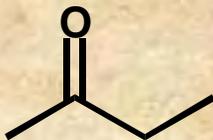


Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)

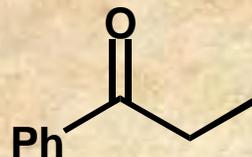
Номенклатура



бутанон-2
метилэтилкетон



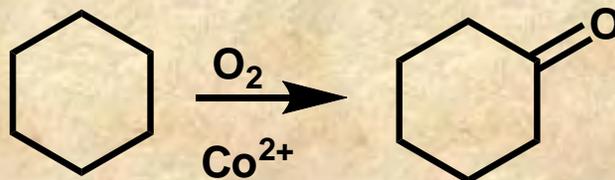
бутаналь
бутановый альдегид



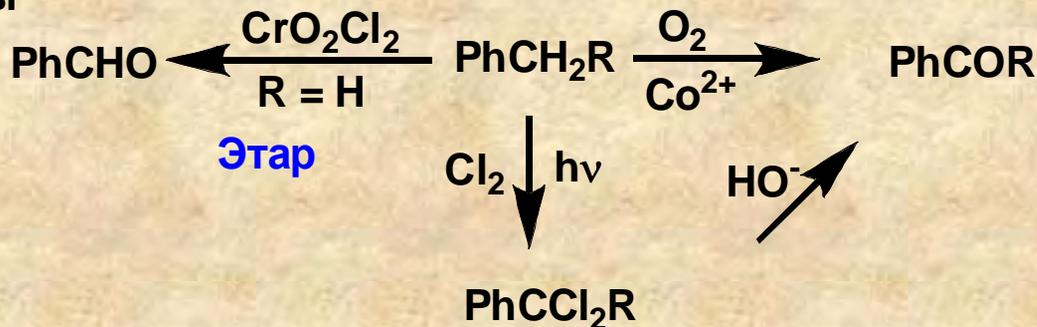
1-фенилпропанон-1
этилфенилкетон
пропиофенон

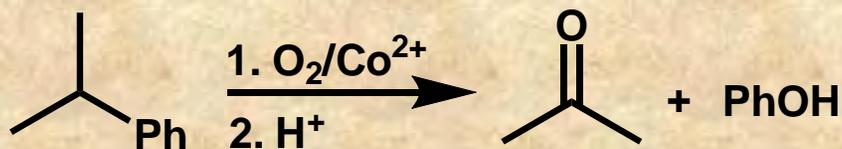
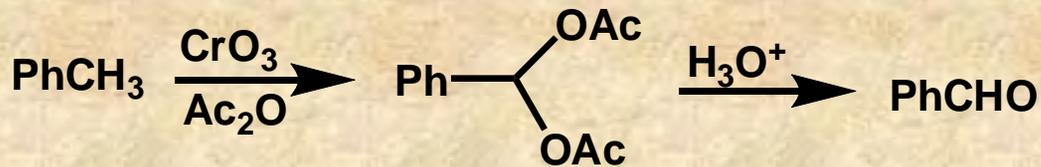
Методы получения

