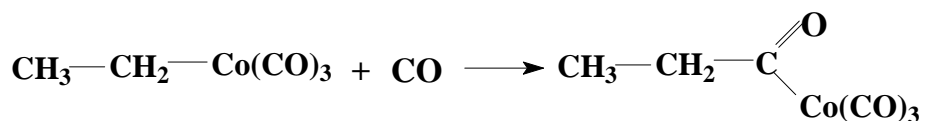
Реакция алкенов с CO и H<sub>2</sub> в присутствии тетракарбонилгидрида кобальта (HCo(CO)<sub>4</sub>) при повышенной температуре и под давлением дает альдегиды и кетоны:



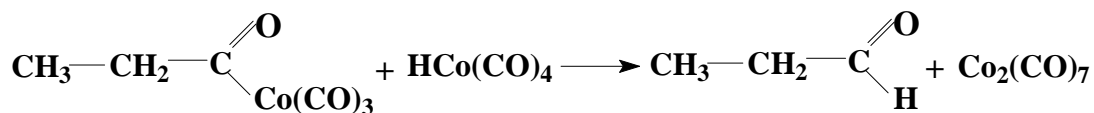
По-видимому, HCo(CO)<sub>4</sub> образует с алкеном π-комплекс, который внедряется по связи H-Co:



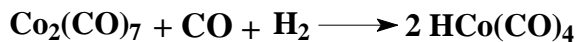
В образующееся металлоорганическое соединение по связи C-Co может внедряться молекула CO:



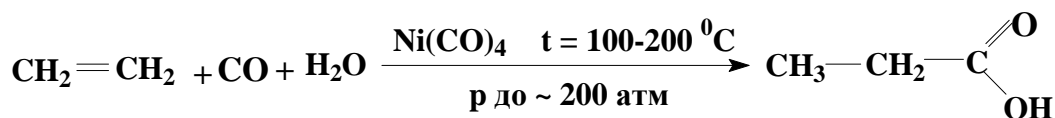
Это соединение (ацетилпроизводное кобальттрикарбонила) расщепляется тетракарбонилгидридом кобальта:



Катализатор в условиях реакции регенерируется:

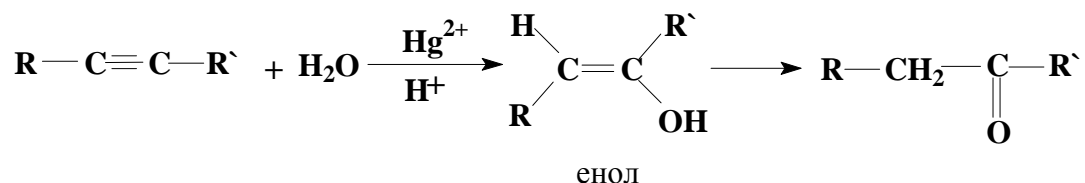


Алкены также вступают в реакцию с CO и H<sub>2</sub>O в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> с образованием карбоновых кислот:



## б. Из алкинов.

Алкины присоединяют воду в кислой среде в присутствии солей ртути (М.Г. Кучеров, 1881). Ацетилен в этой реакции дает уксусный альдегид, а другие алкины – кетоны:



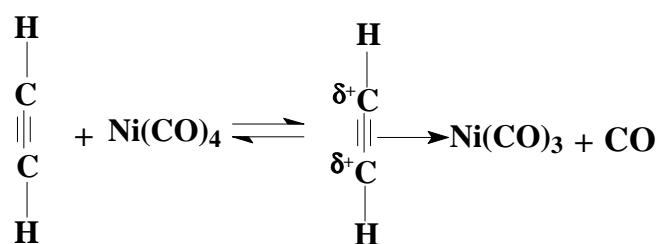
Первичным продуктом присоединения является енол, который перегруппировывается в карбонильное соединение.

В присутствии никелевых катализаторов  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  алкины, в основном ацетилен, реагируют с оксидом углерода (В. Репе, 1944-1949). В этой реакции в случае ацетилена образуется акриловая кислота или её производные (эфиры, амиды).

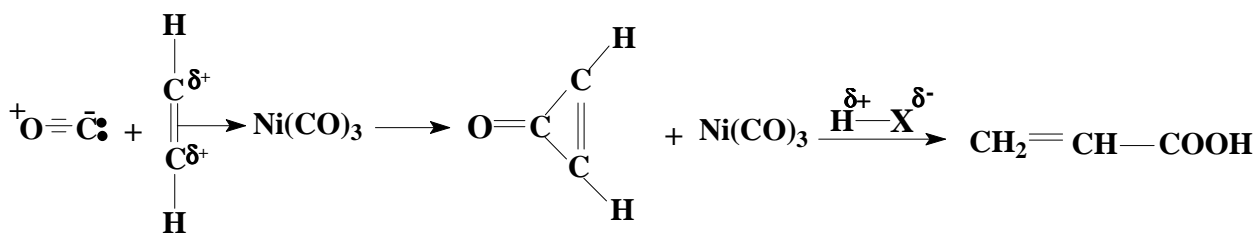


(X = OH, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>)

Реакцию катализирует тетракарбонил никеля ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), который активирует тройную связь в результате образования  $\pi$ -комплекса:

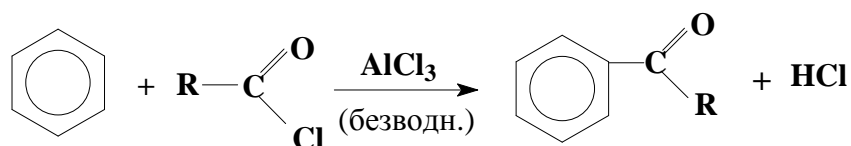


Затем следует присоединение CO. Предполагают, что в качестве промежуточного продукта образуется циклопропенон, который реагирует с водой, спиртом или аммиаком, присутствующим в реакционной среде:

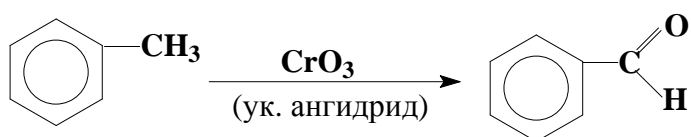


### в. Из ароматических углеводородов

При действии на бензол или на его гомологи хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в бензольное кольцо вводится соответствующий ацильный остаток (реакция Фриделя-Крафтса).



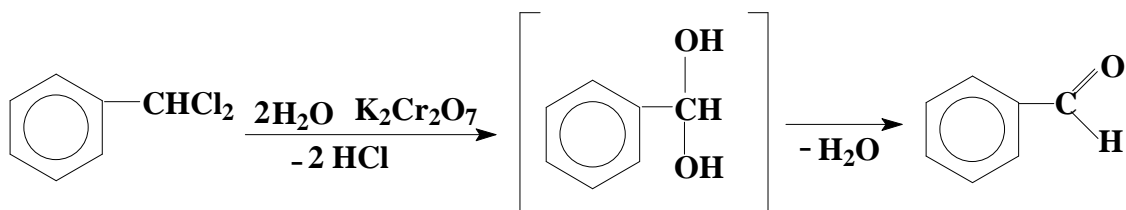
Метиларены можно окислить до бензальдегида действием  $\text{CrO}_3$  в уксусном ангидриде:



В жирном ряду такое окисление удается провести очень редко. Низшие алканы устойчивы к действию окислителей, их окисляют кислородом воздуха при  $t \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом образуется смесь спиртов, альдегидов, кетонов и кислот.