Из углеводородов

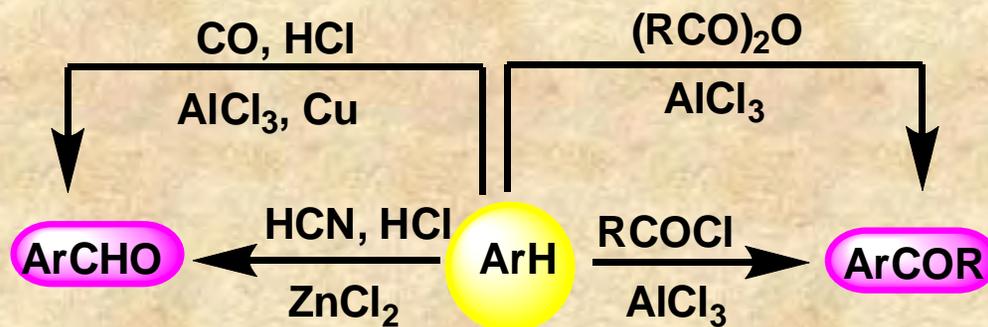


алкилбензолы

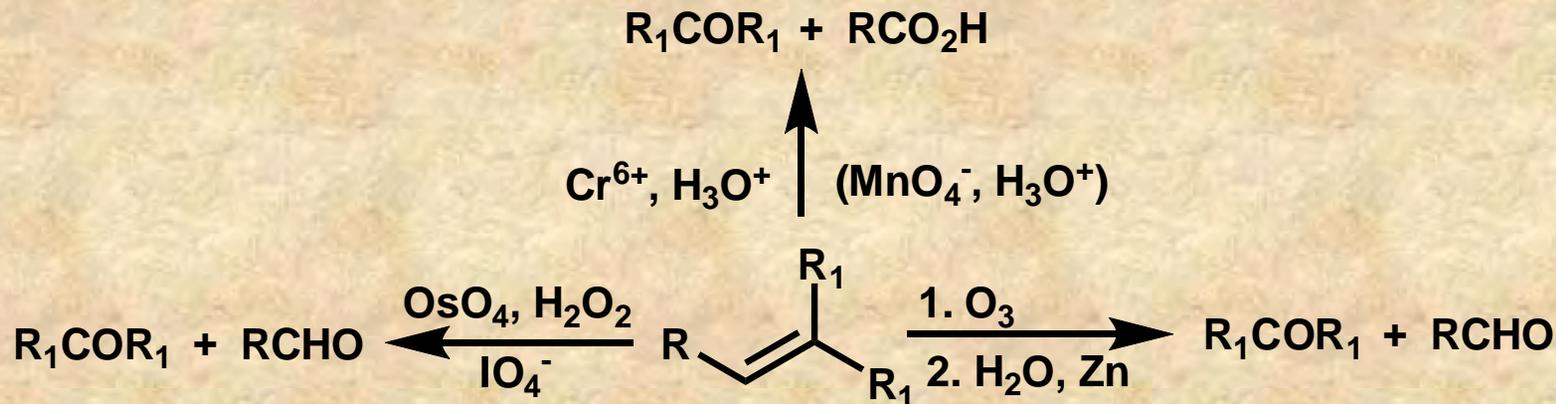


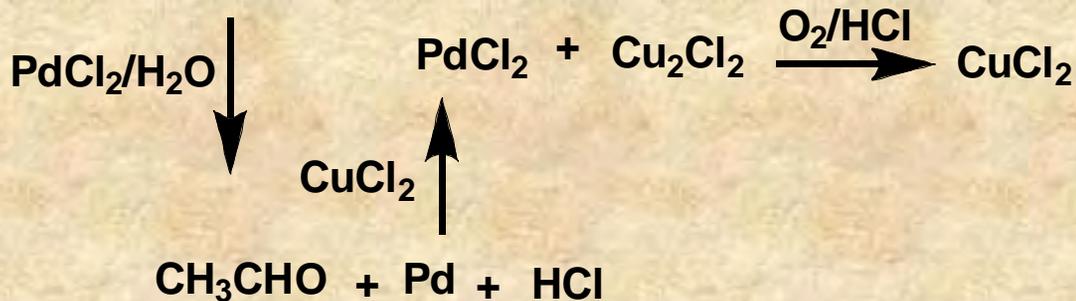


Ароматическое электрофильное замещение

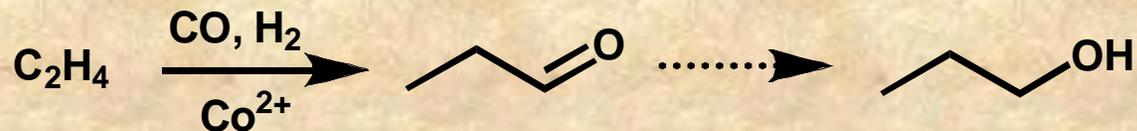


алкены

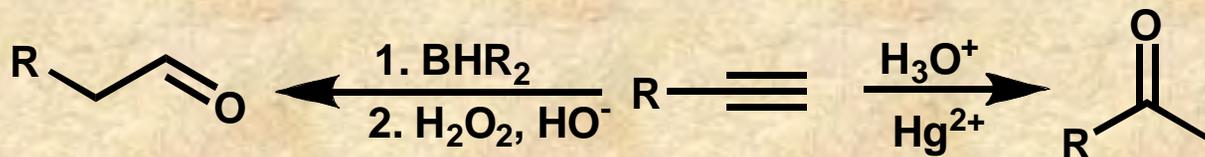




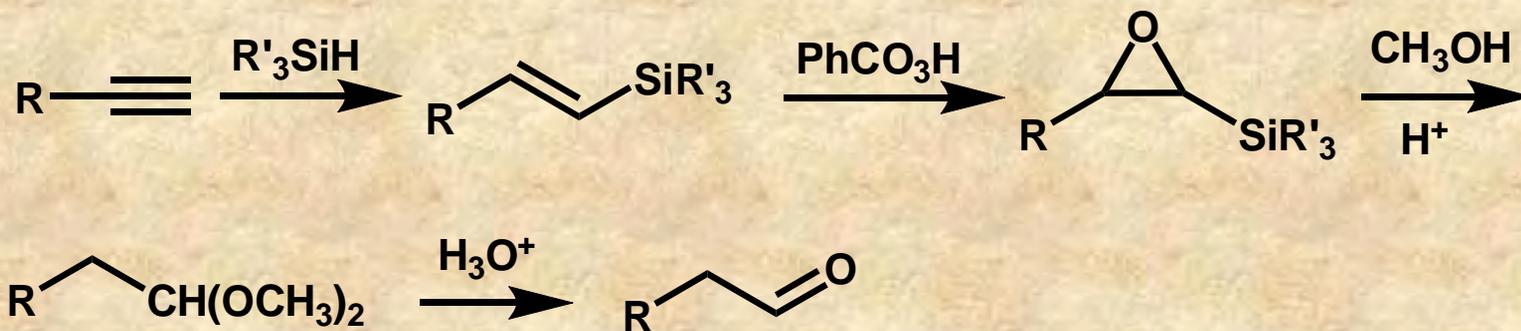
Реппе



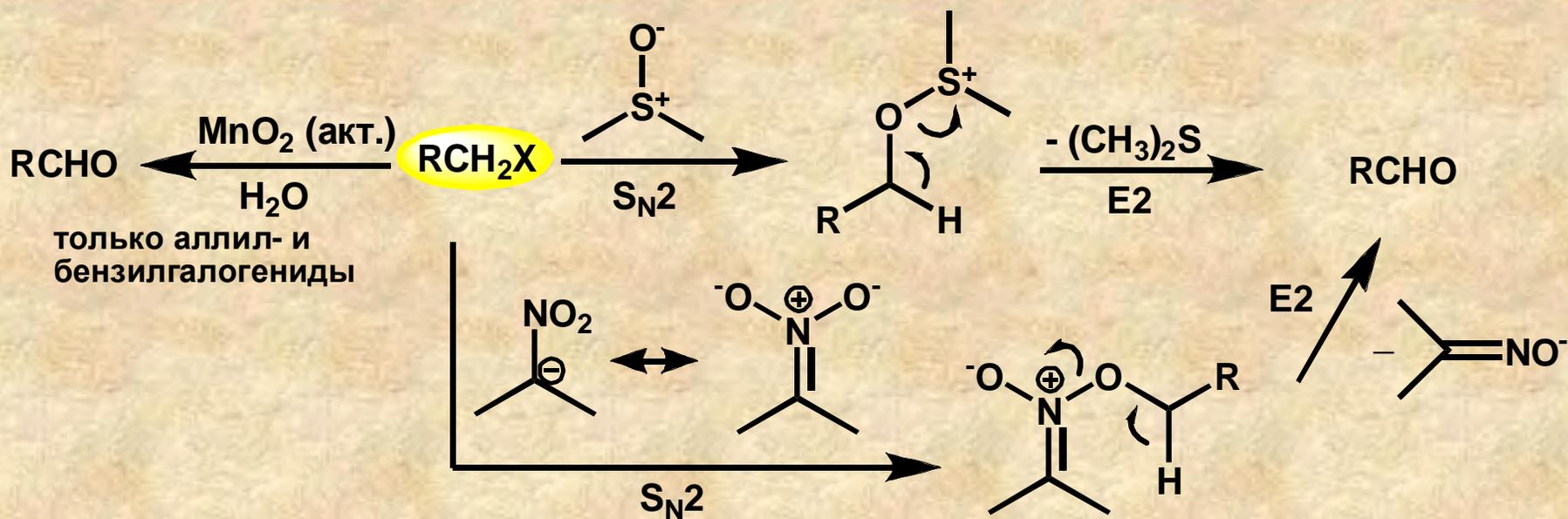
алкины



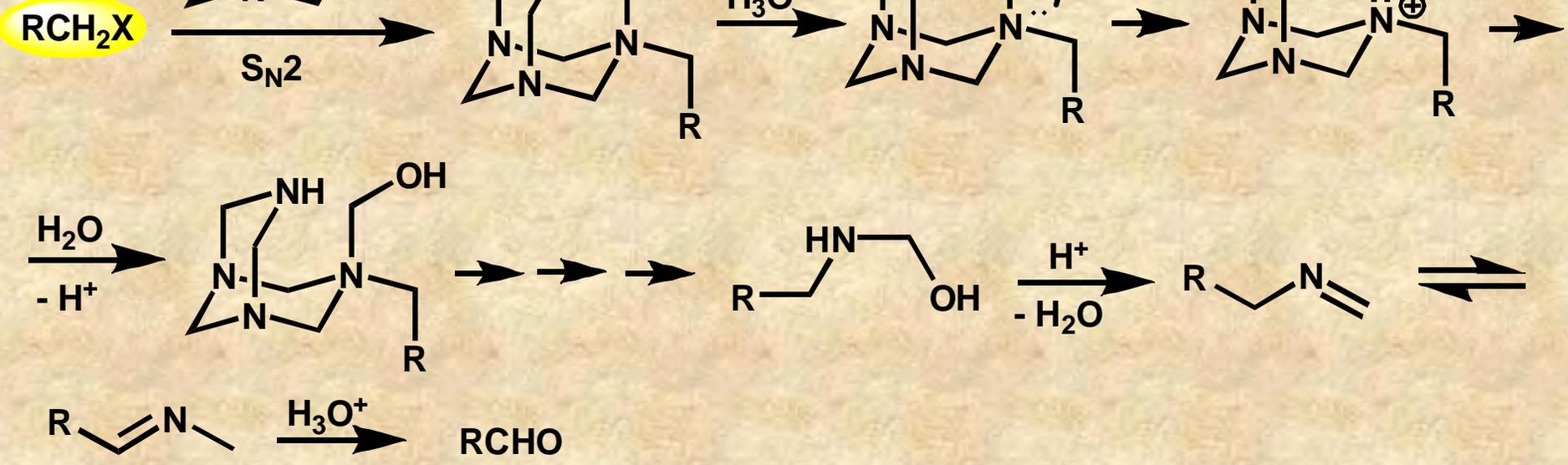
Кучеров



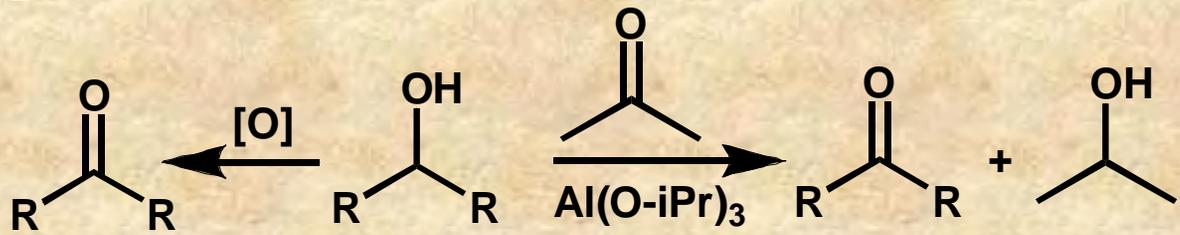
Окисление галогенпроизводных



Соммле



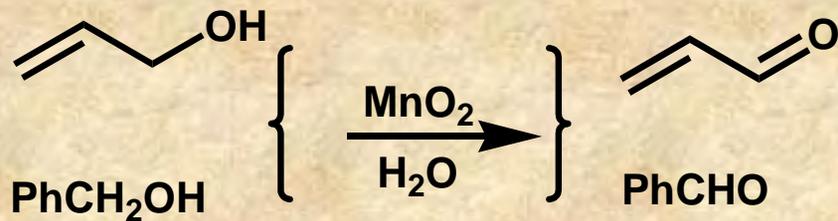
Из спиртов



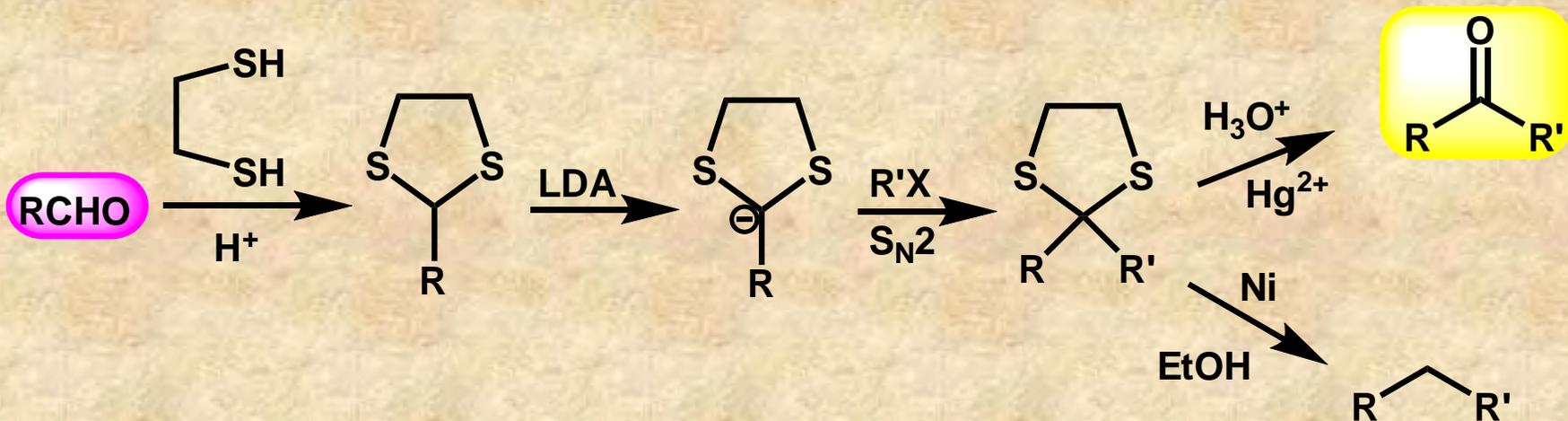
[O] = Cr⁶⁺, MnO₄⁻, X₂/HO⁻

Оппенауэр

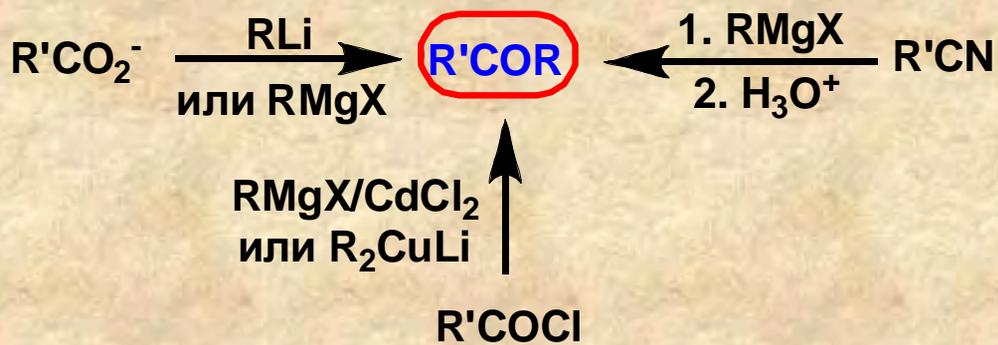


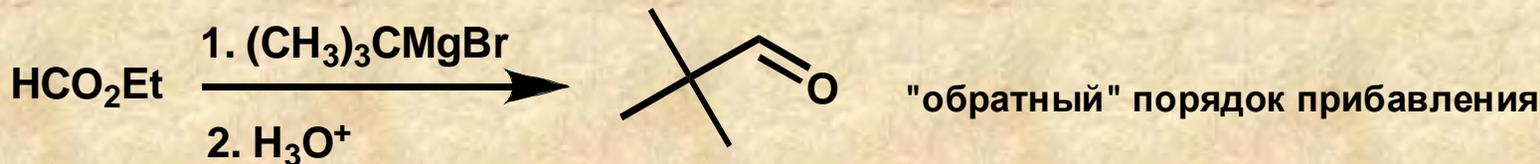


Синтез кетонов из альдегидов

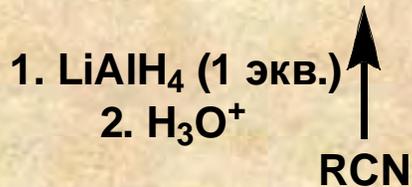
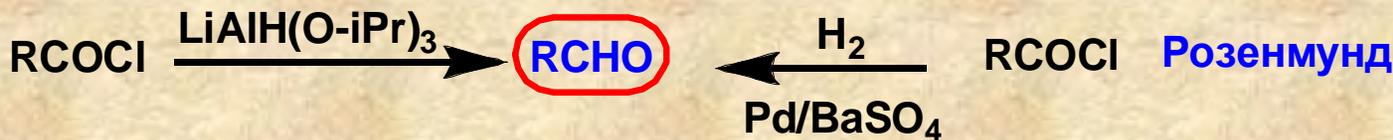
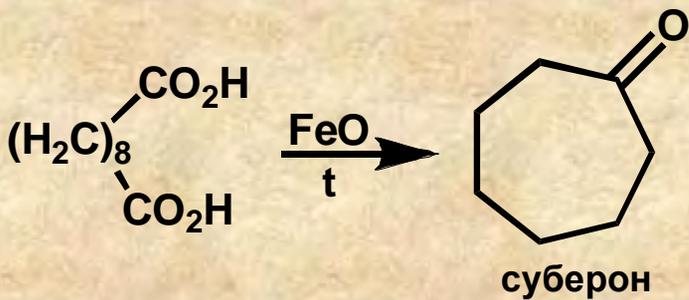
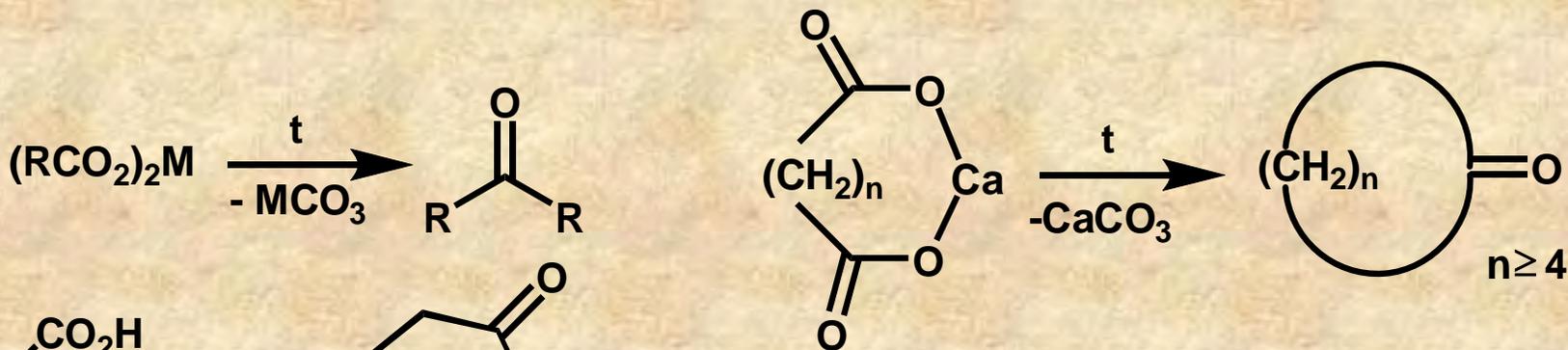


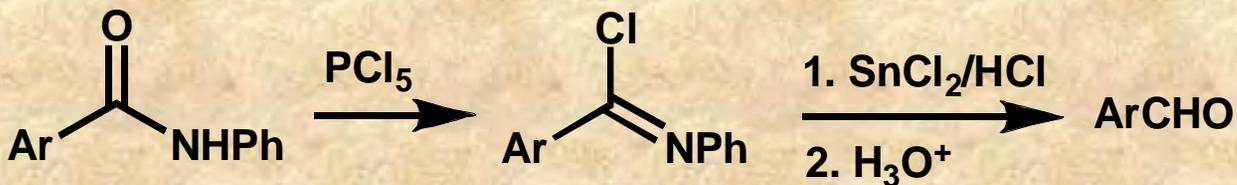
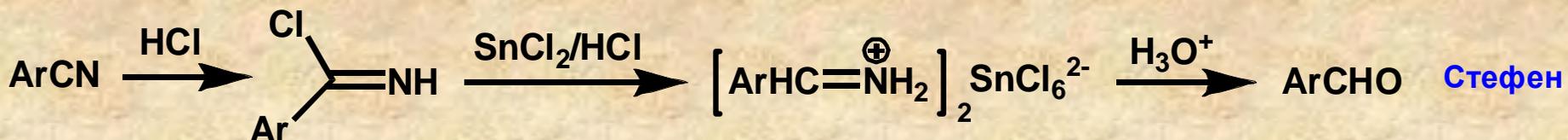
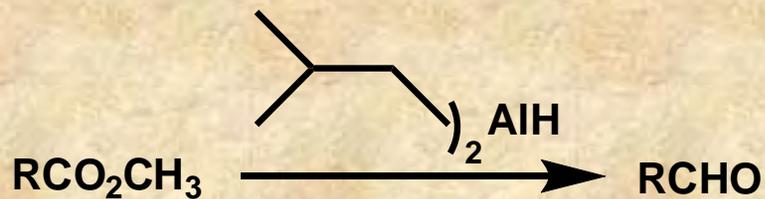
Из производных карбоновых кислот





Пиролиз солей карбоновых кислот

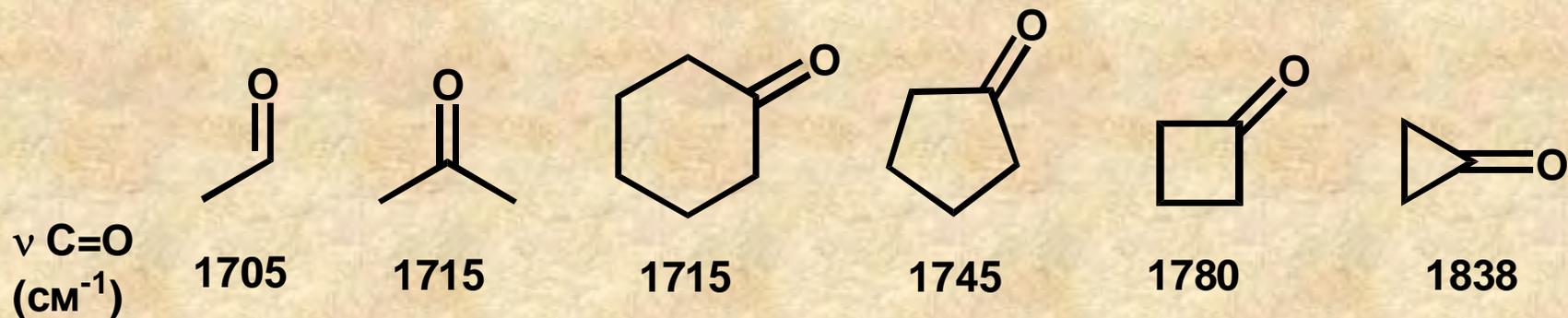




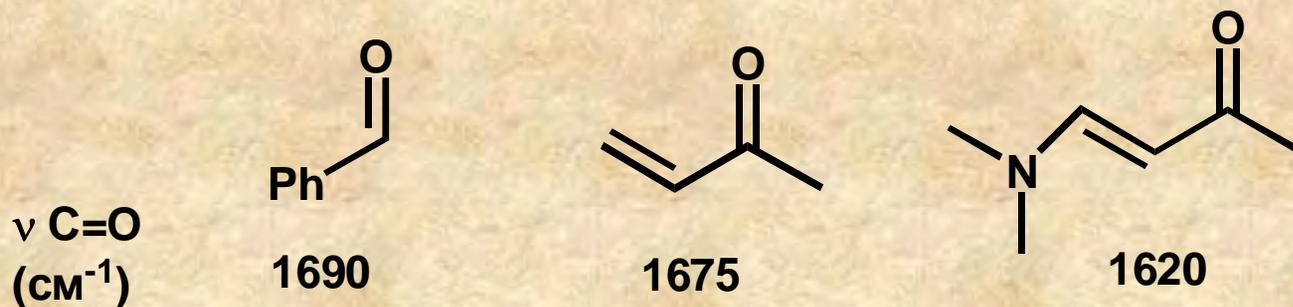
Свойства карбонильных соединений

Высокая полярность связи C=O – большой дипольный момент, апротонные диполярные растворители. Хорошая растворимость в воде.
 Более низкая температура кипения, чем у соответствующих спиртов.

ИК-спектр: «нет полосы поглощения карбонильной группы в спектре – нет карбонильной группы в молекуле!»

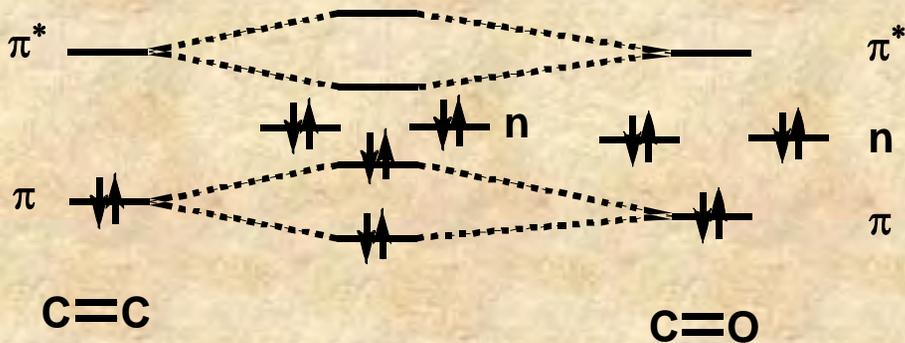


Влияние сопряжение на положение полосы поглощения связи C=O



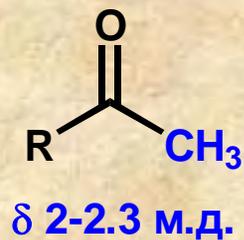
Электронное строение – УФ-спектроскопия.

МО гетеробутадиена 



Возможность электронного перехода $n \rightarrow \pi^*$ обеспечивает интенсивное поглощение с максимумом при 220 нм ($\epsilon \sim 10^3$)

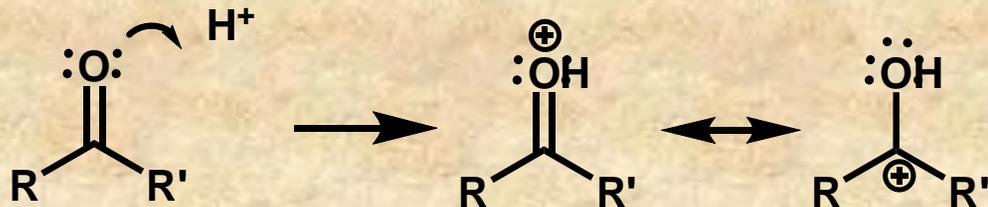
ЯМР ^1H



дезэкранирующее
и анизотропное влияние
карбонильной группы

Реакционная способность карбонильной группы

Взаимодействие с **электрофилом** – образование связи за счет электронов на несвязывающем уровне (неподеленной пары электронов)

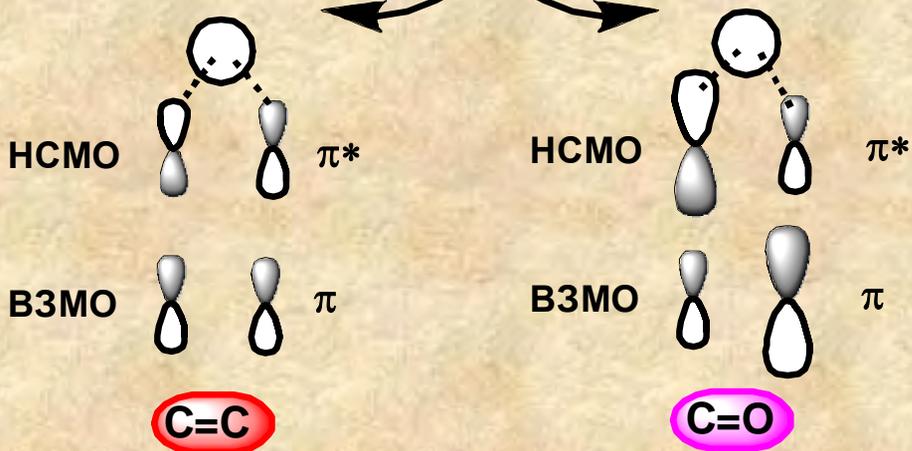


Связь $\text{C}=\text{O}$ полярная вследствие большей электроотрицательности атома кислорода, что обеспечивает возможность **нуклеофильной атаки** по атому углерода



Реакция с **нуклеофилом** – взаимодействие нижней свободной молекулярной орбиталью – **НСМО**, возможно вследствие ее несимметричности

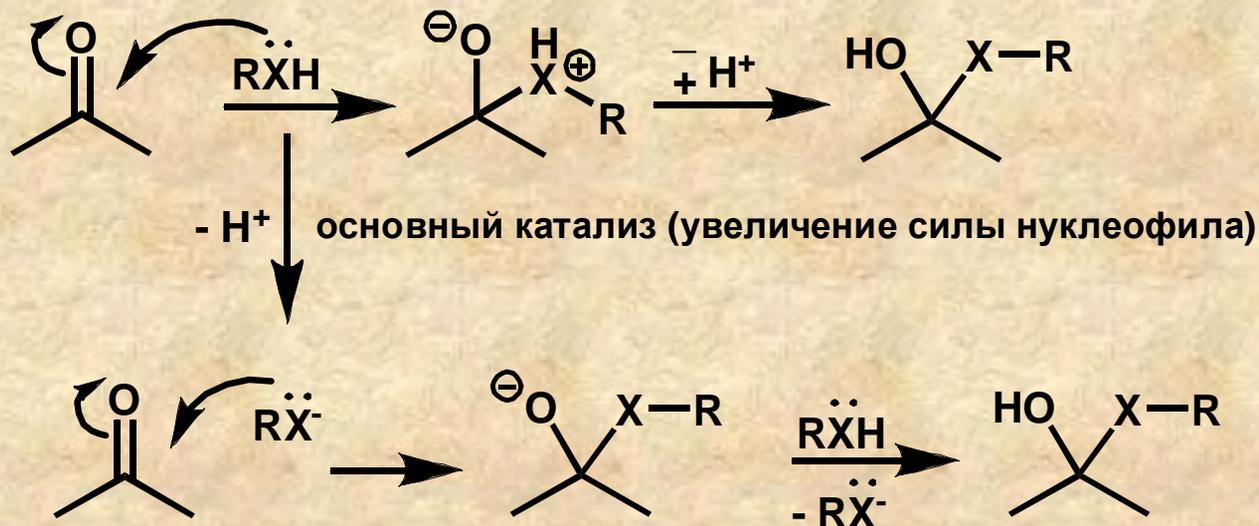
орбиталь нуклеофила с
неподделенной парой электронов