### 3. Из галогенопроизводных углеводородов

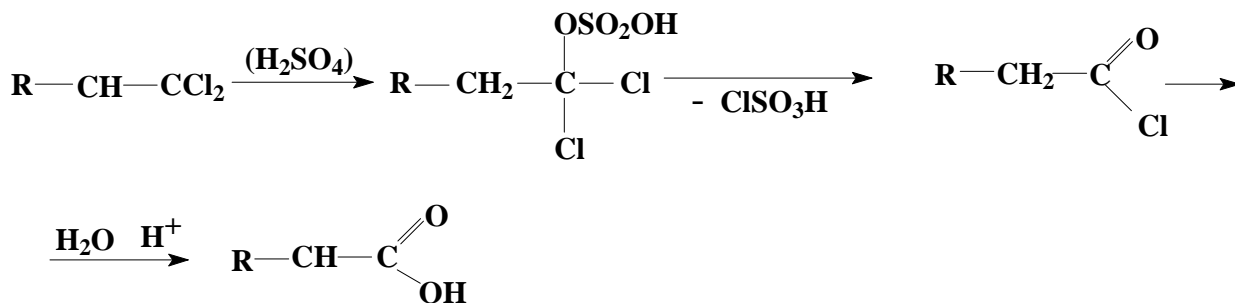
При гидролизе геминальных дигалогенопроизводных углеводородов в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (применяют для связывания кислоты) образуются оксосоединения:



Гидролиз протекает через образование 2-х атомного спирта, содержащего две OH-группы при одном атоме углерода. Такие диолы крайне неустойчивы и легко отщепляют молекулу воды, превращаясь в карбонильные соединения. При гидролизе дигалогенпроизводных углеводородов типа  $\text{R-CH=CCl}_2$  можно получить карбоновую кислоту.



В этой реакции первый атом хлора удаляется с трудом, но после его удаления следует быстрое образование карбонила. Однако в этом случае вначале может происходить присоединение серной кислоты с последующим быстрым образованием карбонила и гидролизом полученного хлорангидрида кислоты:



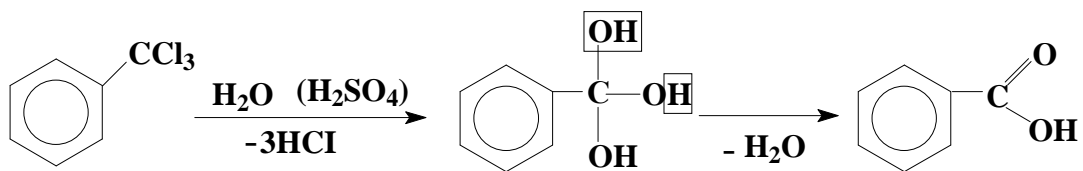
При гидролизе соединений, содержащих трихлорметильную группу, также образуются карбоновые кислоты.



Для алифатических 1,1,1-трихлоралканов эта реакция в прошлом имела ограниченное значение из-за недоступности этих соединений. В настоящее время трихлоралканы легко получают реакцией теломеризации четыреххлористого углерода с олефинами:

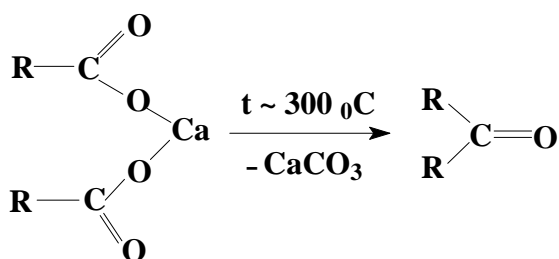


Бензотрихлориды легко доступны и их гидролизуют именно этим путем:



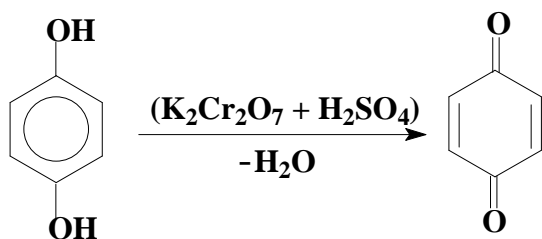
#### 4. Пиролиз солей карбоновых кислот

При нагревании кальциевых, бариевых или ториевых солей до 300 °С образуются кетоны:

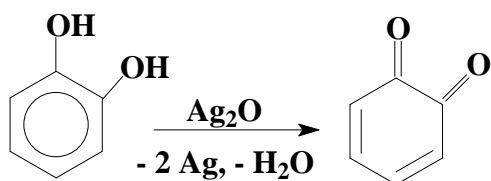


#### 5. Окисление производных бензола, содержащих гидроксильные и аминогруппы

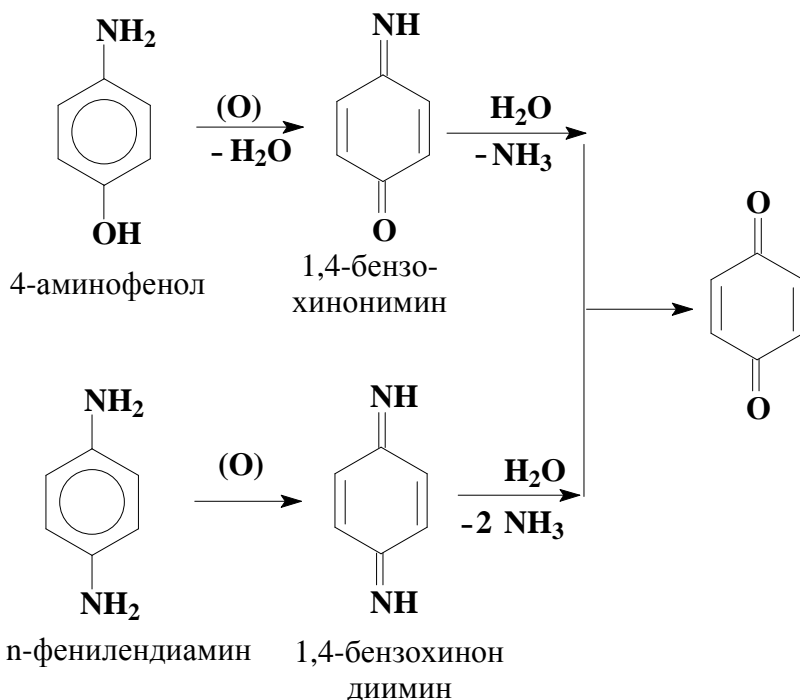
Двухатомные фенолы с гидроксильными группами в п-положении друг к другу окисляются в хиноны бихроматом в серной кислоте, например:



Однако о-хиноны настолько реакционноспособны, что окисление соответствующих о-диоксисоединений следует проводить в особых условиях, а именно действием оксида серебра в абсолютизированном диэтиловом эфире в присутствии сульфата натрия, связывающего выделившуюся воду:

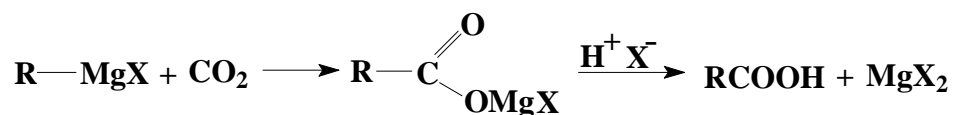


Вместо двухатомных фенолов часто используют 1,2 и 1,4-аминоокси или 1,2 и 1,4-диаминопроизводные:



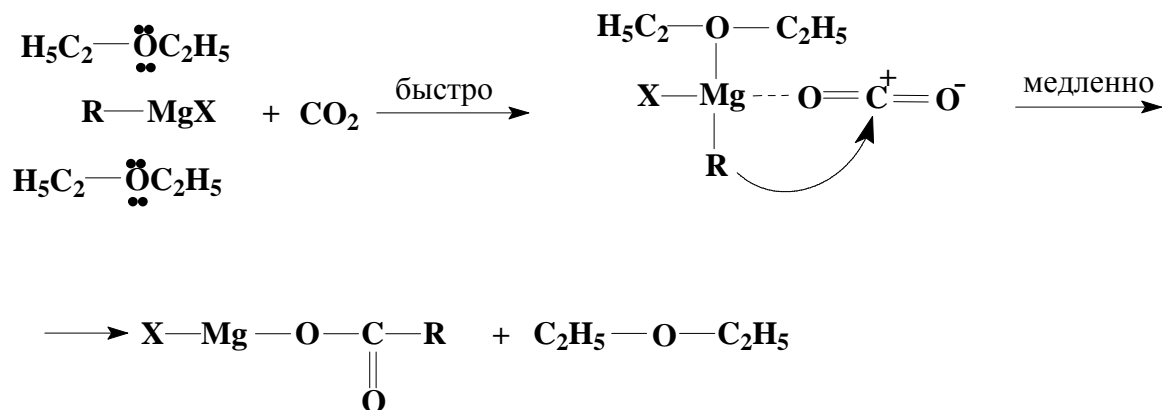
## 6. Карбоксилирование металлоорганических соединений

Активные металлоорганические соединения реагируют с  $\text{CO}_2$  и образуют карбоксилаты – соли карбоновых кислот:



При синтезе газообразную двуокись углерода пропускают в эфирный раствор реактива Гриньяра или выливают реактив Гриньяра на измельченный сухой лёд (твёрдый  $\text{CO}_2$ ). В последнем случае сухой лёд служит не только реагентом, но также охлаждающим агентом. Механизм этой реакции включает, вероятно, первоначальную быструю координацию иона магния с атомом

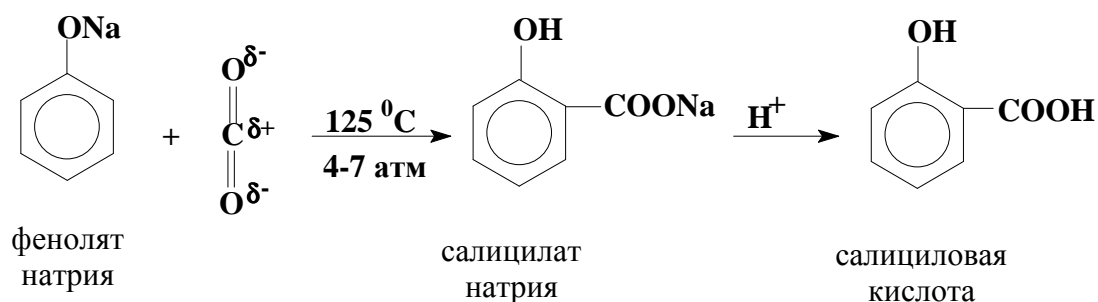
кислорода  $\text{CO}_2$  с последующей нуклеофильной атакой группы  $\text{R}$ . Скорость последней стадии определяет скорость всей реакции.



Карбоксилирование может идти дальше стадии образования кислоты до образования кетона, особенно в том случае, если соль растворима в той среде, в которой проводится реакция.

## 7. Карбоксилирование солей фенолов (реакция Кольбе)

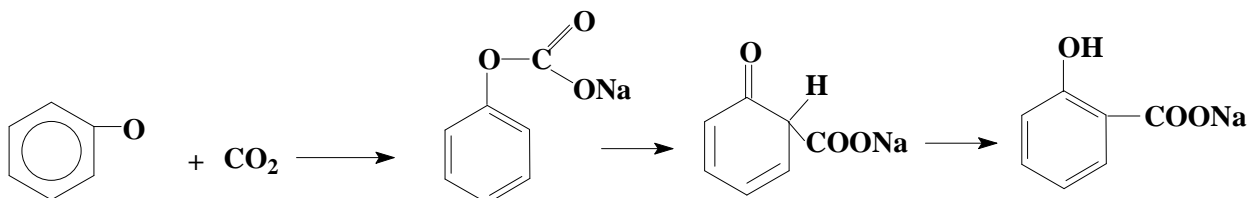
При обработке солей фенола двуокисью углерода происходит замещение атома водорода в кольце на карбоксильную группу ( $-\text{COOH}$ )



По-видимому, первоначально  $\text{CO}_2$  атакует группу  $\text{ONa}$  по атому кислорода, но конечный продукт образуется в результате электрофильной атаки по электронодефицитному атому углерода очень реакционного бензольного кольца.

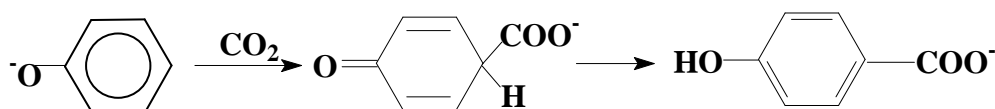
При низкой температуре, по-видимому, преобладает направление, при котором осуществляется внутримолекулярная реакция, хотя она в большой степени обратима.

Внутримолекулярная реакция:

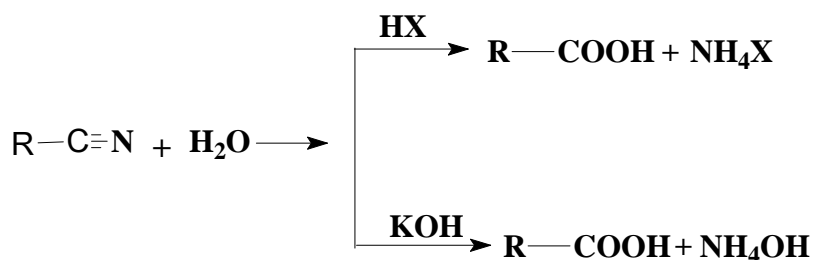


При высокой температуре (и обычно с солями калия) почти количественно образуется *para*-изомер. В этом случае предпочтительным является направление, при котором идет межмолекулярная реакция.

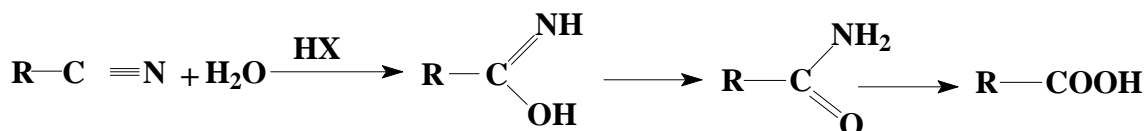
Межмолекулярная реакция:



## 8. Гидролиз нитрилов



Гидролиз нитрилов может проводиться как в кислой, так и в щелочной среде. Протон и молекула воды или ион гидроксила и молекула воды промежуточно образуют амид кислоты.



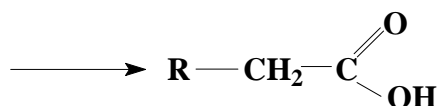
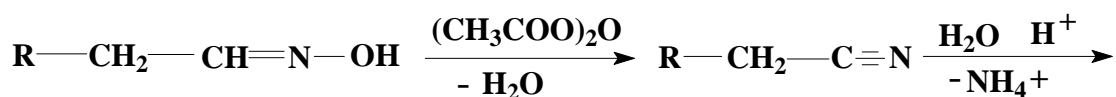


## 9. Из альдоксимов



Эта реакция применима к алифатическим и ароматическим альдоксима́м, причем в качестве растворителя чаще всего применяют диэтиленгликоль при  $t \sim 170-190$  °С. Реакция, по-видимому, протекает через стадию образования цианида, который в условиях протекания реакции гидролизуеться с образованием амида, и затем кислоты.