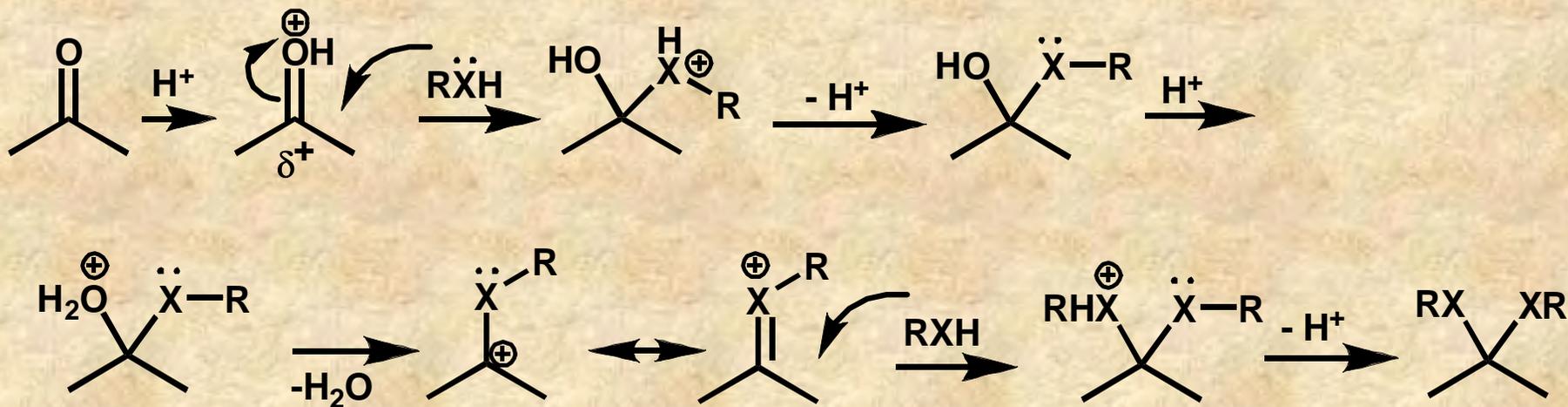


связывающее взаимодействие
равно антисвязывающему

связывающее взаимодействие
больше антисвязывающего

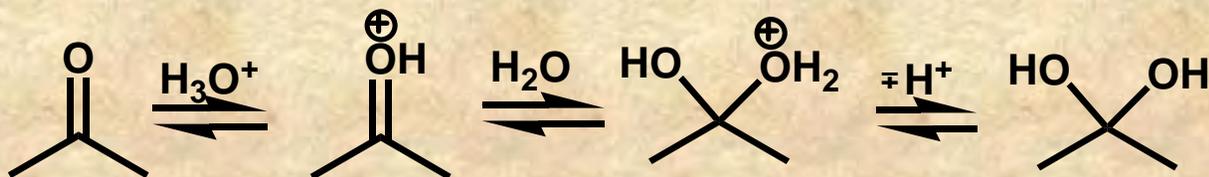
Реакции нуклеофильного присоединения

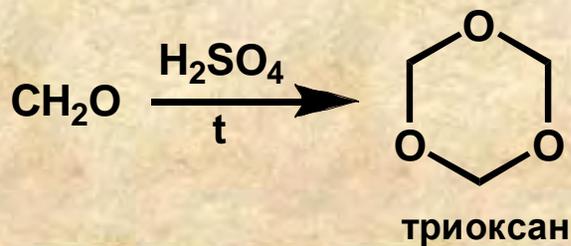
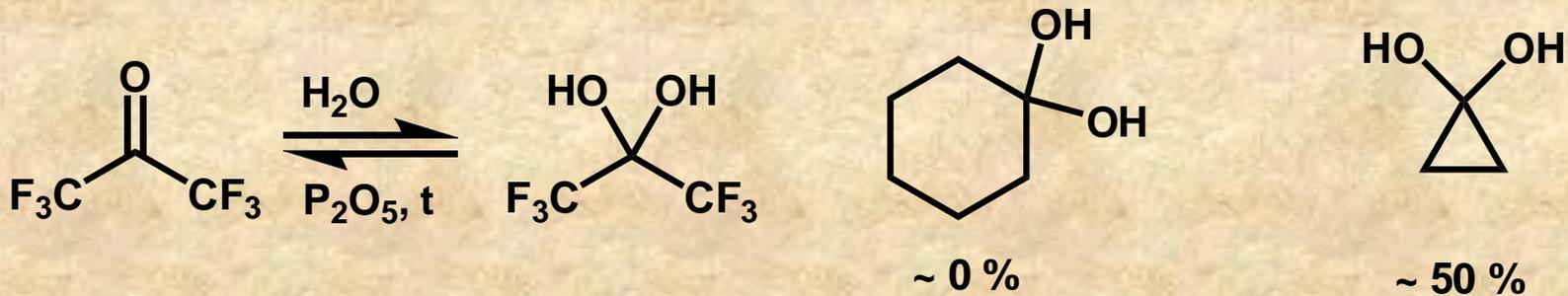
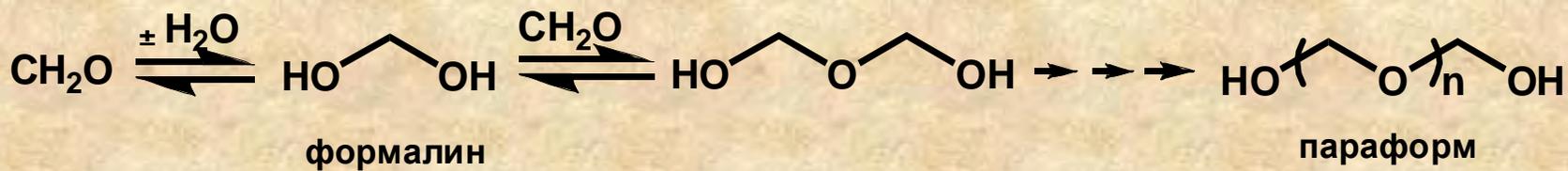
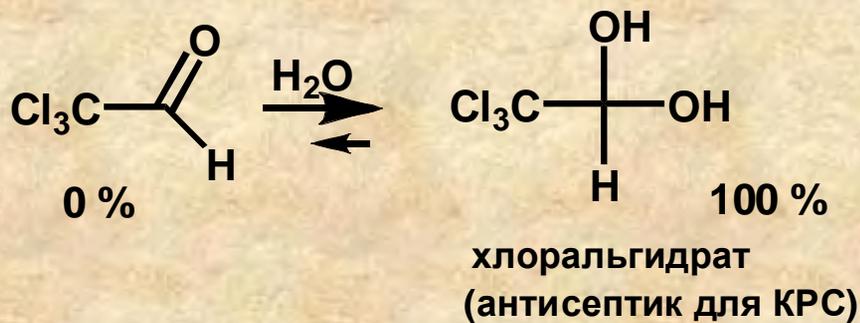


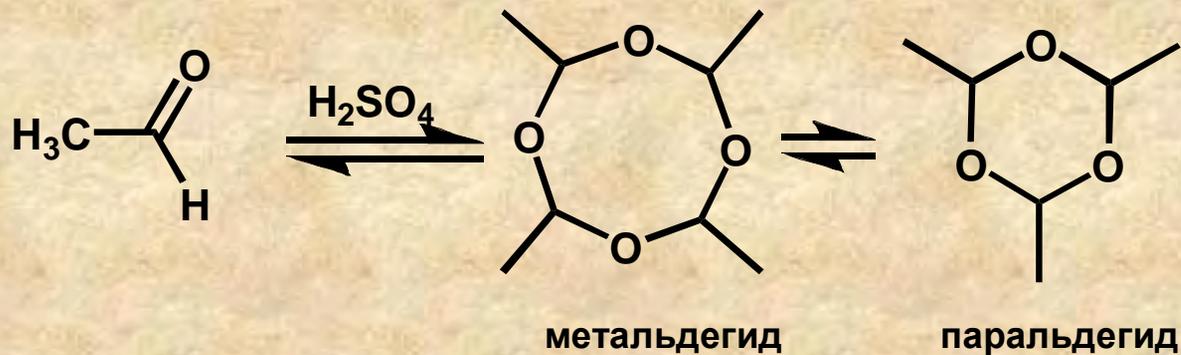


O-нуклеофилы (вода, спирты)

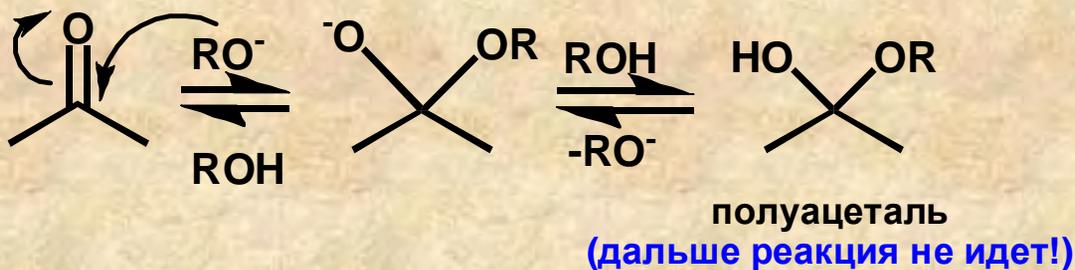
Реакция гидратации обратима, равновесие, как правило, смещено влево. Альдегиды в большей степени находятся в гидратной форме (атом водорода является акцептором по сравнению с алкилом, стерика – переход от sp^2 к sp^3 -гибридному атому), акцепторные заместители способствуют образованию гидратной формы (увеличение положительного заряда на карбонильном атоме углерода).



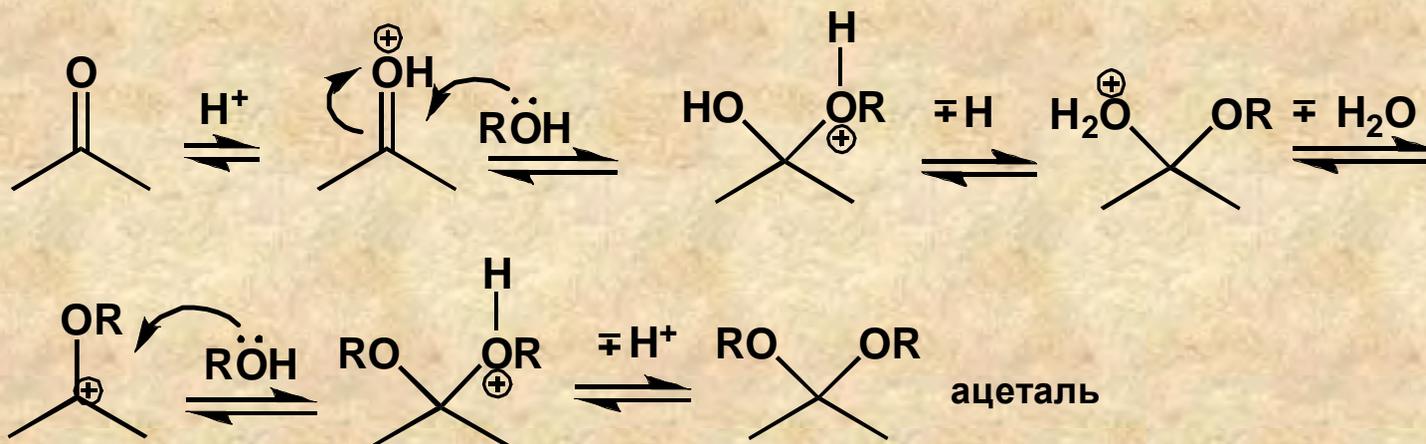




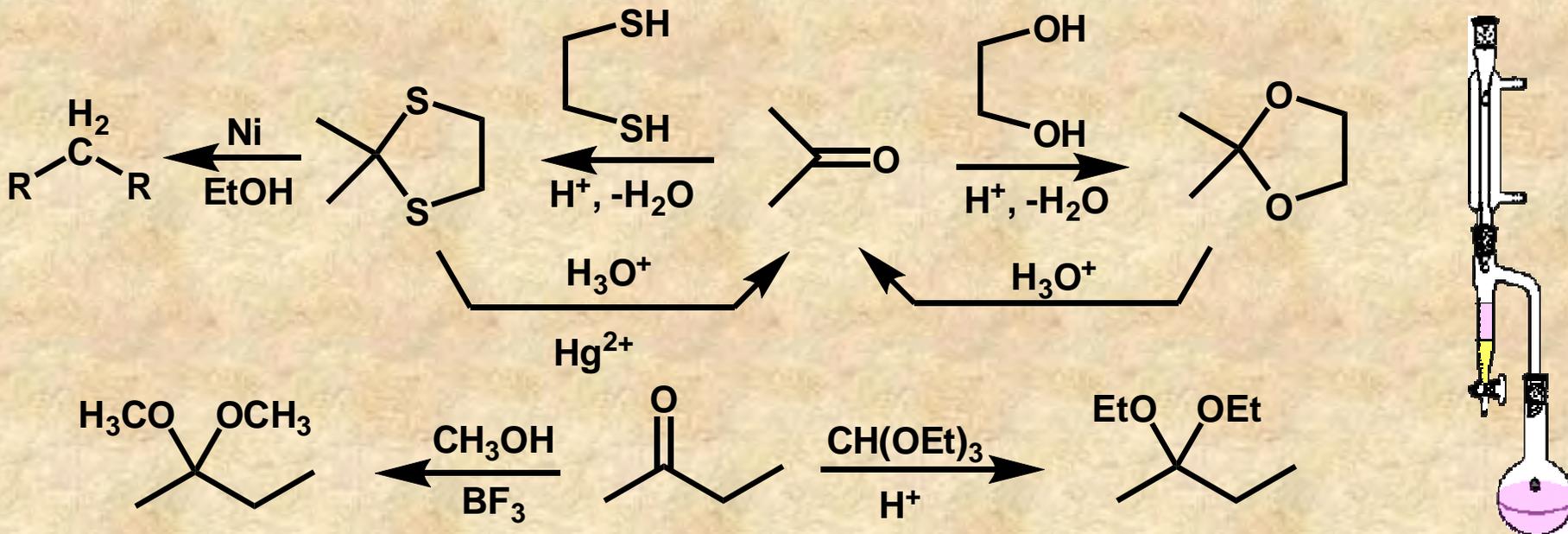
Спирты. Основной катализ



Спирты. Кислотный катализ

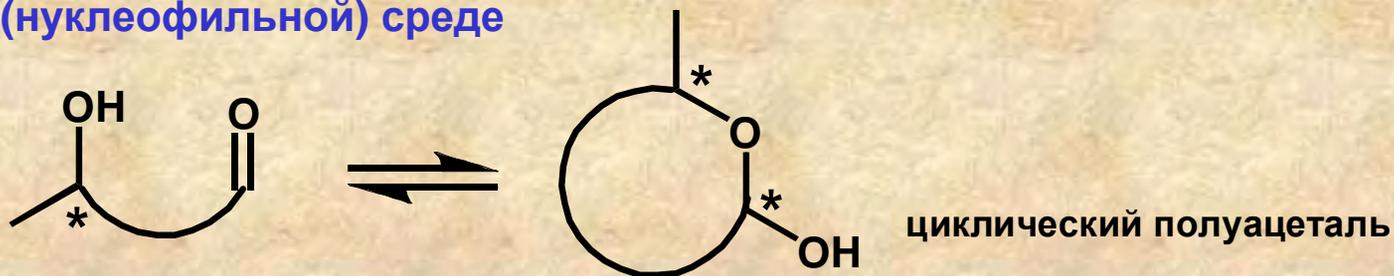


Реакция обратима. Для протекания слева направо необходимо удаление воды, справа налево реакция идет в водном растворе (избыток воды)



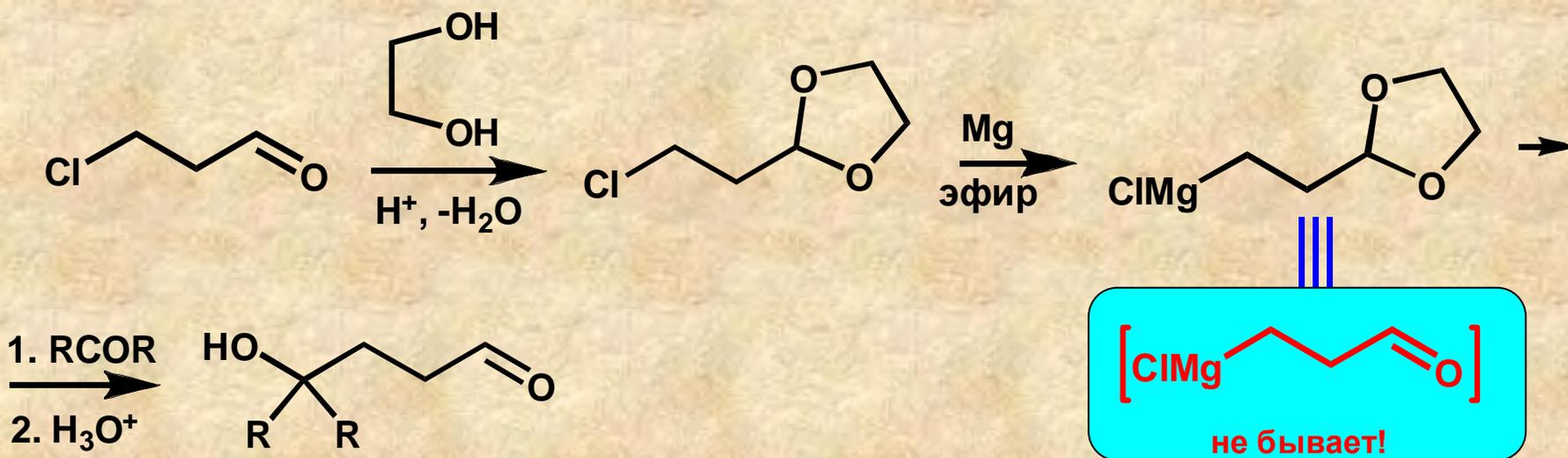
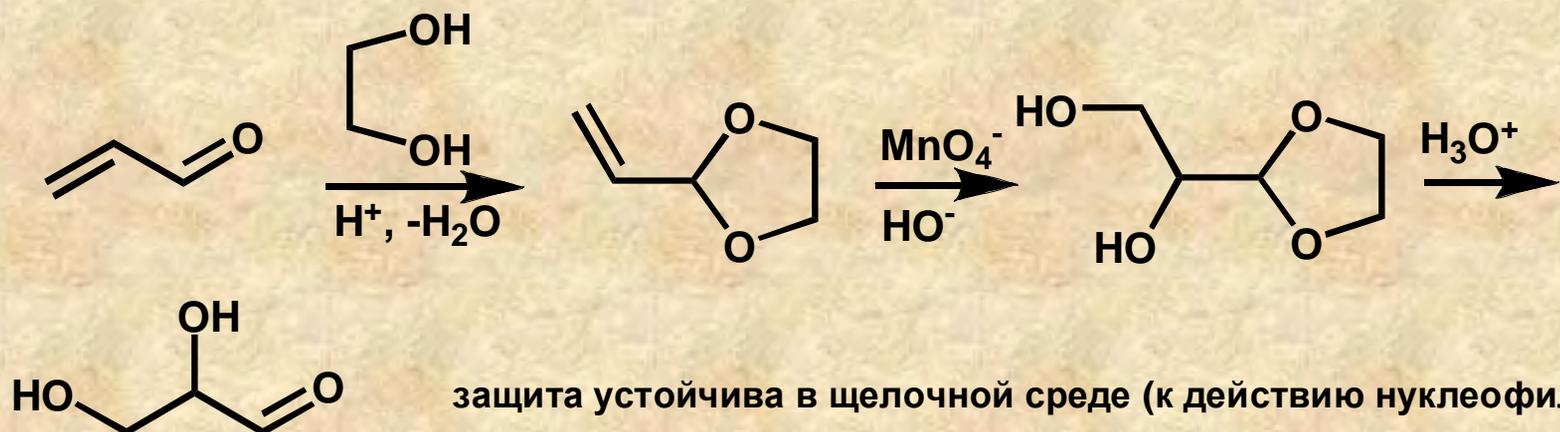
Ацетали (кетали) устойчивы к действию нуклеофилов, гидролизуются в кислой среде