Кроме того, оксим можно количественно превратить в нитрил при действии уксусного ангидрида, а нитрил гидролизовать:



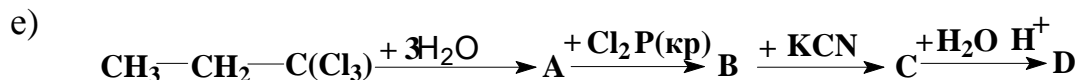
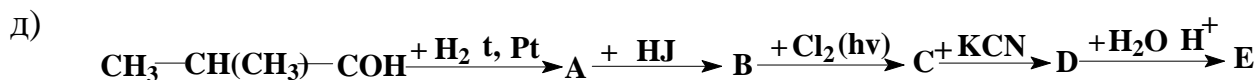
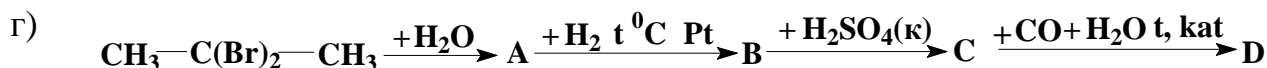
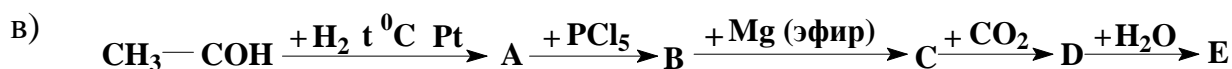
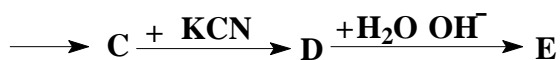
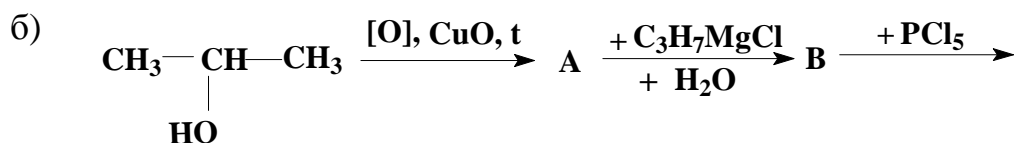
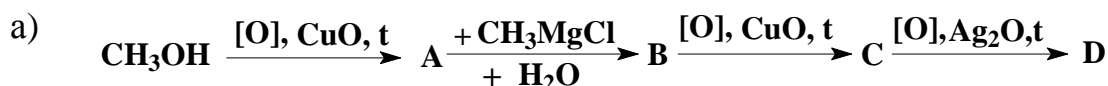
## ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

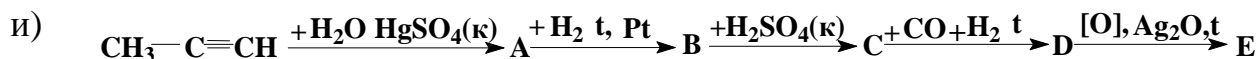
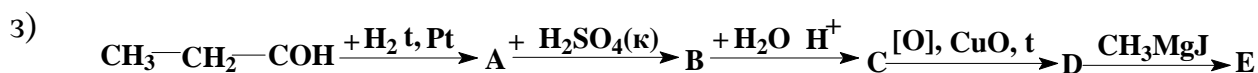
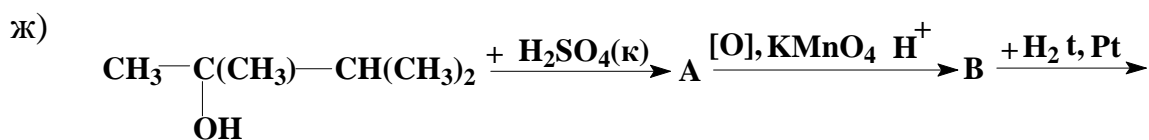
1. Предложите наиболее оптимальный способ получения:

- уксусного альдегида из муравьиного альдегида;
- пропионового альдегида из муравьиного альдегида;
- пропионового альдегида из гексанола-3;
- 2,2-диметилпропаналя из 2,2-диметилпропана;
- изомасляного альдегида из ангидрида изомасляной кислоты;
- ацетона из 1,1-дихлорпропана;
- метилэтилкетона из бутена-2;

- з) бензальдегида из хлорангидрида бензойной кислоты;  
 и) метилфенилкетона из винилбензола;  
 к) изобутил, *n*-толилкетона из *n*-метилбензальдегида;  
 л) *трет*-бутил,  $\beta$ -нафтилкетона из 2,2-диметил,1( $\beta$ -нафтил) пропана;  
 м)  $\alpha$ -метилпропионовую кислоту из амида 2-метилпропановой кислоты;  
 н) метилвинилкетона из бутанола-2;  
 о)  $\alpha,\beta$ -диметилмасляной кислоты из 2-хлор-3-метилбутана;  
 п)  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты из 1-хлор-2- фенилэтана;  
 р) 3,3-диметилбутанона-2 из 3,3-диметилбутаналя;  
 т) фенилметилкетона из 1-фенилпропанола-2 или амида бензойной кислоты.

2. Осуществите следующие превращения:

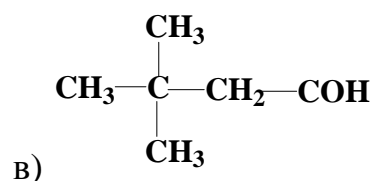
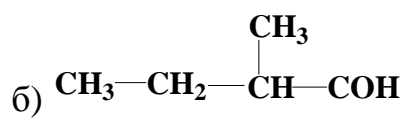
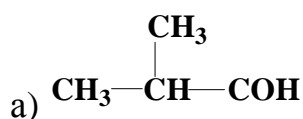




3. Объясните, какие из следующих соединений должны подвергаться альдольной конденсации при обработке разбавленным раствором щелочи:

а)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ; б)  $\text{CH}_3\text{COCl}_3$ ; в)  $(\text{CH}_3)\text{CCHO}$ .

4. Напишите продукты альдольной конденсации для соединений:



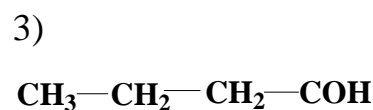
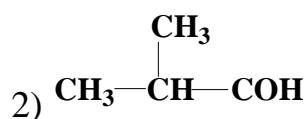
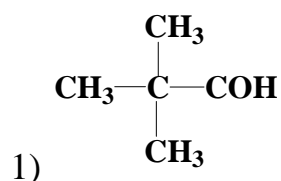
С какой целью реакции альдольной конденсации проводят в растворах щелочей. Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

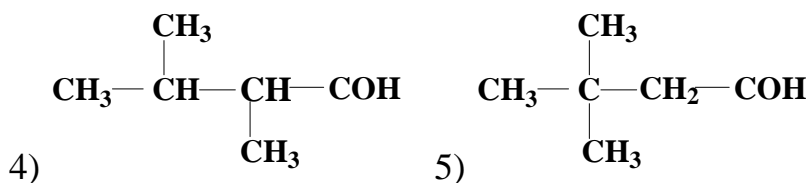
5. Среди предложенных ниже соединений укажите:

а) соединения, вступающие только в реакцию альдольной конденсации;

б) соединения, вступающие в реакцию альдольной и кротоновой конденсации;

в) соединения, не образующие продуктов конденсации.





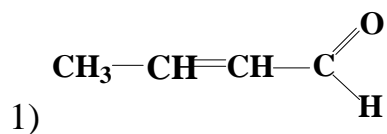
6. Напишите продукты реакций, образующиеся при обработке бутанона-2 и бутанала следующими реагентами:

а) HCN; б) NH<sub>3</sub>; в) NH<sub>2</sub>OH; г) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> в соотношении 1:1 и 1:2;

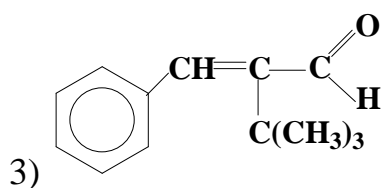
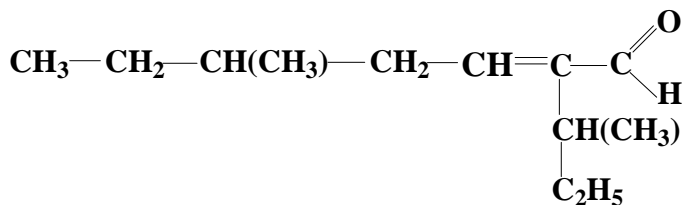
д) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-NH<sub>2</sub>.

7. Напишите продукт конденсации бензальдегида и 2-метилпропаналя. Подействуйте на него серной кислотой.

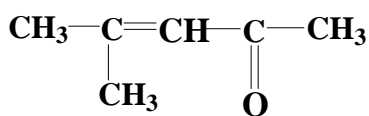
8. По продуктам конденсации установите исходные структурные формулы альдегидов и кетонов.



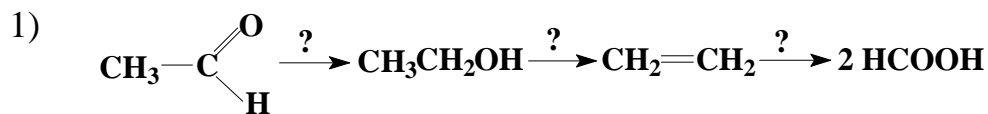
2)

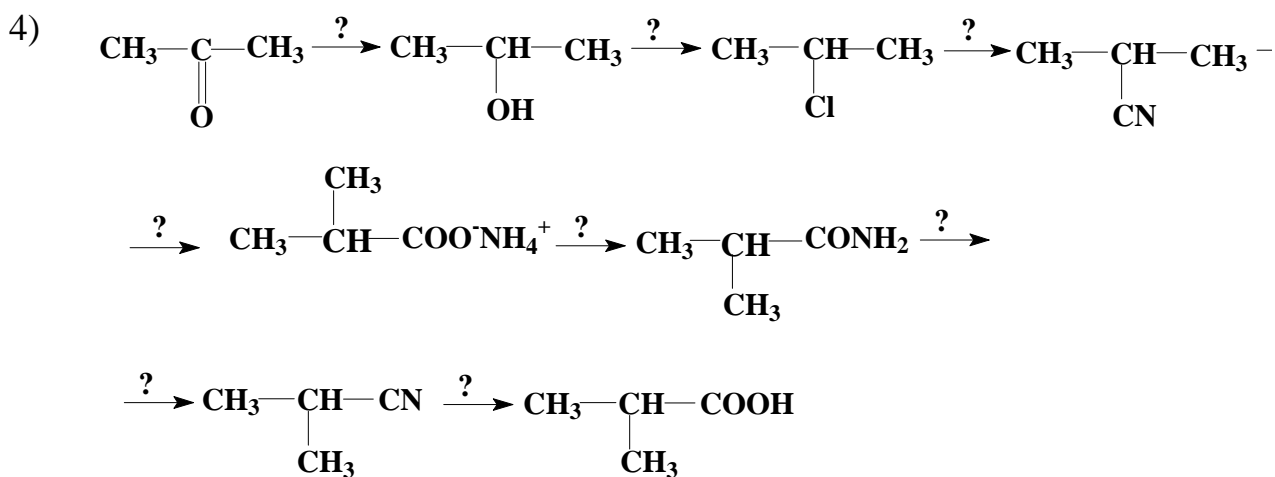
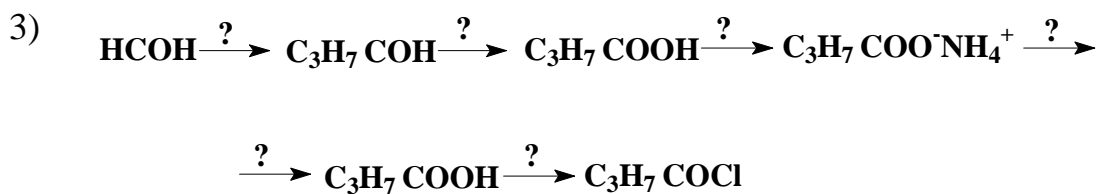
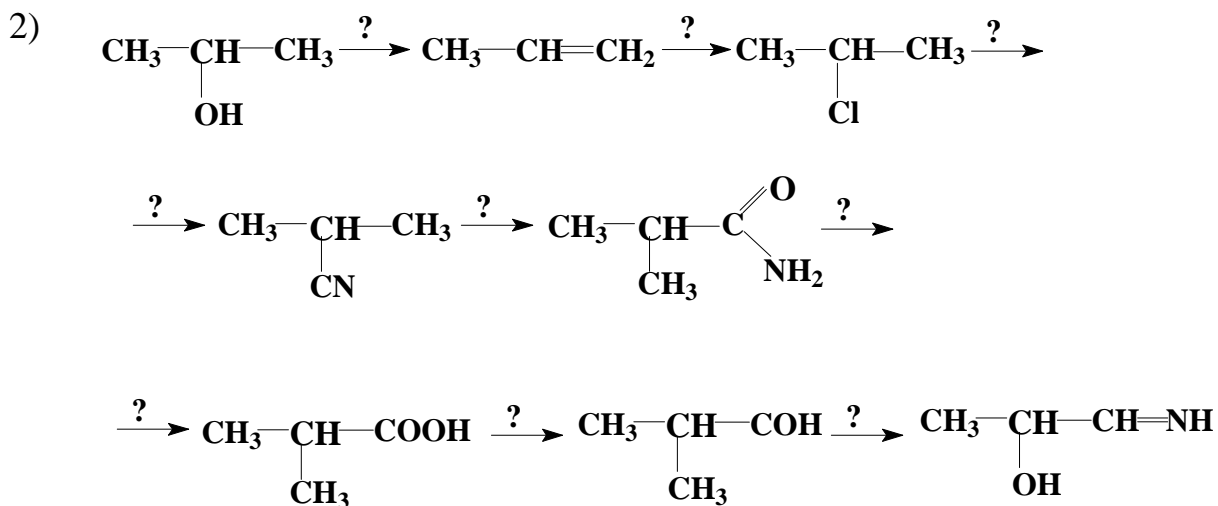


4)

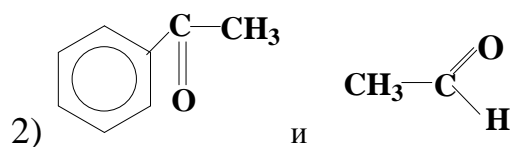
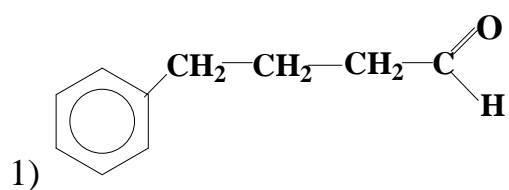


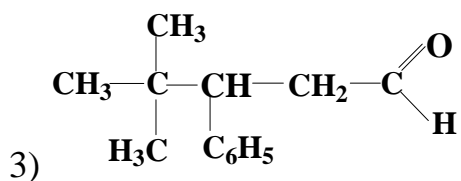
9. Схемы превращений дополните соответствующими реагентами, которые обеспечивают протекание химических реакций:





10. Напишите продукты альдольной и кротоновой конденсации для следующих соединений:



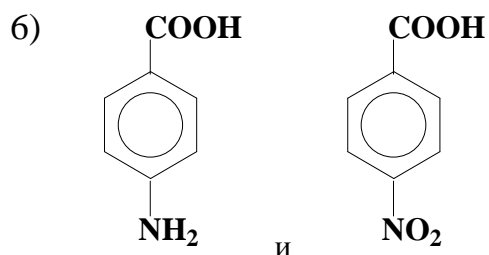
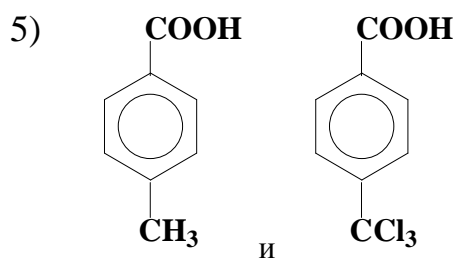
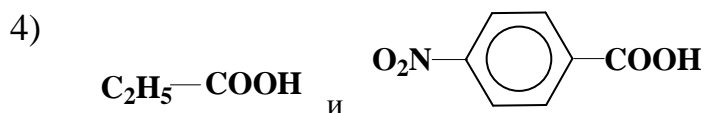
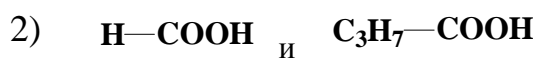
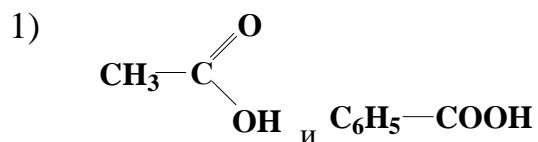


На полученные соединения подействуйте восстановителем.