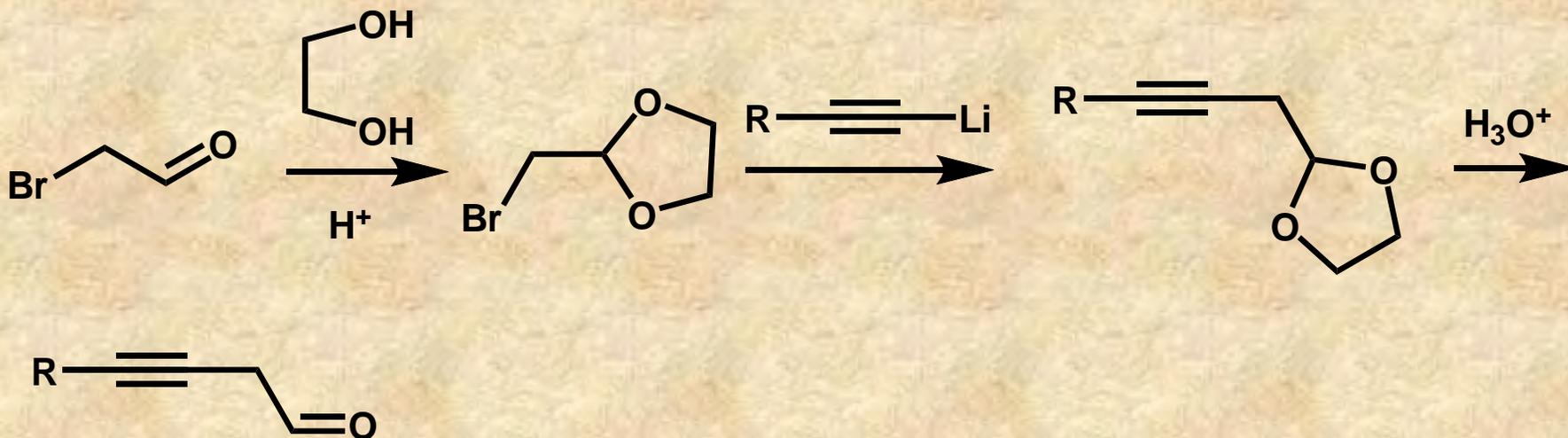
Полуацетали гидролизуются с образованием карбонильных соединений как в кислой, так и в основной (нуклеофильной) среде



кольчато-цепное таутомерное равновесие (углеводы, мутаротация - изменение величины оптического вращения)

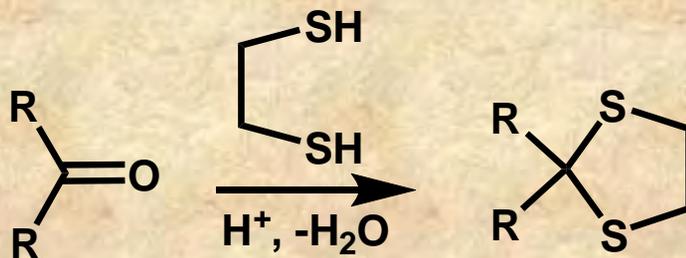
Ацеталь как защитная группа

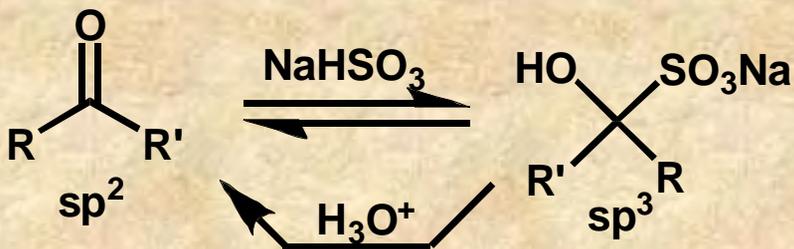
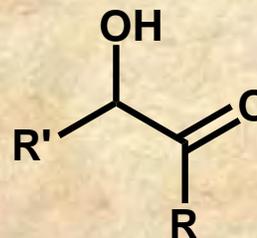
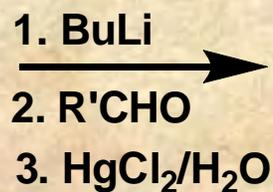
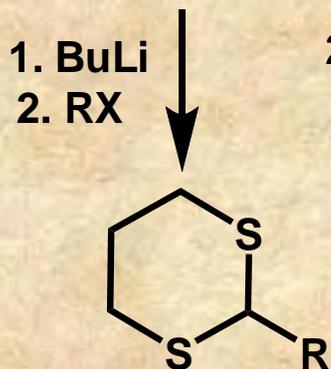
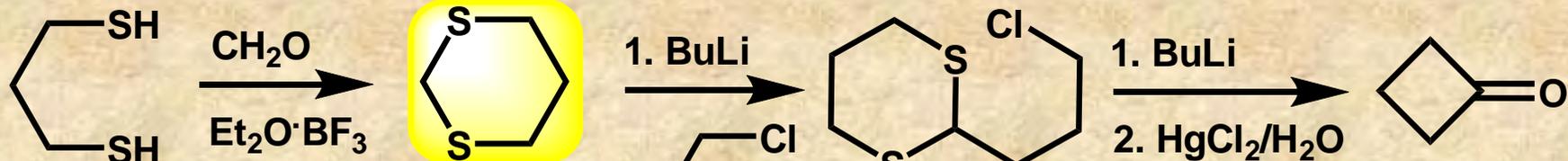




S-нуклеофилы

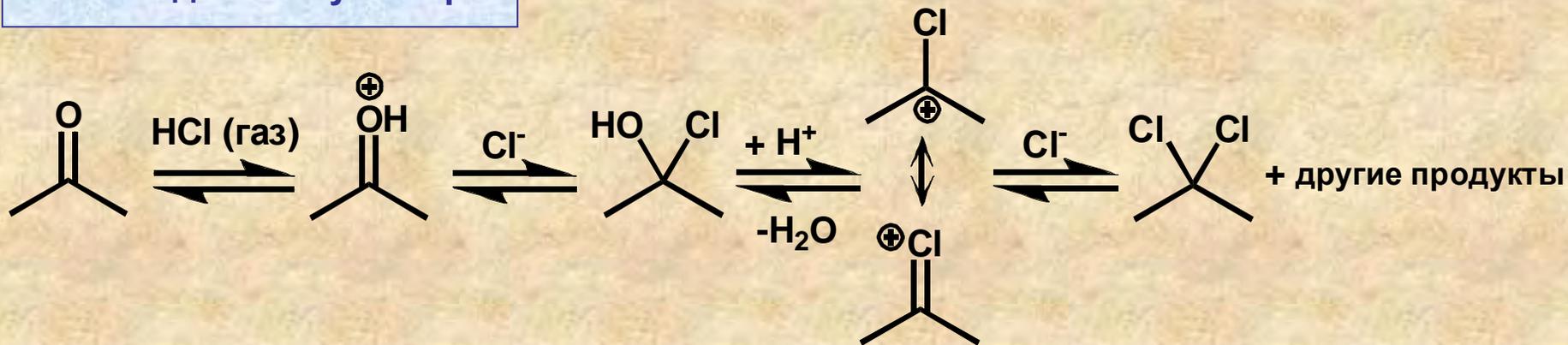
Тиоспирты (меркаптаны) реагируют с карбонильными соединениями аналогично спиртам, например:

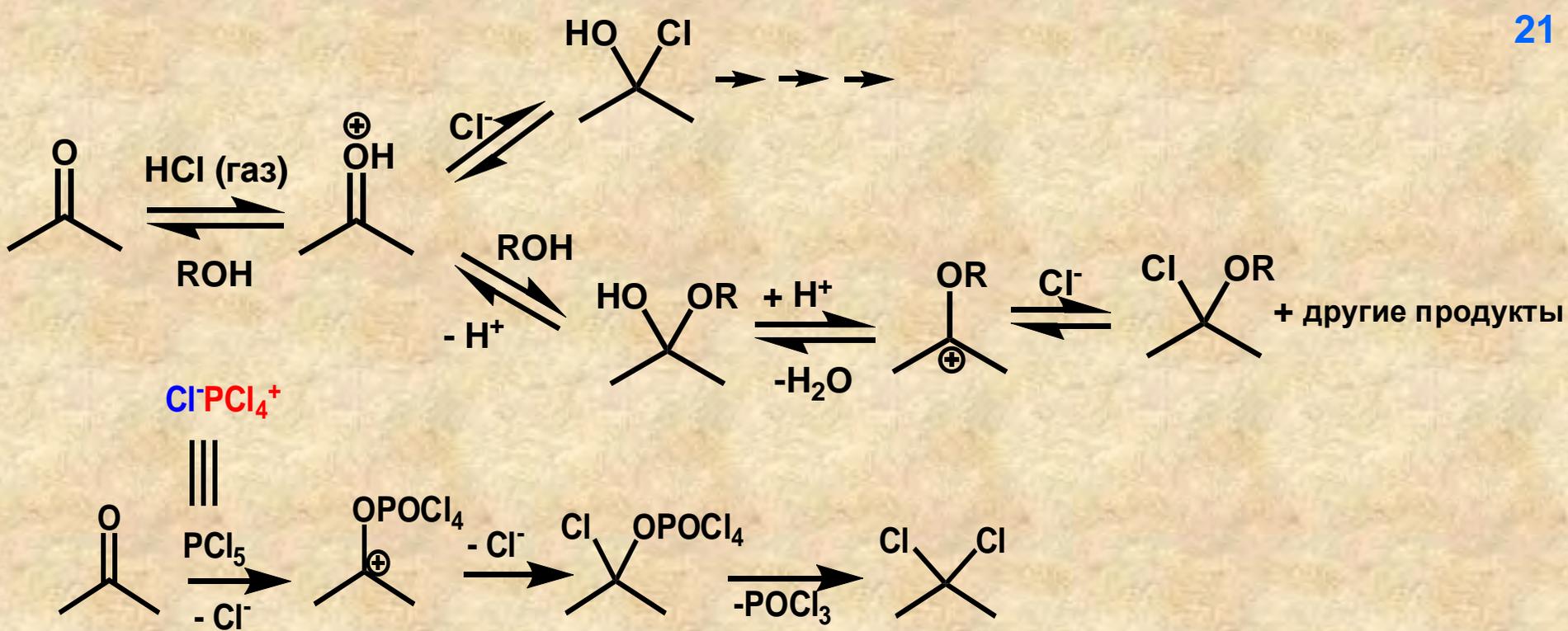




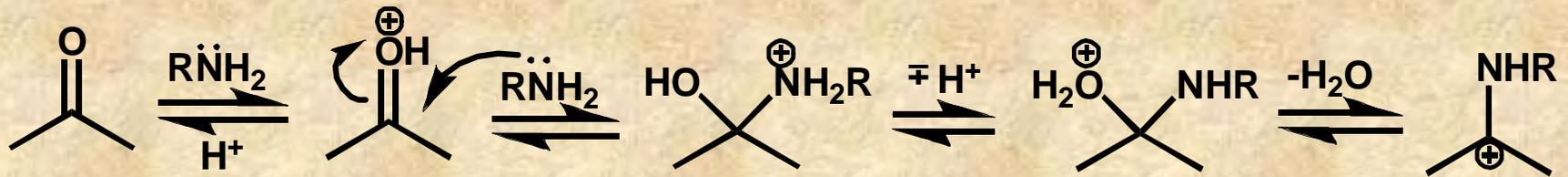
Бисульфитное производное - образуют альдегиды и пространственно незатрудненные кетоны.
 Растворимо в воде и может быть использовано для отделения альдегидов.

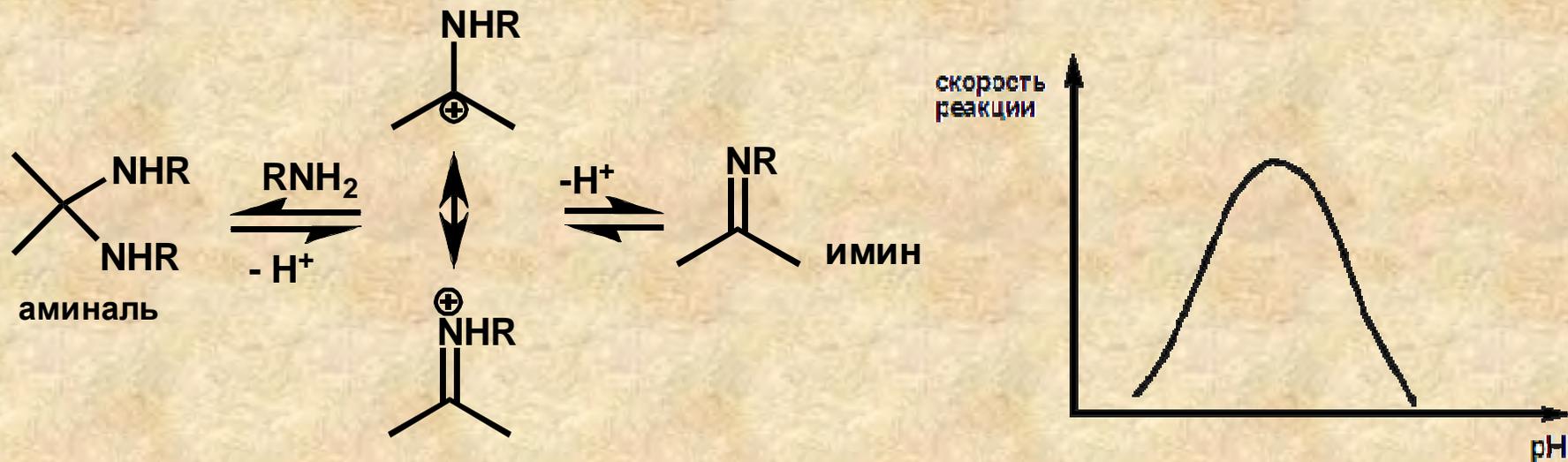
Галогенид-ион - нуклеофил



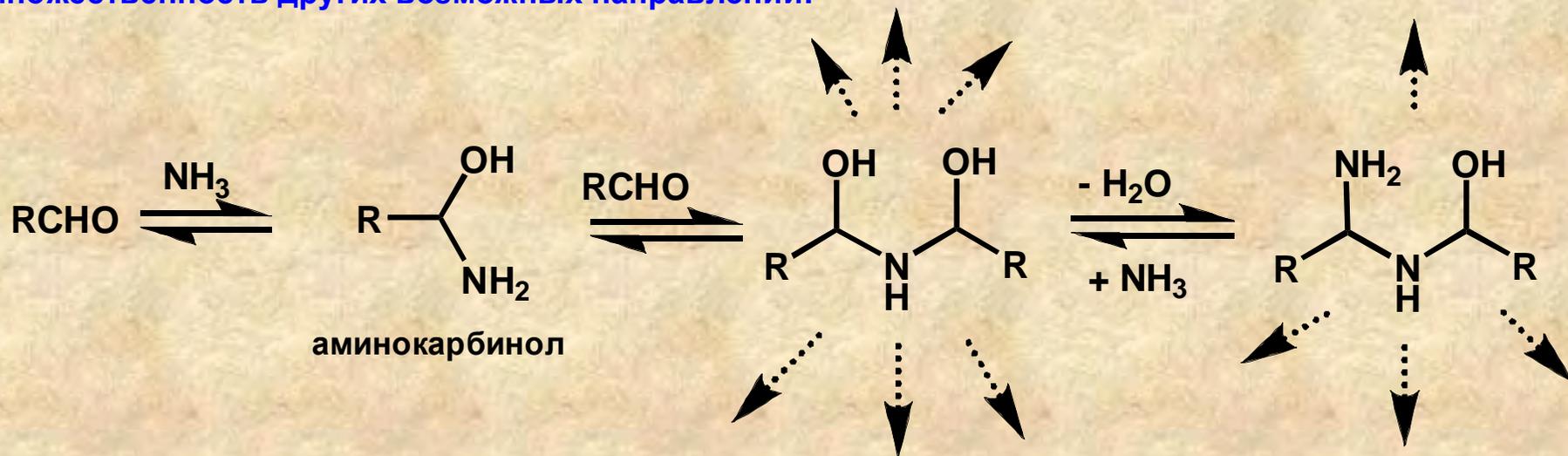


N-нуклеофилы

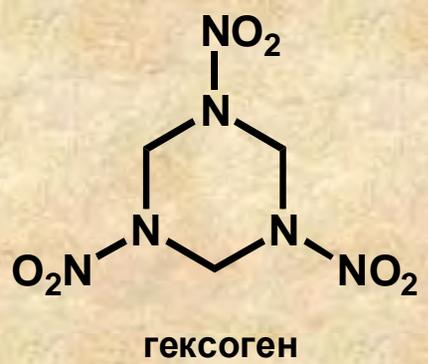
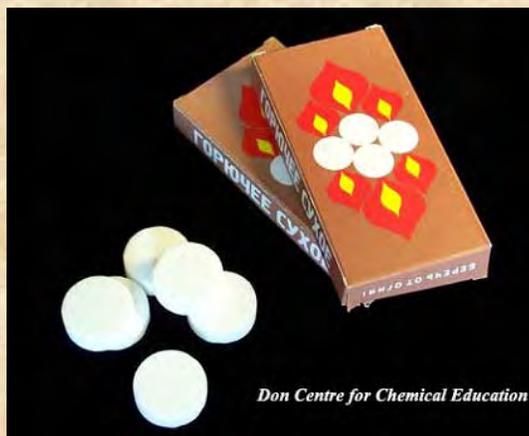
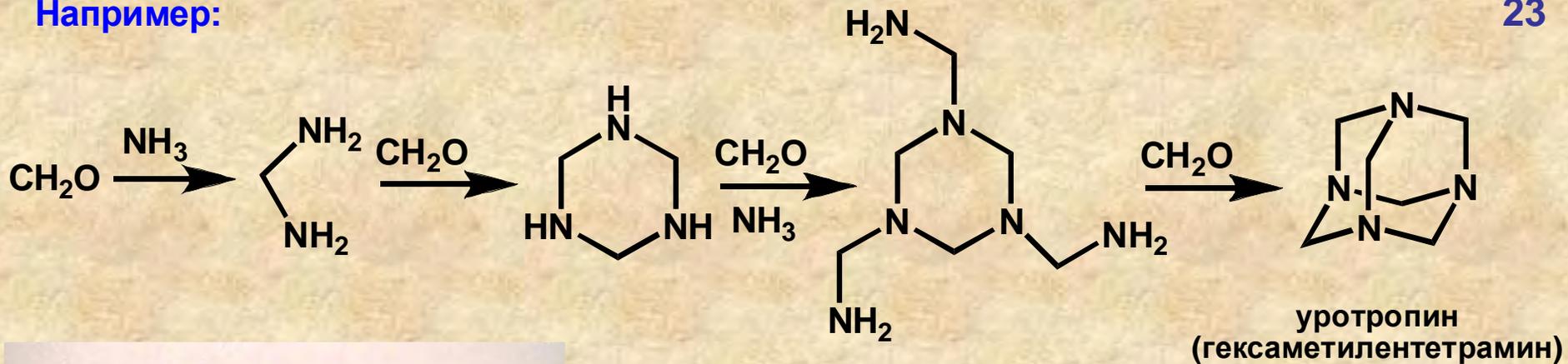


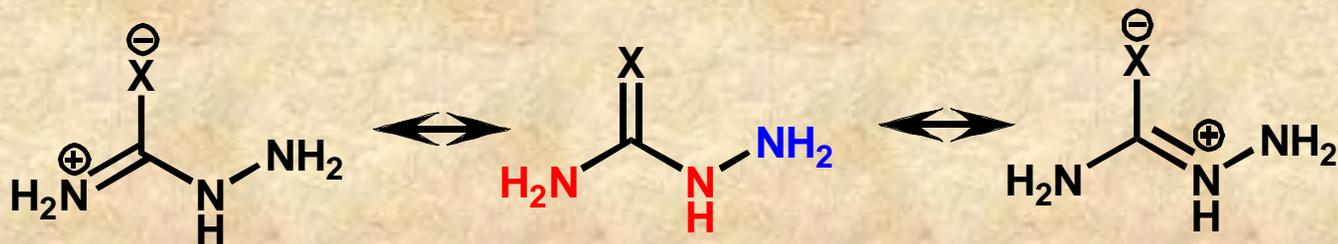
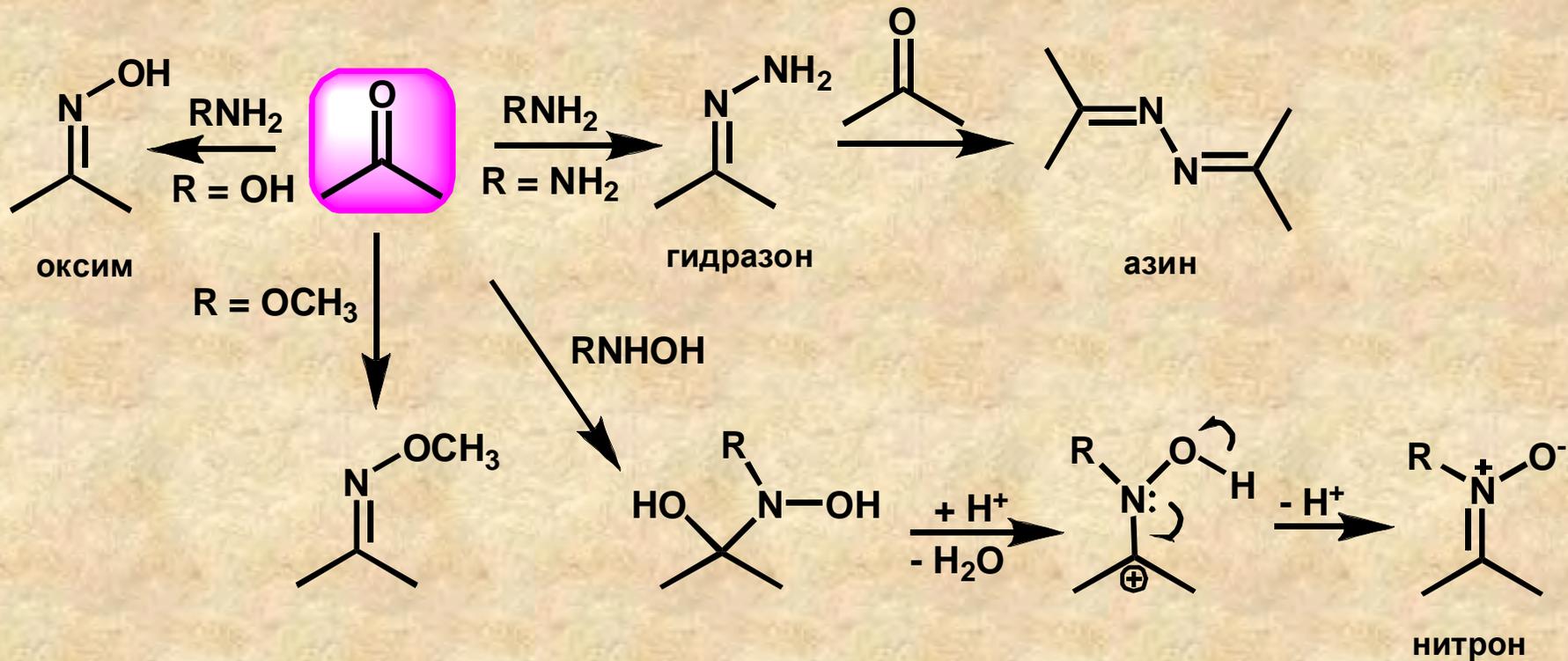


Множественность других возможных направлений!



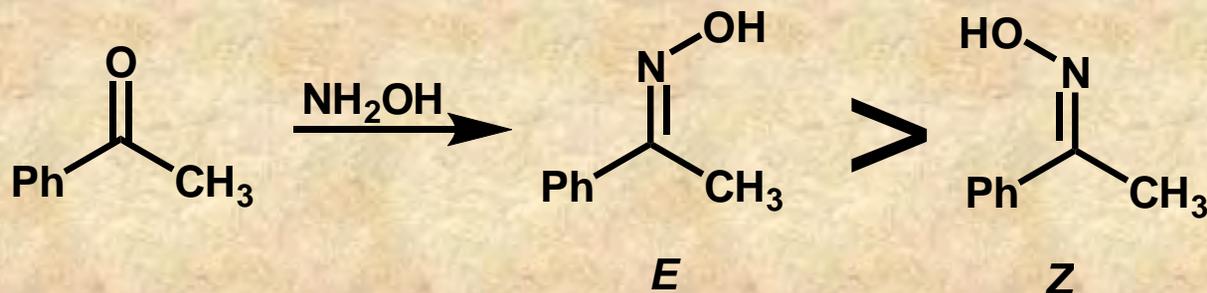
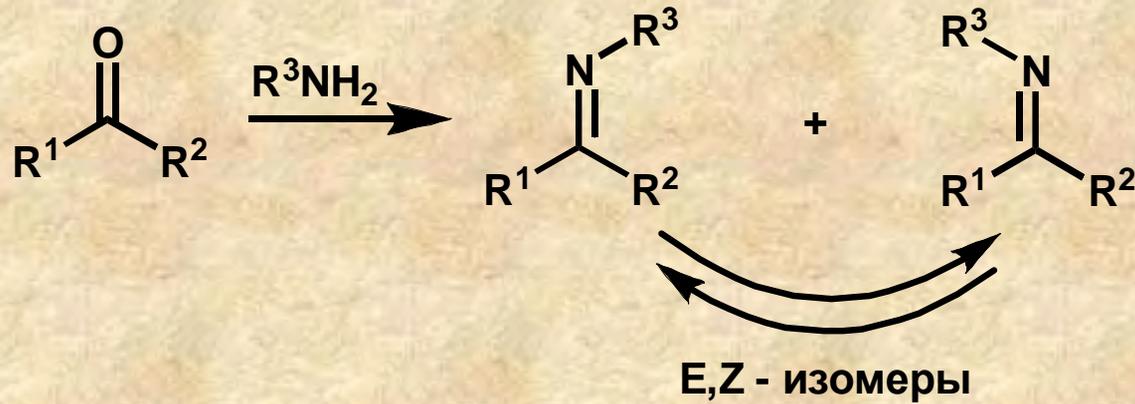
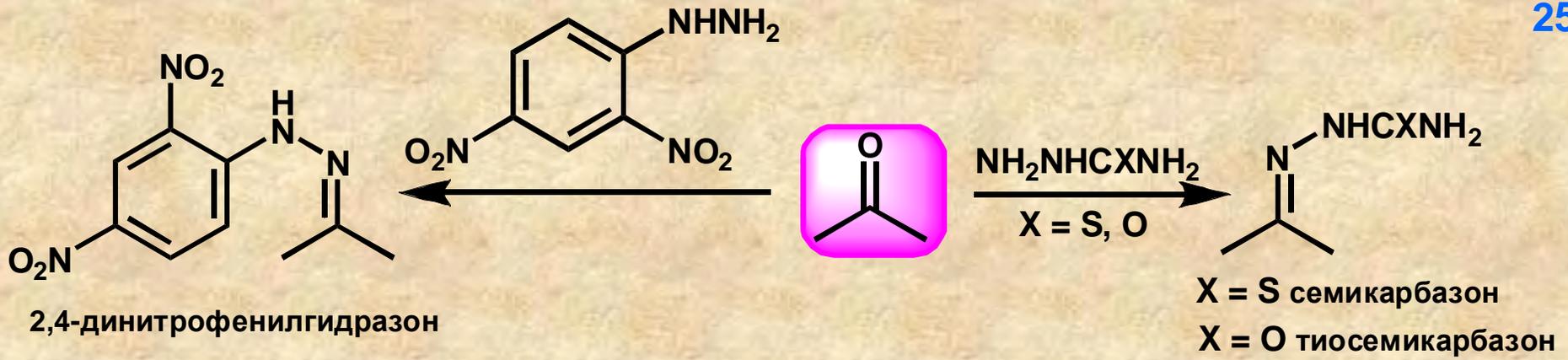
Например:



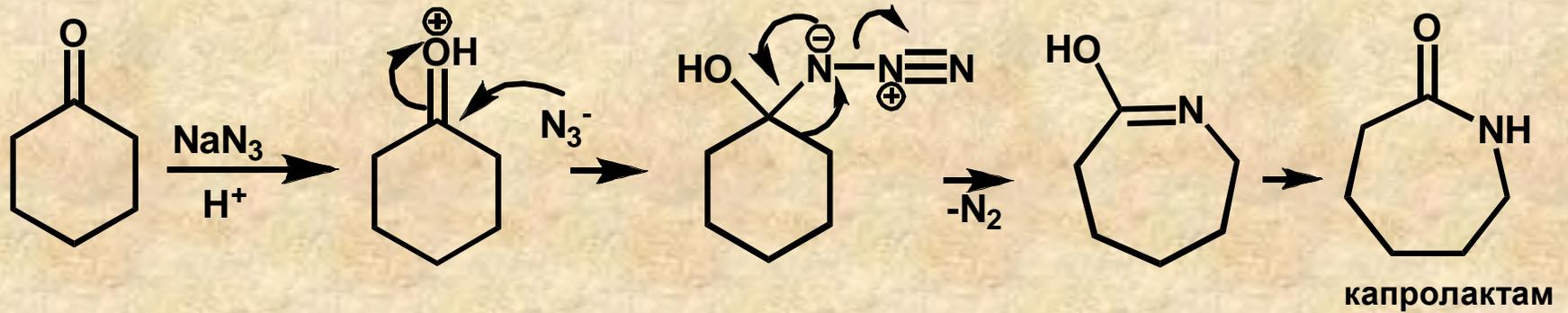


X = S (тиосемикарбазид), O (семикарбазид)

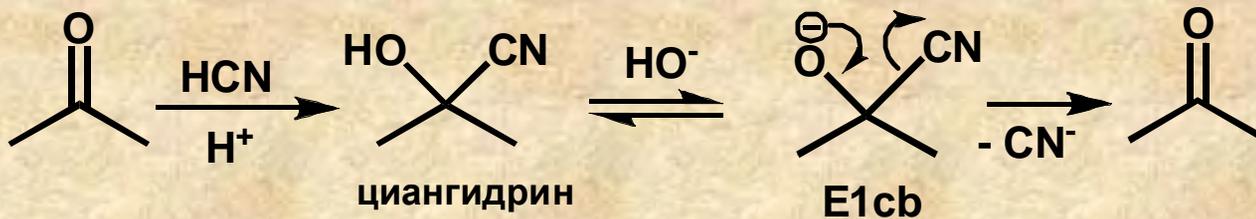
N - нуклеофильный атом азота



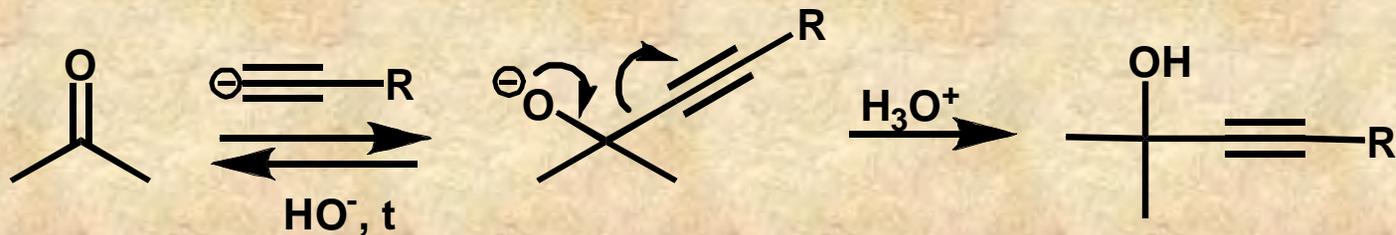
Перегруппировка Курциуса



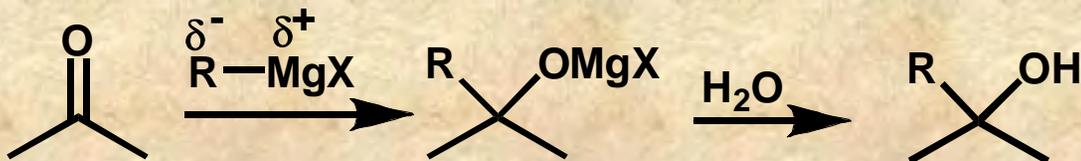
C-нуклеофилы



Реакция Фаворского

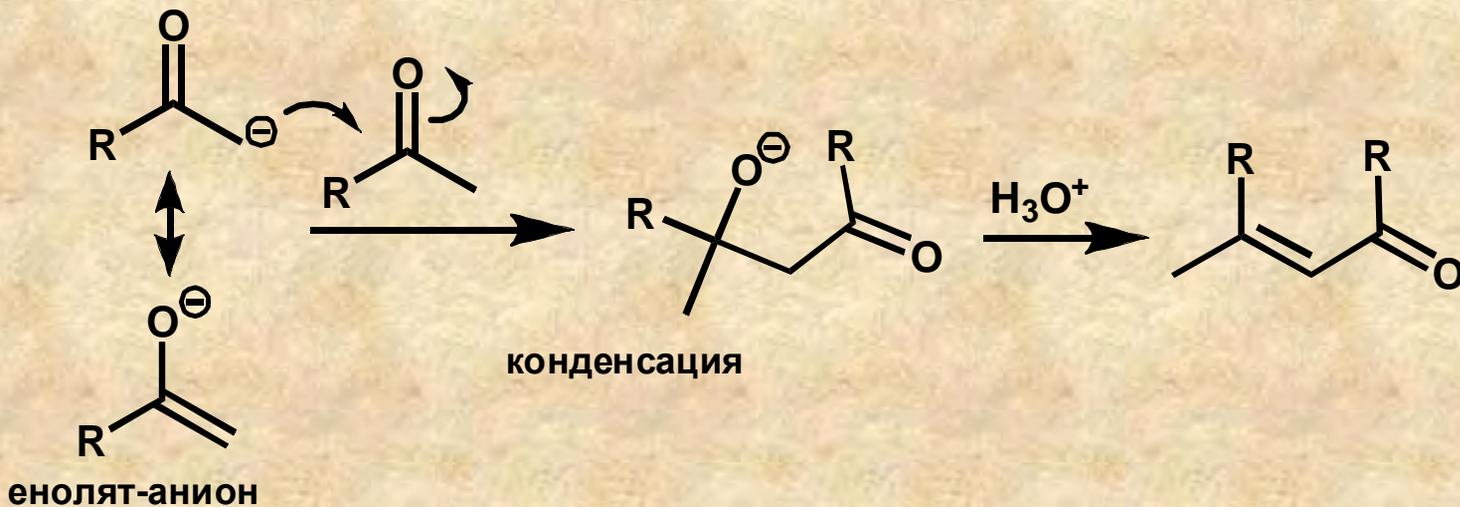
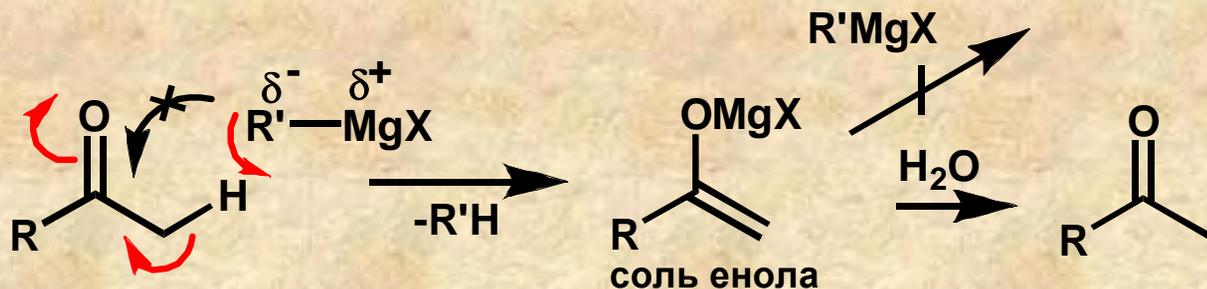