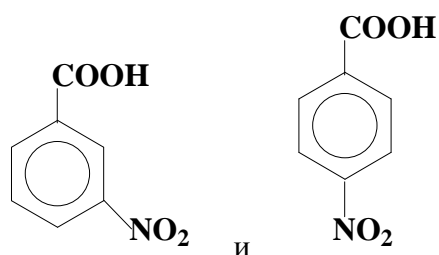
В чём различие при восстановлении С-С-двойной связи и связи С=О?

11. Чем можно объяснить инертность 2,2-диметилпентанала; 2,2,3,3-тетраметилпентанала; 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентанала в реакции альдольной и кротоновой конденсации?

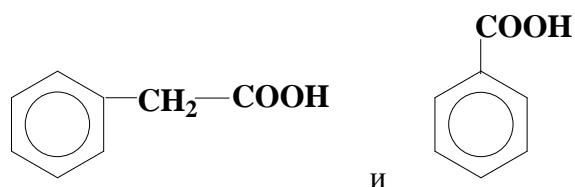
12. Сравните силу карбоновых кислот:



7)



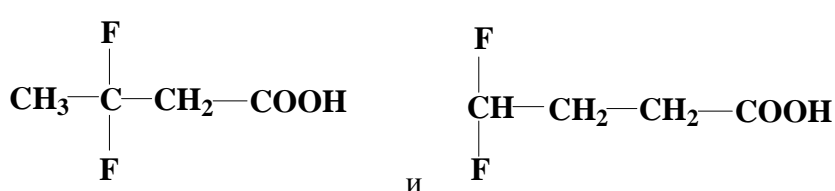
8)



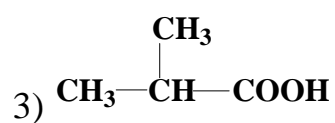
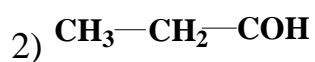
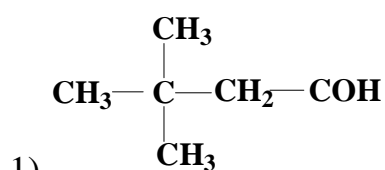
9)



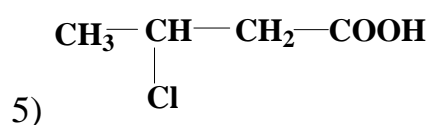
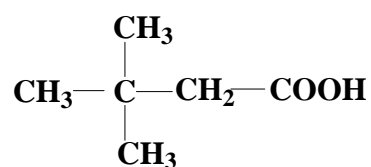
10)



13. Чем можно объяснить подвижность  $\alpha$ -атомов водорода, в отличие от  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д., в соединениях

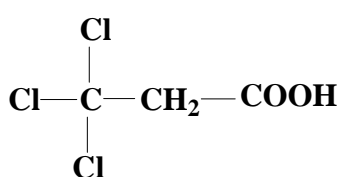


4)

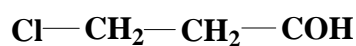


14. Сравните подвижность  $\alpha$ -атомов водорода в соединениях. Обоснование дайте с точки зрения взаимного влияния атомов в молекуле и устойчивости карбанионов.

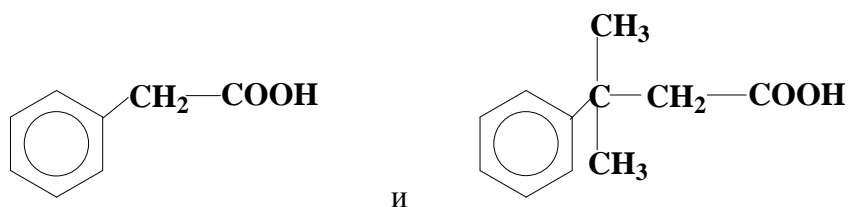
1)



и



2)



15. Сравните устойчивость карбоксилат-анионов:

1)



2)



3)



16. В чём различие реакции декарбоксилирования для соединений

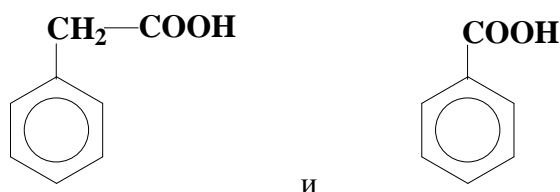
1)



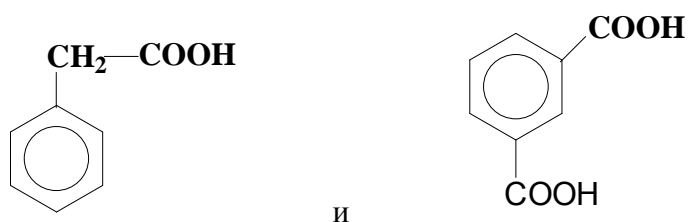
2)



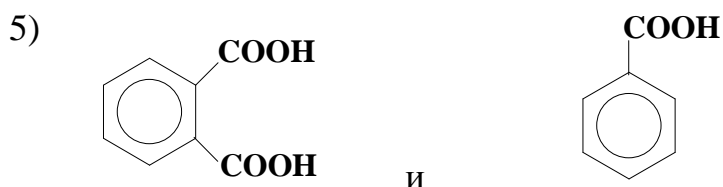
3)



4)



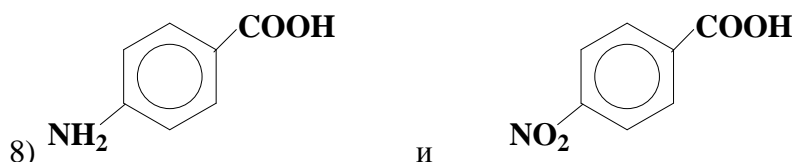
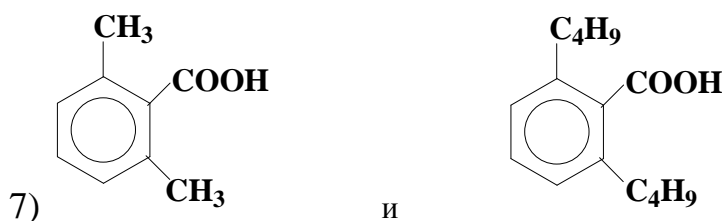
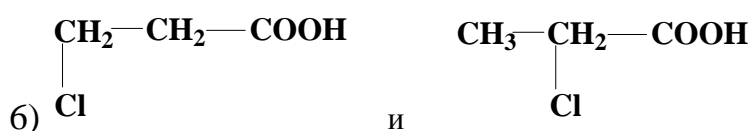




17. С помощью какой качественной реакции можно идентифицировать группу –СОН в 2,2-диметилбутанале и группу –СООН в *орто*-оксибензойной кислоте. Напишите соответствующие уравнения реакций.

18. Какие из предложенных карбоновых кислот будут легче вступать в реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода? Для ответа на этот вопрос используйте представление об электронном и пространственном факторах, влияющих на скорость реакции.

- 1) НСООН и СH<sub>3</sub>СООН
- 2) СH<sub>3</sub>СООН и С(СH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>СООН
- 3) С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООН и СH<sub>3</sub>СООН
- 4) НСООН и С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>СООН
- 5) СH<sub>3</sub>СООН и СH<sub>2</sub>(Сl)СООН



19. Разложите карбоновые кислоты в ряд по увеличению кислотности и реакционной способности в нуклеофильном замещении у карбонильного атома углерода:

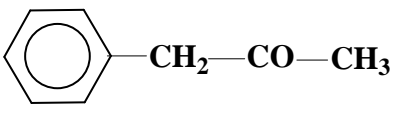
а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  б)  $\text{HCOOH}$ ; в)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  г)  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ .

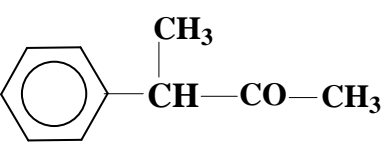
20. Проведите реакцию окисления следующих соединений:

1)  $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ ; 2)  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ; 3)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$ ; 4)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ .

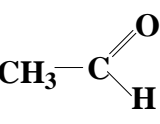
21. Установите исходные формулы алкинов, при гидратации которых были получены следующие соединения:

1)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$

2) 

3) 

4)  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}-\text{CH}_3$

5) 

6)  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$

22. Осуществите ряд превращений:

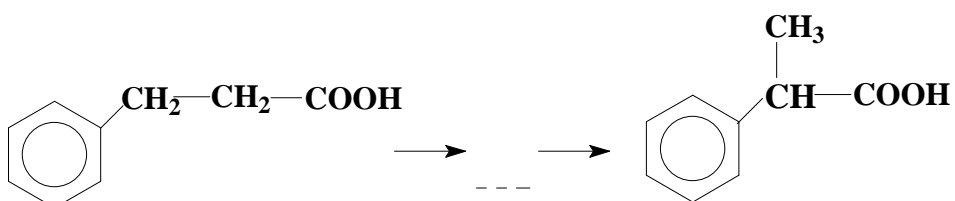
1)  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2 \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COCl}$

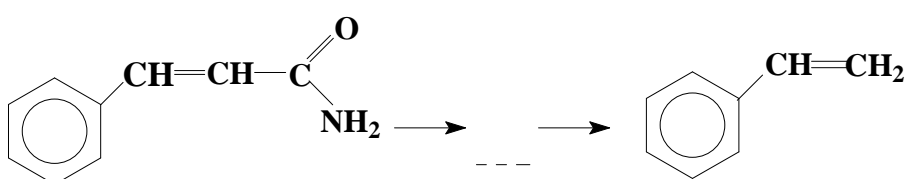
2)  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOCH}_3 \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

3)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{HCOH}$

4)  $\text{HCOH} \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7-\text{CONH}_2$

5)  $\text{CH}_3-\text{COOCH}_3 \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

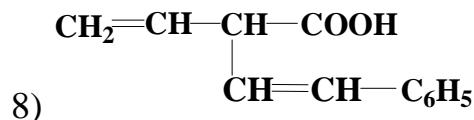
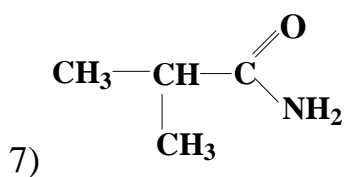
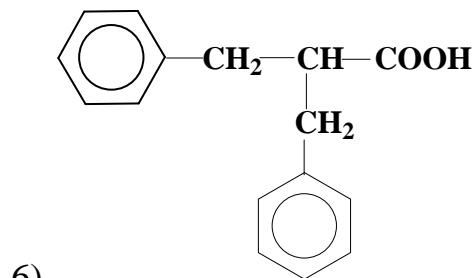
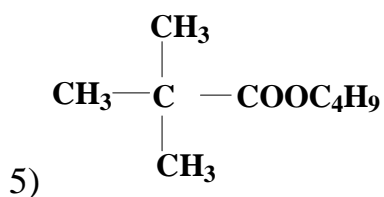
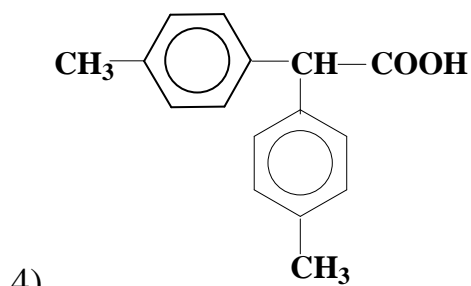
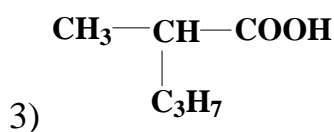
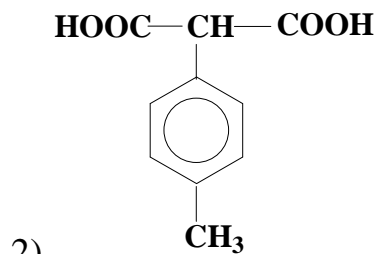
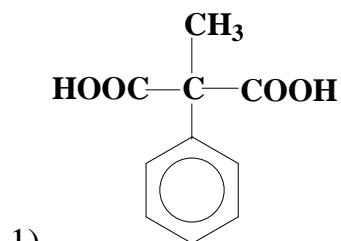
6) 

7) 



1) из метанола; 2) из уксусной кислоты; 3) из пропионовой кислоты; 4) из этанола; 5) из масляной кислоты).

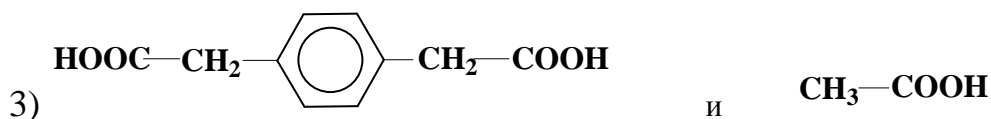
25. Из малонового эфира синтезируйте:

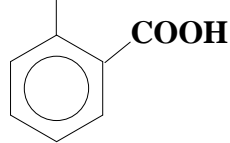
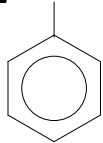
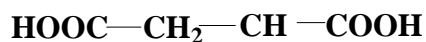


26. Сравните силу карбоновых кислот:

1)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3-\text{COOH}$ ;

2)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$  и  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ;

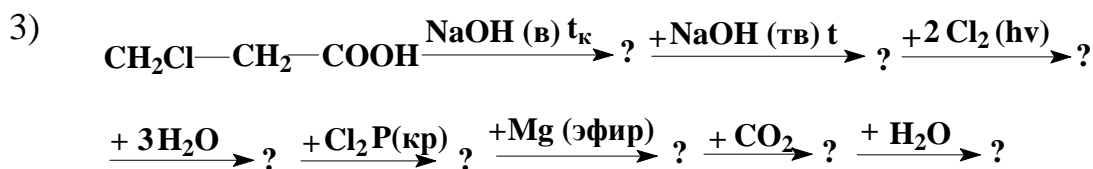
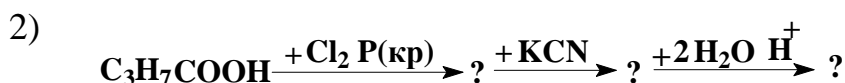
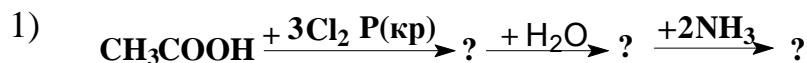




5)

и

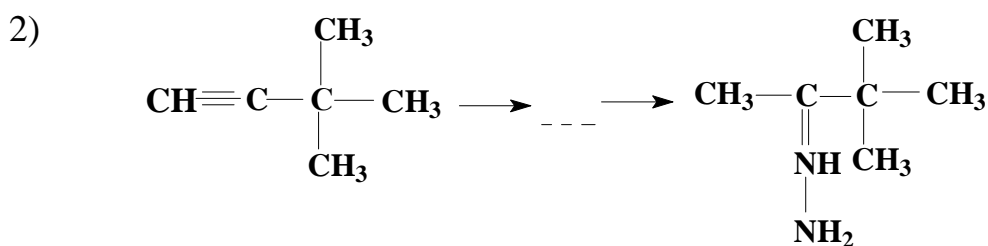
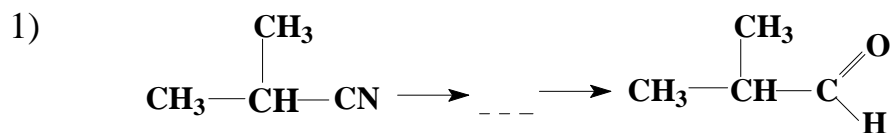
27. Осуществите превращения:



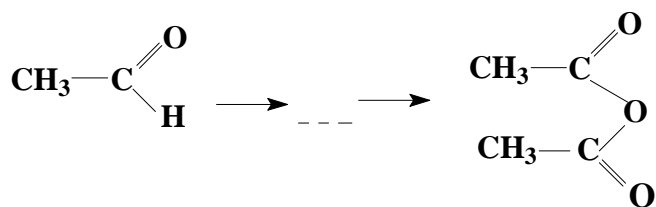
28. Напишите продукты реакции, образующиеся при взаимодействии:



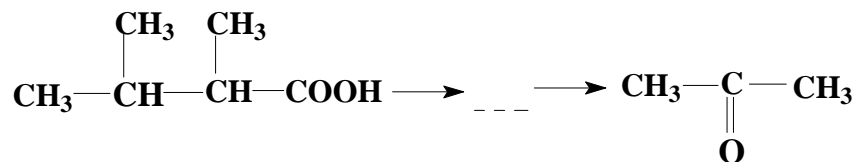
29. Осуществите следующие превращения, используя химические свойства углеводородов и их карбонилпроизводных:



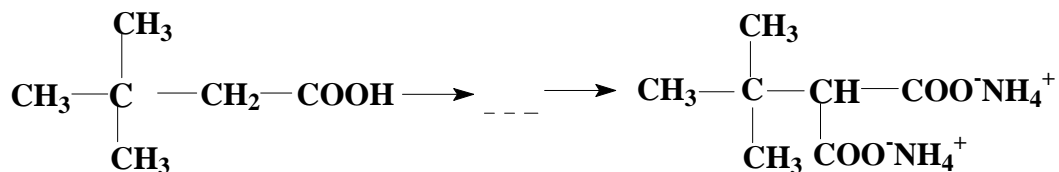
3)



4)



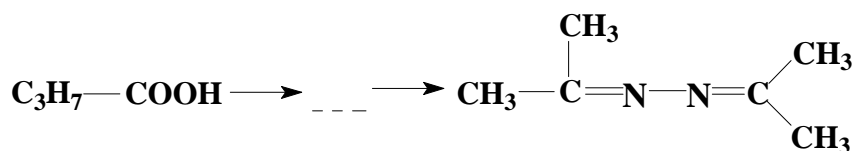
5)



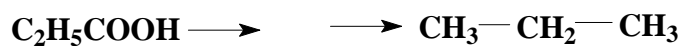
6)



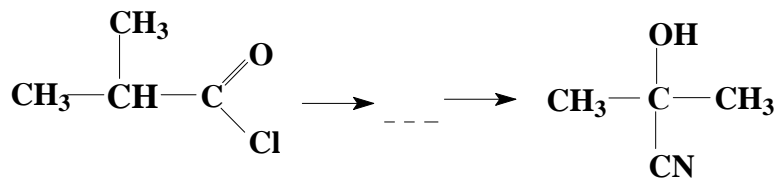
7)



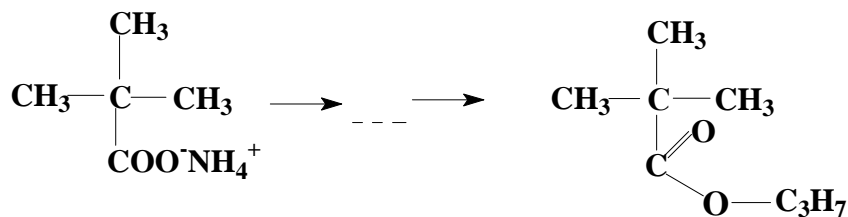
8)



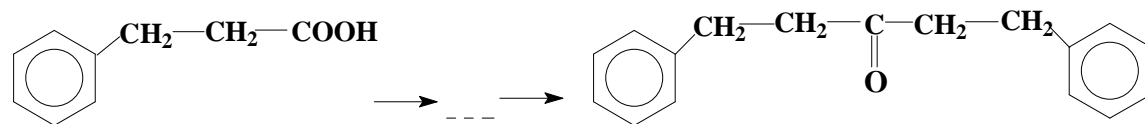
9)



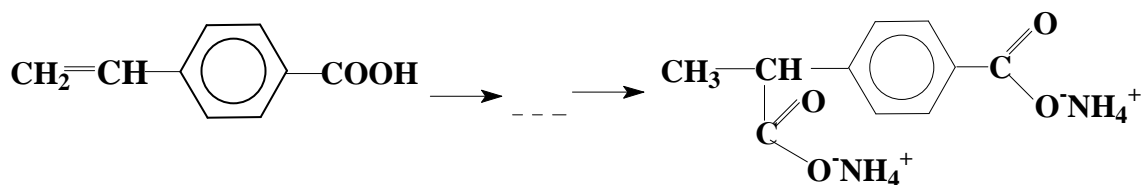
10)



11)

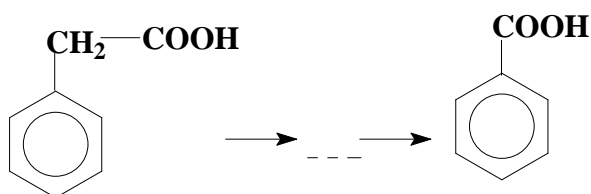


12)

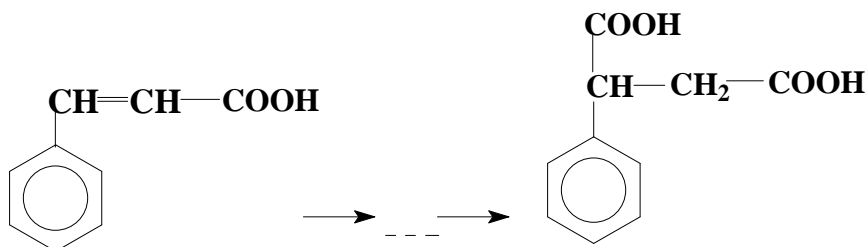


- 13)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_3 \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—C(=O)—O—CH(CH}_3\text{)—C}_2\text{H}_5$
- 14)  $\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—C(=O)—OC}_4\text{H}_9$
- 15)  $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{CH}_2\text{=CH—C(=O)Cl}$
- 16)  $\text{CH}_2\text{=CH—COOH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{HOOC—CH(CH}_3\text{)—COOH}$
- 17)  $\text{CH}_3\text{—C(=O)—C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)—C}_6\text{H}_5$
- 18)  $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{---} \longrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 19)  $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—COOCH}_3$
- 20)  $\text{H}_3\text{COOC—COOCH}_3 \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{O=C(NH}_2\text{)—C(NH}_2\text{)=O}$
- 21)  $\text{H}_3\text{COOC—CH=CH—COOCH}_3 \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{O=C(NaO)—C(NaO)=O}$
- 22)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH(CH}_3\text{)—COOH}$
- 23)  $\text{HOOC—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH} \longrightarrow \text{---} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—COOH}$

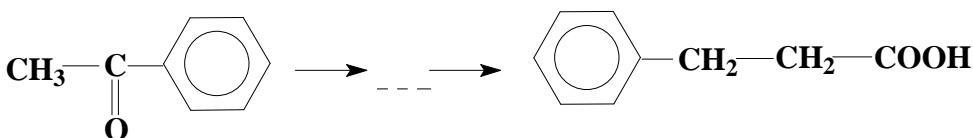
24)



25)



26)



### Список рекомендуемой литературы

#### а) основная литература:

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия. 2000.
2. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. II-ое издание 2001 г., III-е издание 2003 г.
3. Петров А.А. и др. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1981
4. Нейланд О.Я. Органическая химия. М: Высшая школа, 1990.

#### б) дополнительная литература:

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. т.1,2.-М: Химия, 1974.
2. Дж. Робертс, М. Кассерио. Основы органической химии, т.1,2.-М: Мир, 1975.
3. Р. Мориссон, Р. Бойд. Органическая химия, -М: Мир, 1974.



Учебное издание

Кувшинова Елизавета Михайловна  
Петров Олег Александрович  
Горнухина Ольга Владимировна  
Хелевина Ольга Григорьевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАРБОНИЛПРОИЗВОДНЫЕ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

Подписано в печать 17.10.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 5,16. Тираж 50. Заказ .

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и  
финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7