Обычное протекание реакции - нуклеофильное присоединение



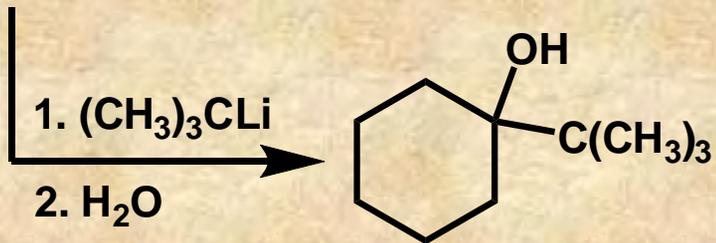
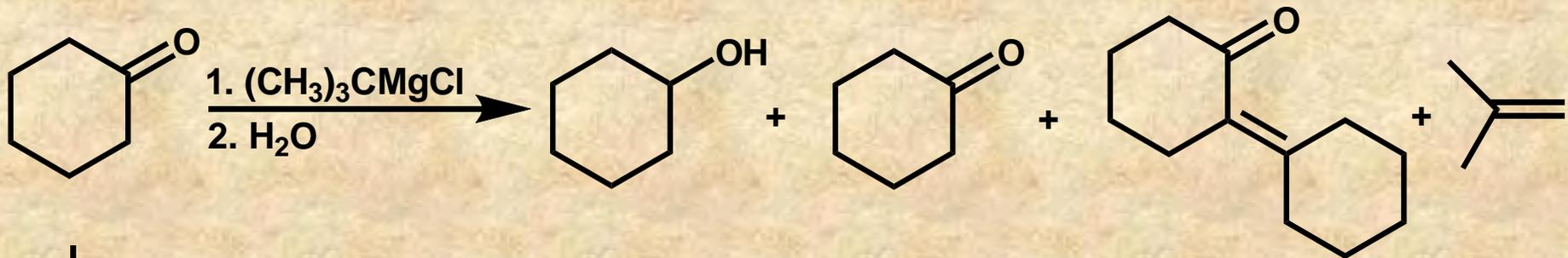
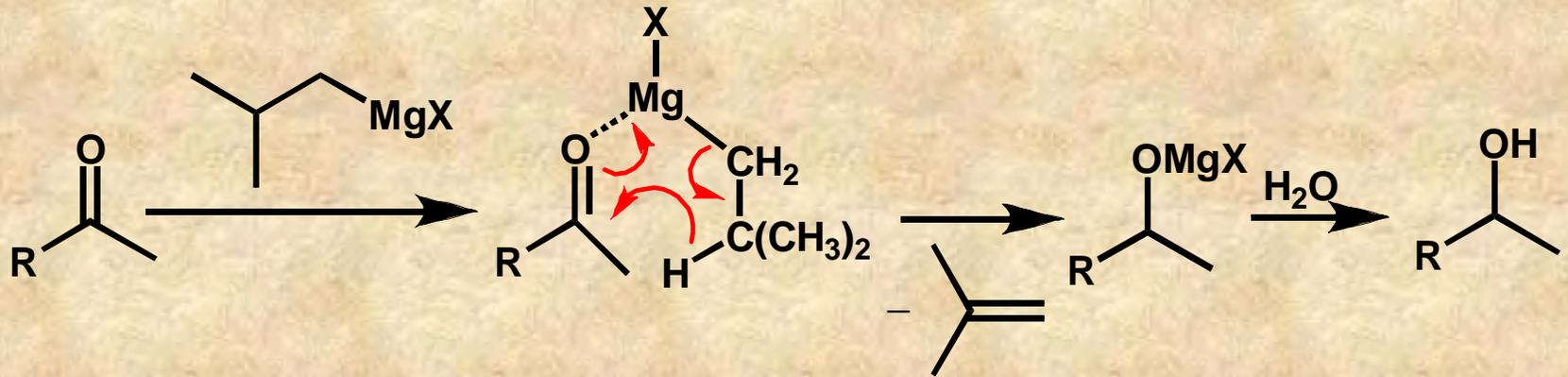
Побочные процессы:

Енолизация протекает в случае объемных заместителей R и R'

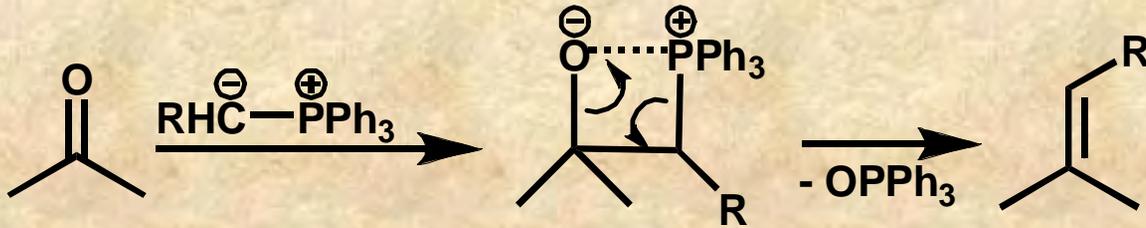


ВОССТАНОВЛЕНИЕ

протекает в случае объемных заместителей R



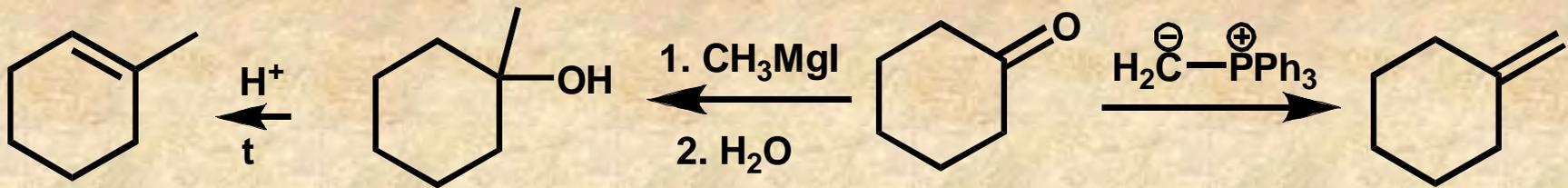
Виттиг



син-элиминирование

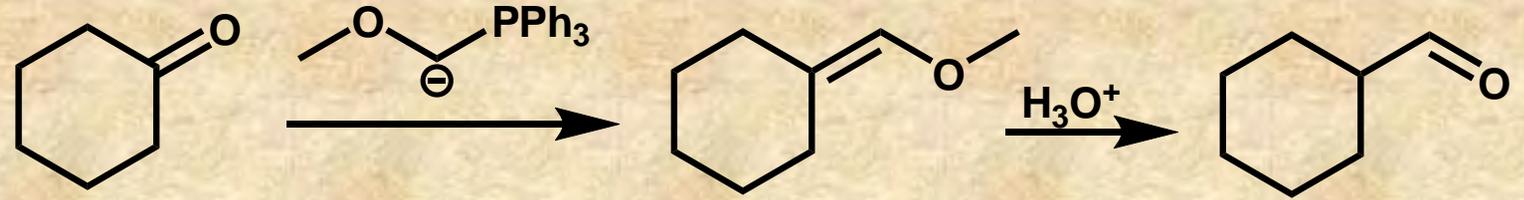
связь C=C возникает строго в том месте, где была связь C=O

например:

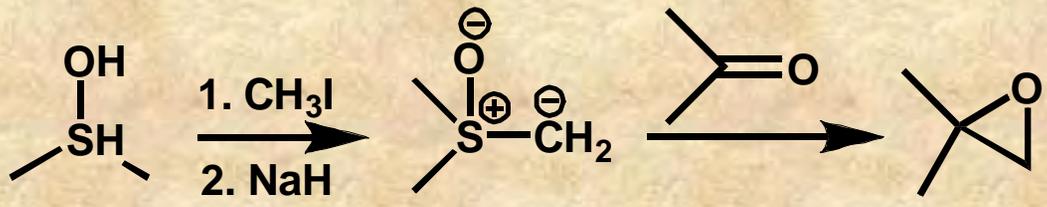


Синтез реагента Виттига

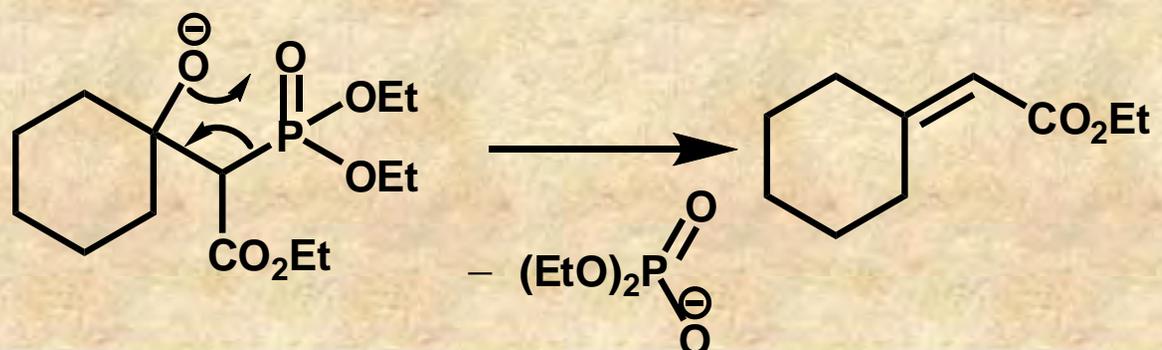
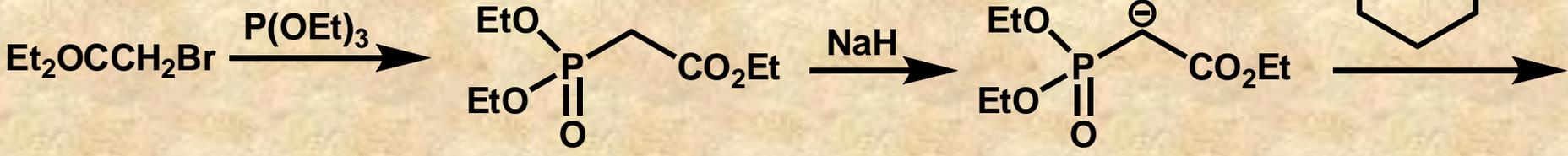




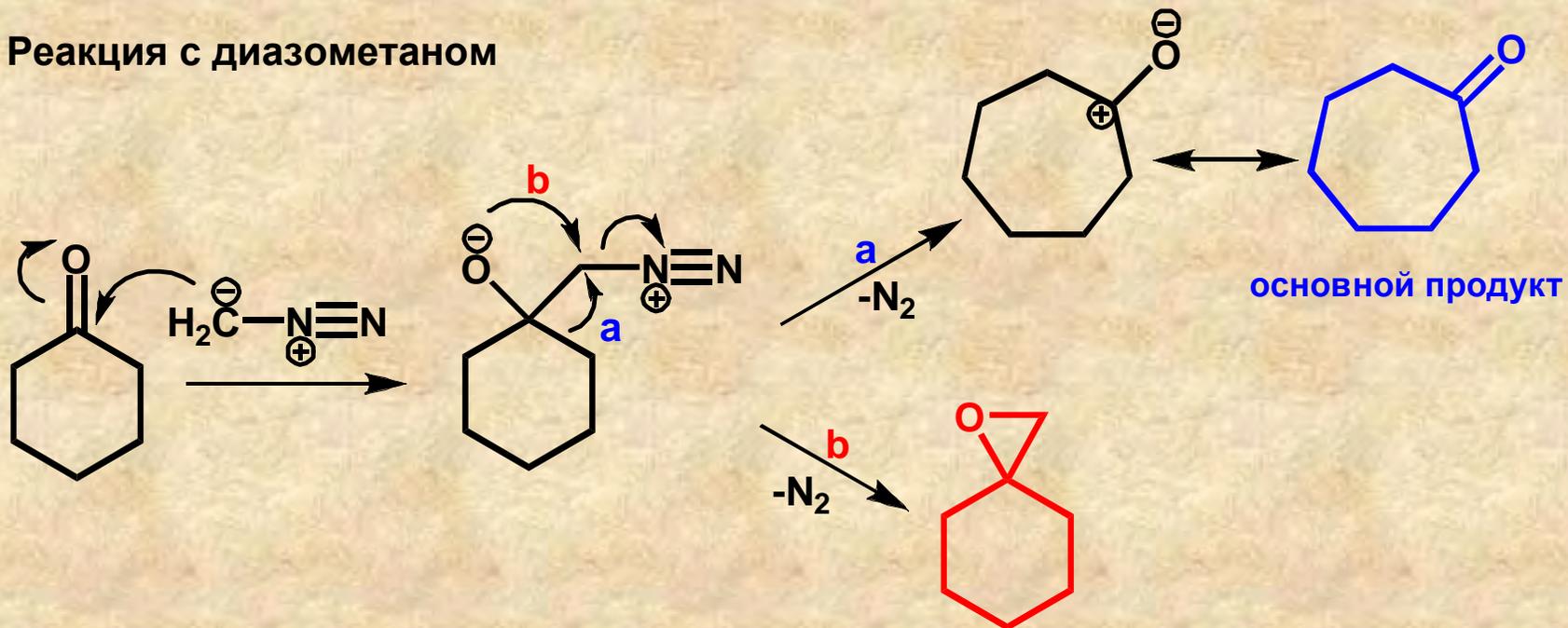
Илиды серы



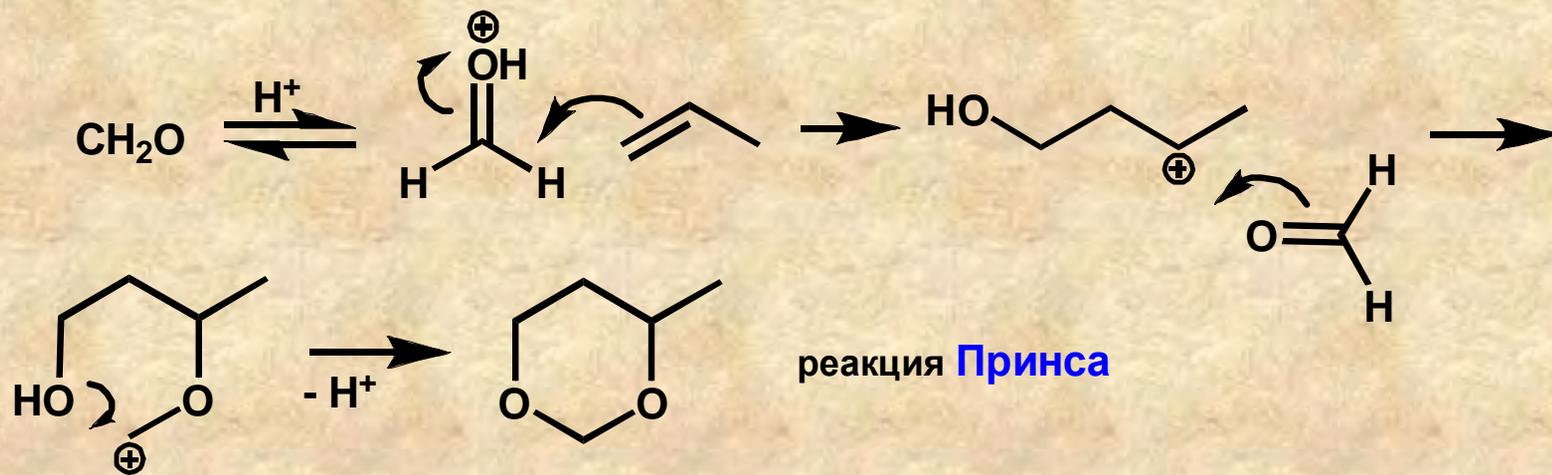
Фосфонаты



Реакция с диазометаном

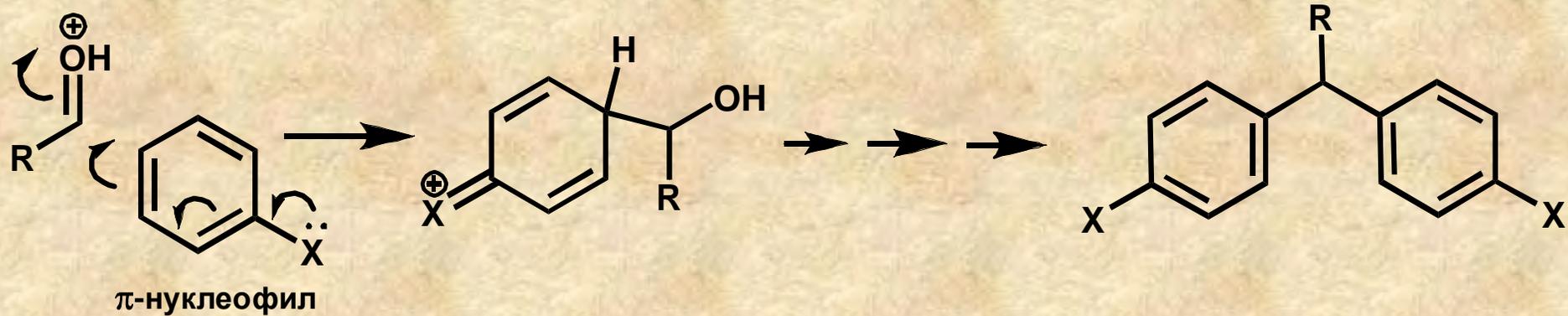


Реакции с π -(С-центрированными) нуклеофилами

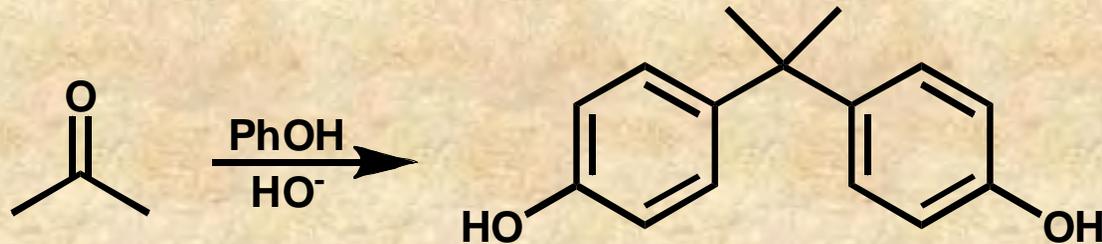
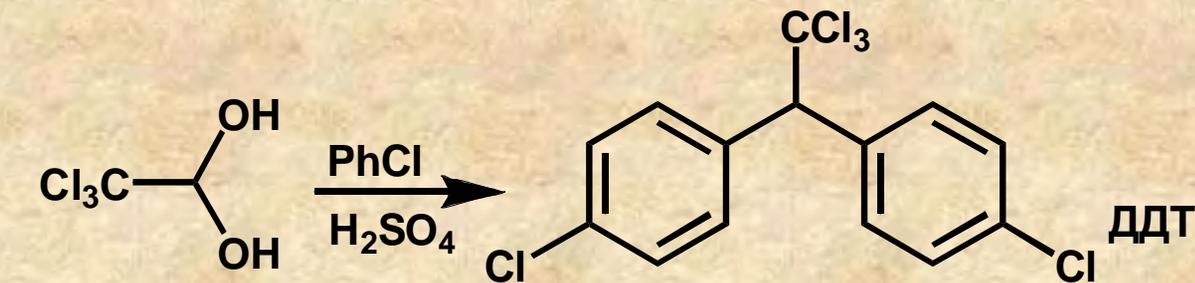


Ароматическое электрофильное замещение.

Реакция с альдегидами – альдегид – электрофил, арен – π -нуклеофил.



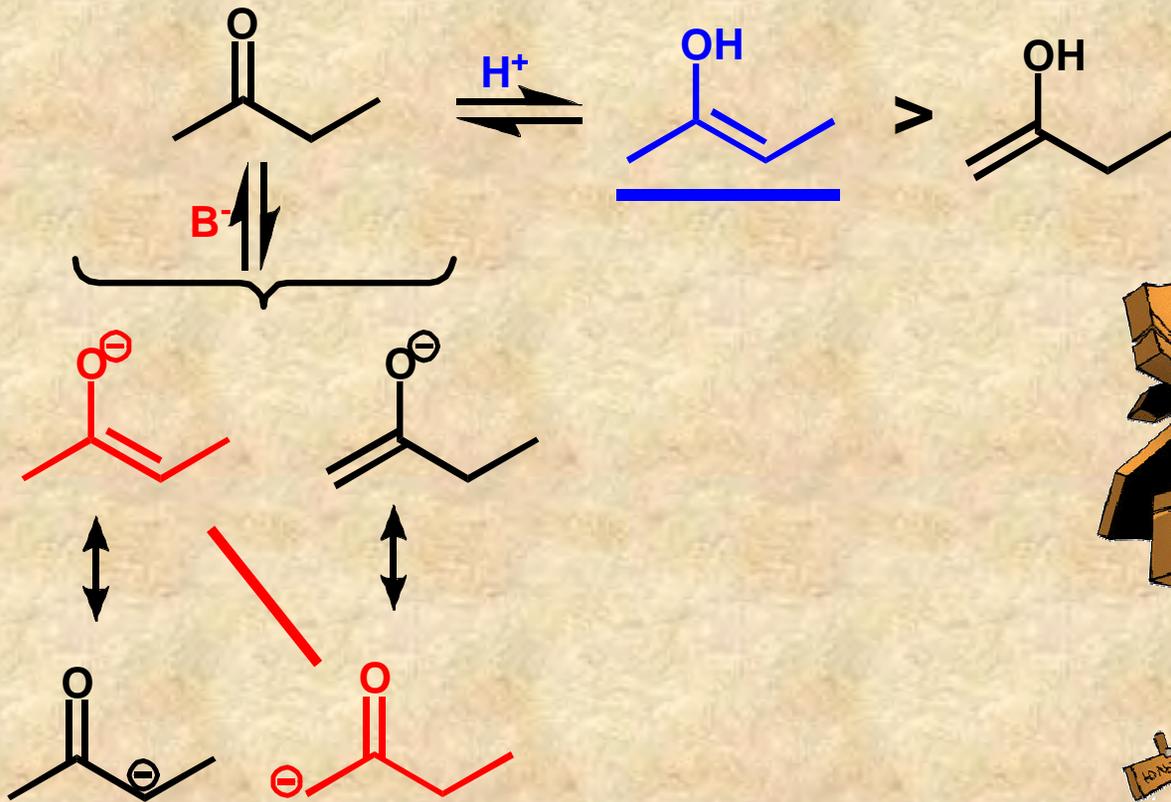
Например:



"дифенилол" - мономер
для полимеров



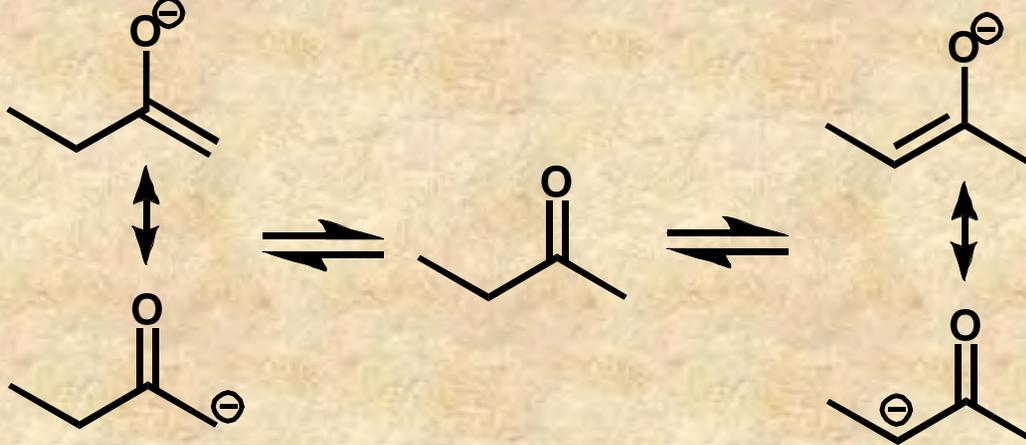
направление енолизации зависит от среды:



более замещенная кратная связь
более выгодна



менее замещенный енолят-анион
более устойчив (алкил - донор электронов), НО
более замещенная кратная связь более выгодна

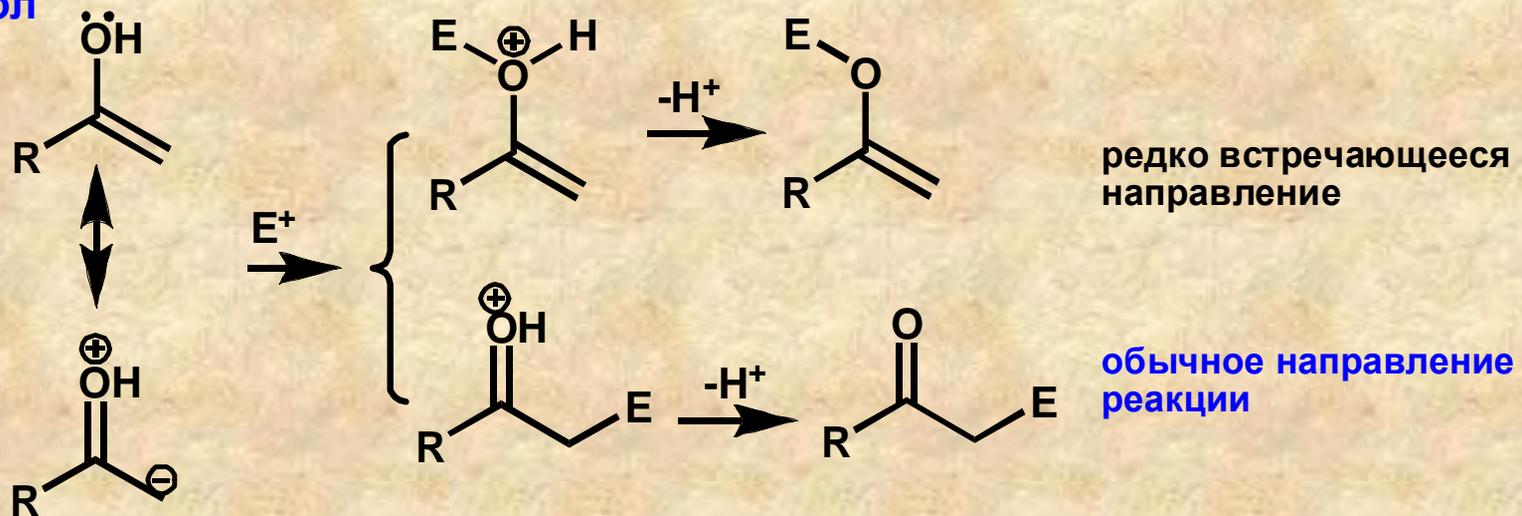


кинетический контроль
(избыток очень сильного основания)

термодинамический контроль
(сравнительное слабое основание
или каталитическое количество
сильного основания)

Енолизация обеспечивает возможность электрофильной атаки по альфа-углеродному атому!

Енол

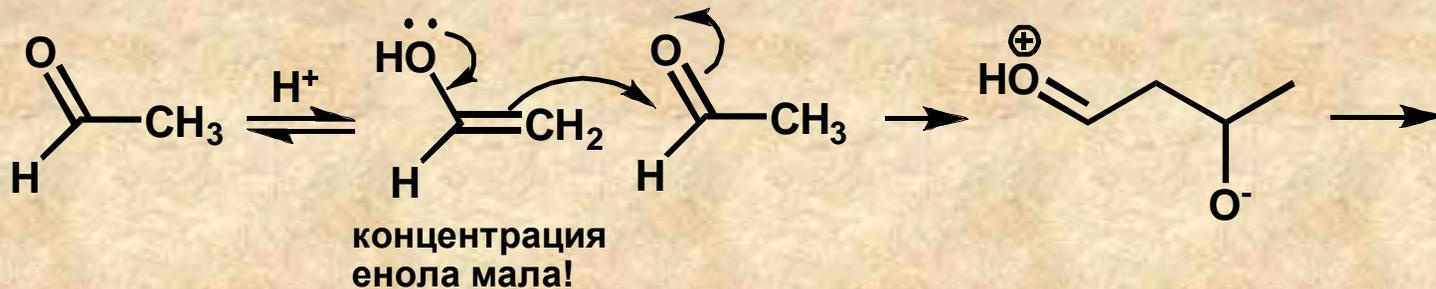


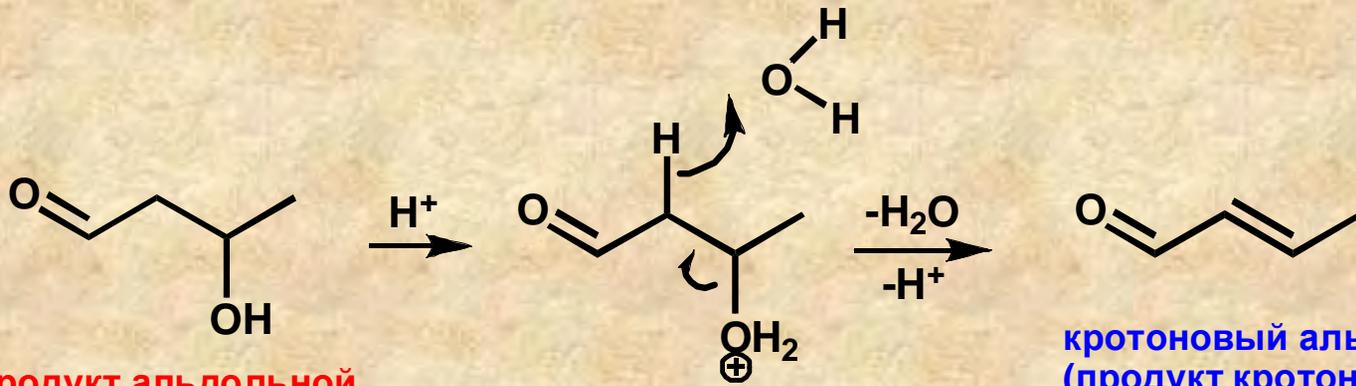
Енолят-анион



Реакции конденсации

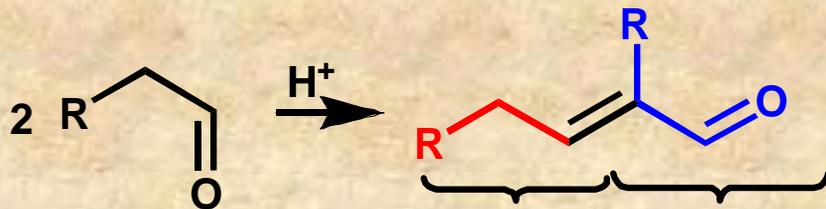
карбонильное соединение - электрофил (частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода; енол - нуклеофил (пара электронов атома кислорода, находящаяся в сопряжении с кратной связью))



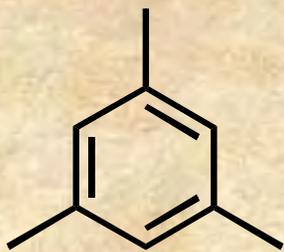


продукт альдольной конденсации (в данном случае не выделяется)

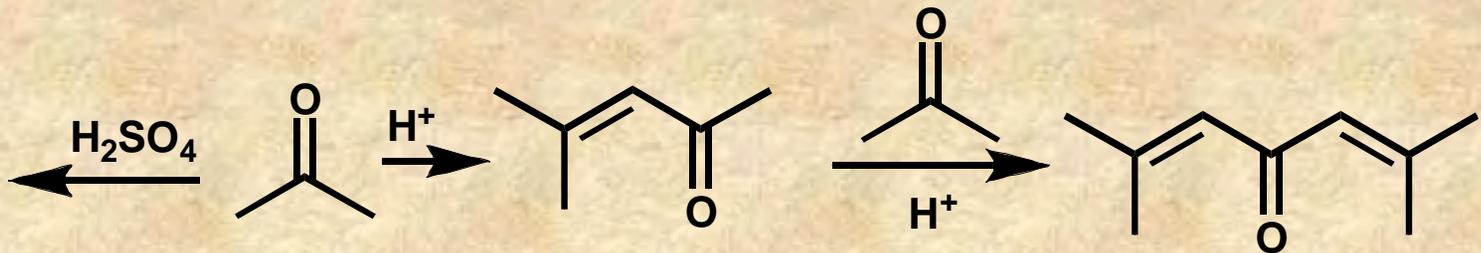
кротоновый альдегид (продукт кротоновой конденсации, образуется в этих условиях)



карбонильная компонента метиленовая компонента



мезитилен



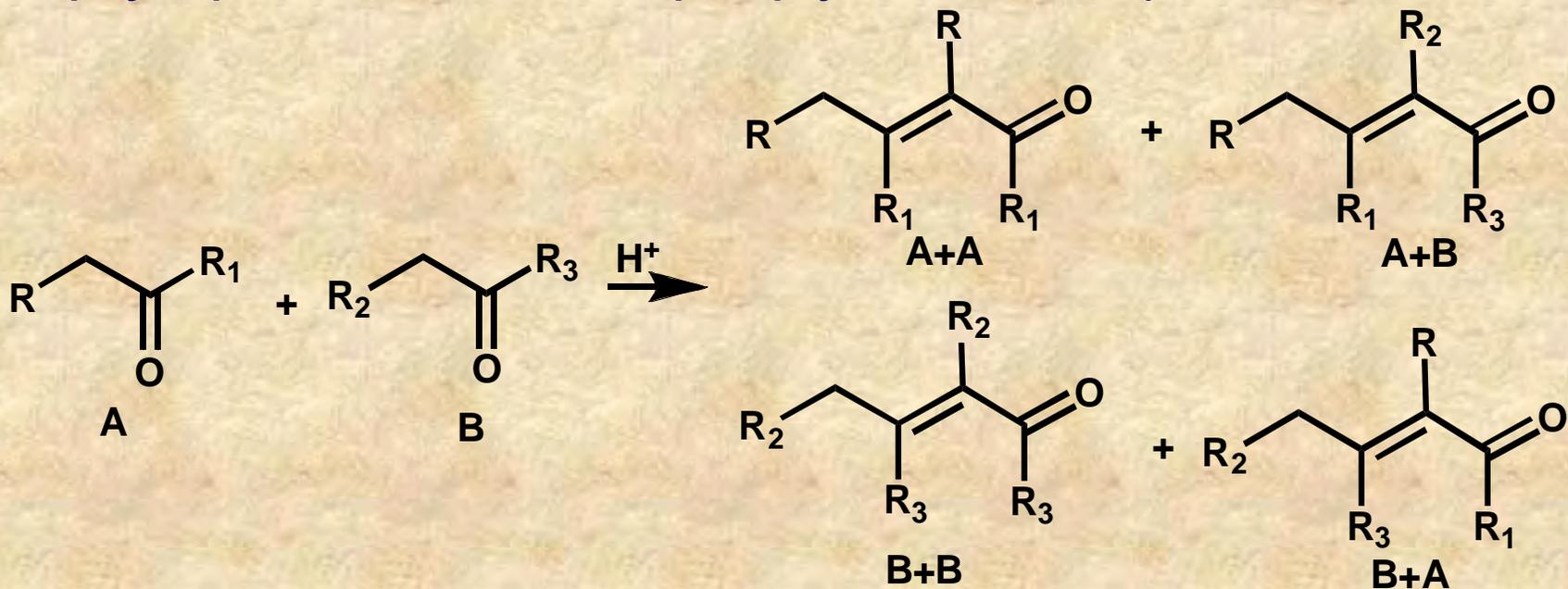
окись мезитила

форон



Перекрестная конденсация – карбонильная и метиленовая компоненты различны. Конденсация – нуклеофильное присоединение по связи C=O, в котором альдегиды активнее кетонов (атом водорода – акцептор по сравнению с алкилом; карбонильная группа альдегида пространственно более доступна).

При проведении перекрестной конденсации желательно, чтобы карбонильная компонента не могла выступать в качестве метиленовой (отсутствие атомов водорода у альфа-углеродного атома, как, например, у бензальдегида).

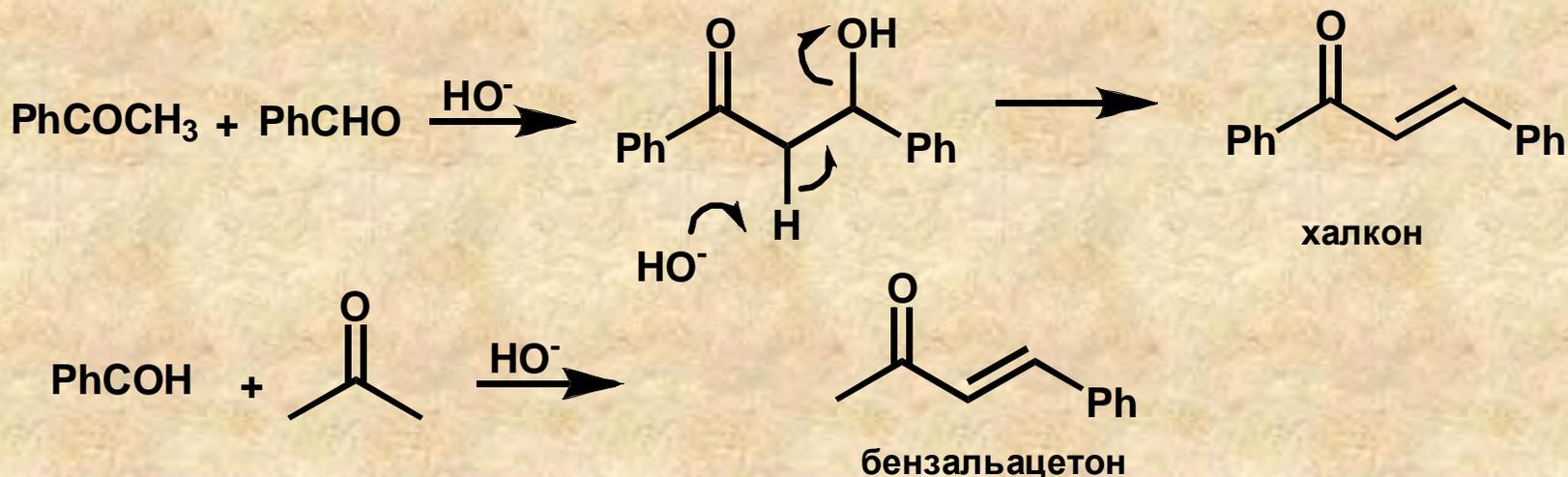


Для того, чтобы определить преимущественное направление конденсации, необходимо, чтобы карбонильная компонента обладала заметно большей активностью, а метиленовая компонента – заметно большей устойчивостью (учет влияние всех заместителей в исходной паре). В противном случае возможно образование всех четырех продуктов в сопоставимых количествах – реакция становится не препаративной.

Получить продукт конденсации альдольного типа в кислой среде практически невозможно (следует дегидратация с образованием продукта кротоновой конденсации).

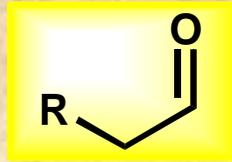


Но и в щелочной среде зачастую образуются продукты конденсации кротонового типа (выгодность образования сопряженной системы)



Реакция элиминирования происходит и в щелочной среде вследствие повышенной кислотности протона у альфа-углеродного атома карбонильной группы, с одной стороны, и возможности образования протяженной системы сопряжения, с другой.

Альдегид+альдегид

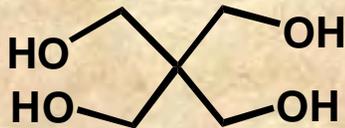
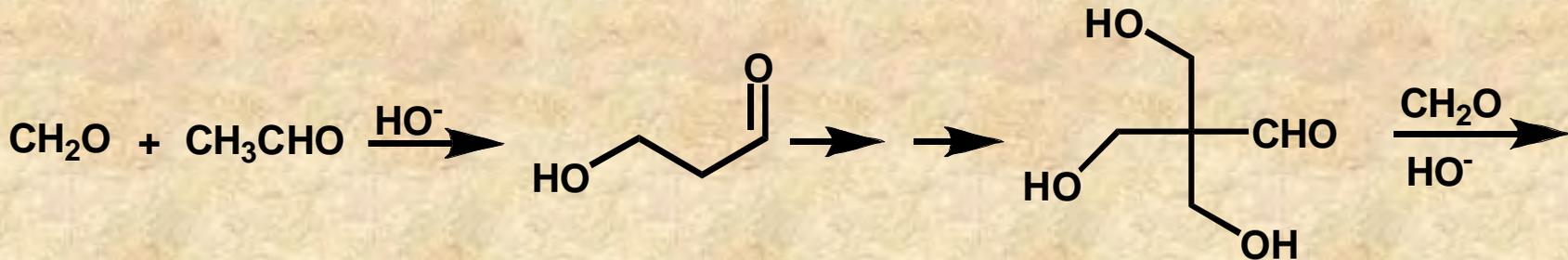


Ряд устойчивости:

енол (R): Ph > CH₃ > H

енолят-анион (R): Ph > H > CH₃

формальдегид - очень активная карбонильная компонента (и не может быть метиленовой!)

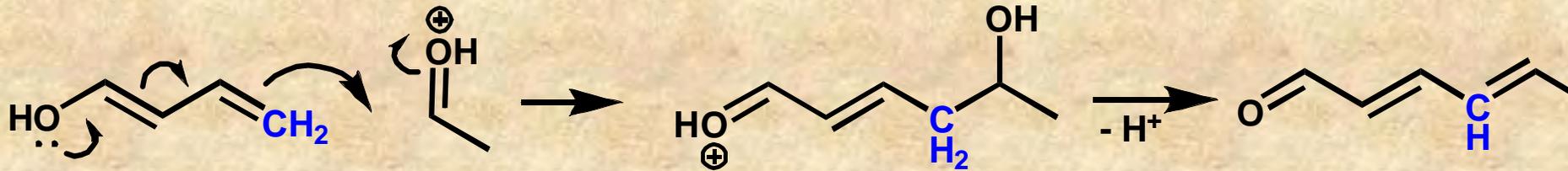
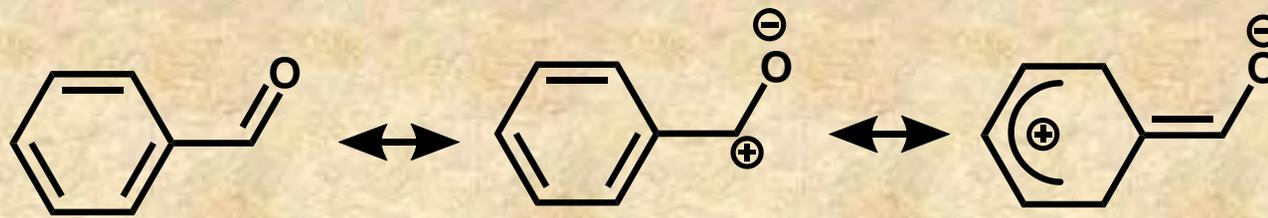


пентаэтитрит

последняя стадия - перекрестная реакция **Канницаро**

Альдегид + кетон; кетон + кетон

Альдегид – более активная карбонильная компонента, чем кетон. Донорные заместители снижают реакционную способность, акцепторные – повышают. Фенильная группа снижает активность по сравнению с алкильной – уменьшение положительного заряда на карбонильном атоме углерода вследствие сопряжения.



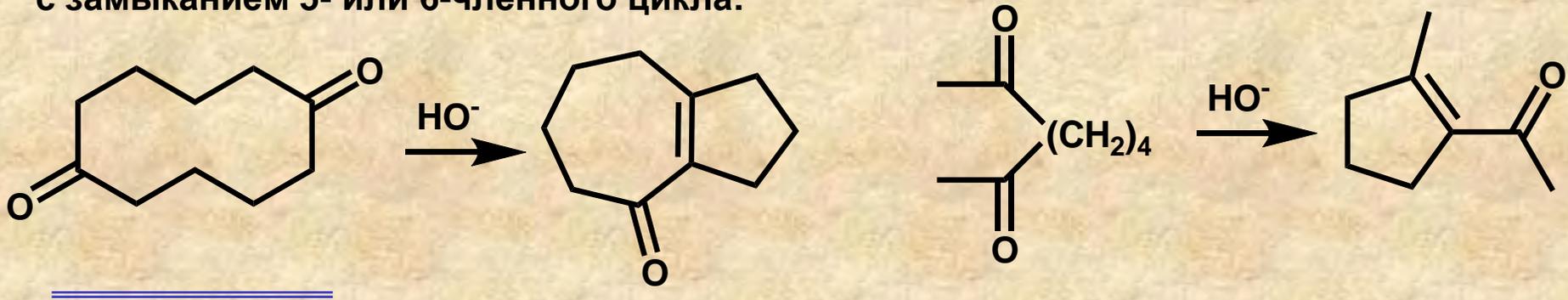
реакционная способность группы **X**, определяющаяся сопряжением с группой **Y** мало зависит от n , где n может быть равно и 0 (правило винилогии)

Кневенагель

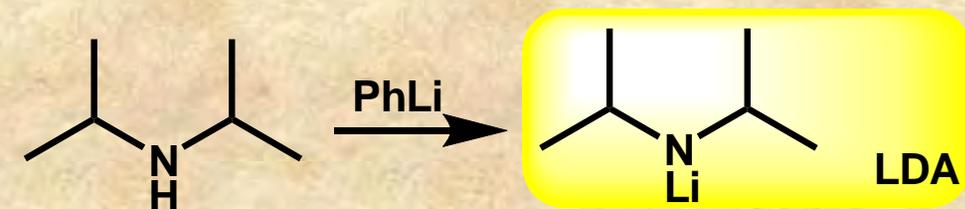
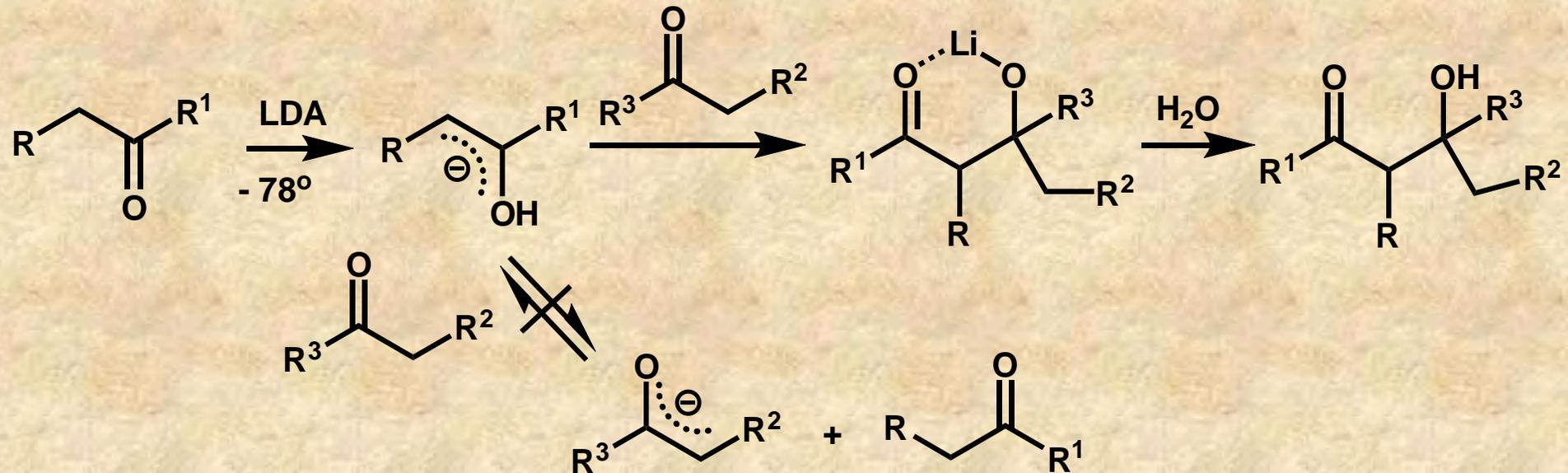


X, Y - сильные акцепторы по мезомерному эффекту - $\text{COR}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{NO}_2$
 в качестве катализатора используется слабое (органическое) основание
 реакция всегда сопровождается дегидратацией

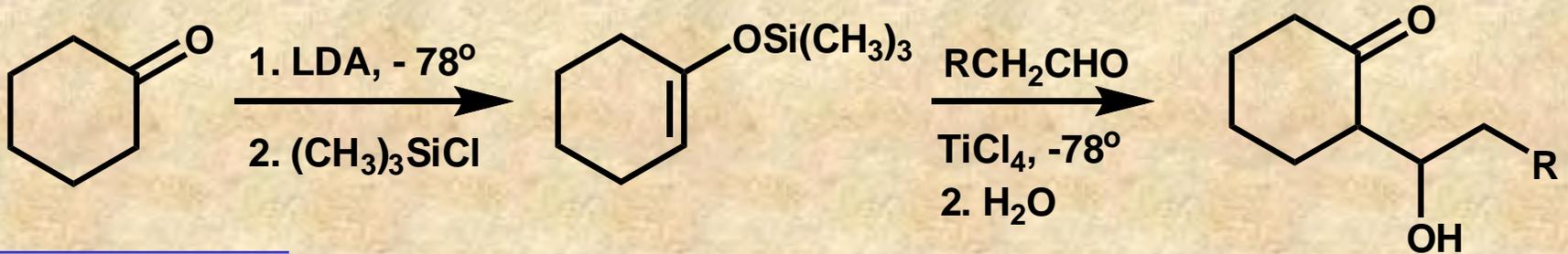
Очень легко протекают реакции внутримолекулярной конденсации с замыканием 5- или 6-членного цикла:



Использование сильных оснований позволяет проводить перекрестную конденсацию с минимальным количеством побочных продуктов

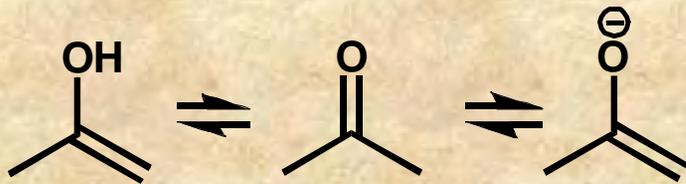


Использование силиловых эфиров

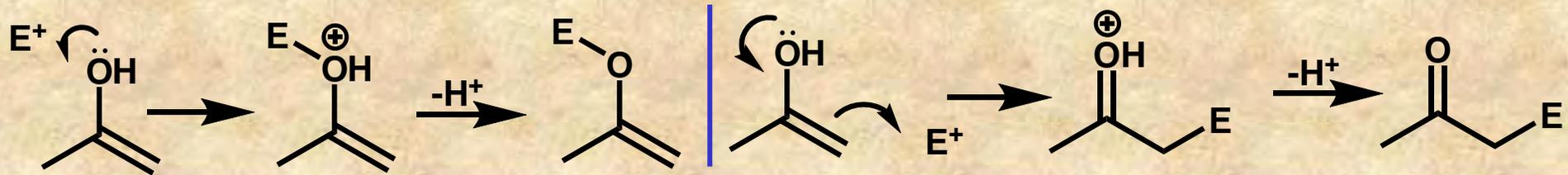


Другие электрофилы

В обычных условиях (водная щелочь) концентрация карбонильного соединения значительно превосходит концентрацию енола (енолят-аниона). Следовательно, в среде присутствует большое количество электрофила - неенолизованного карбонильного соединения, которое конкурирует с другими прибавляемыми электрофилами в случае их сопоставимой реакционной способности.



Возможные направления электрофильной атаки в случае енола



Направления реакции электрофила с енолят-анионом:



Эффективность электрофильной атаки определяется либо сильным кулоновским взаимодействием между нуклеофилом и электрофилом (**зарядовый контроль**), либо эффективным перекрыванием орбиталей (вакантной электрофила и несущей пару электронов – нуклеофила) – **орбитальный контроль**.

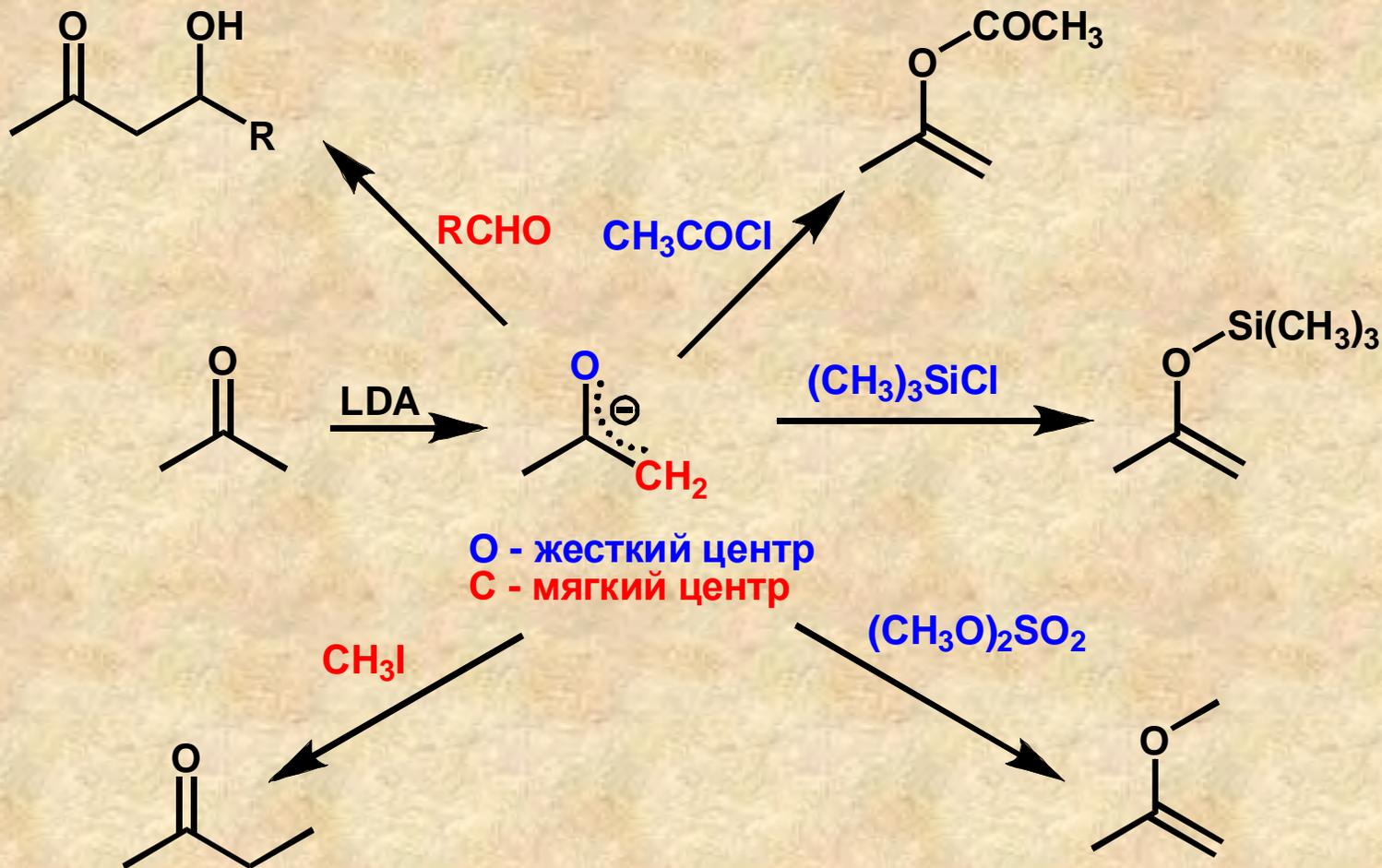
В соответствии с этим, электрофилы, несущие значительный положительный заряд на электрофильном центре (атоме) или имеющие плохо поляризуемую вакантную орбиталь («жесткие электрофилы») взаимодействуют с центром, на котором находится больший по величине отрицательный заряд (неподеленная пара электронов на хорошо поляризуемой орбитали) – «жесткий центр».

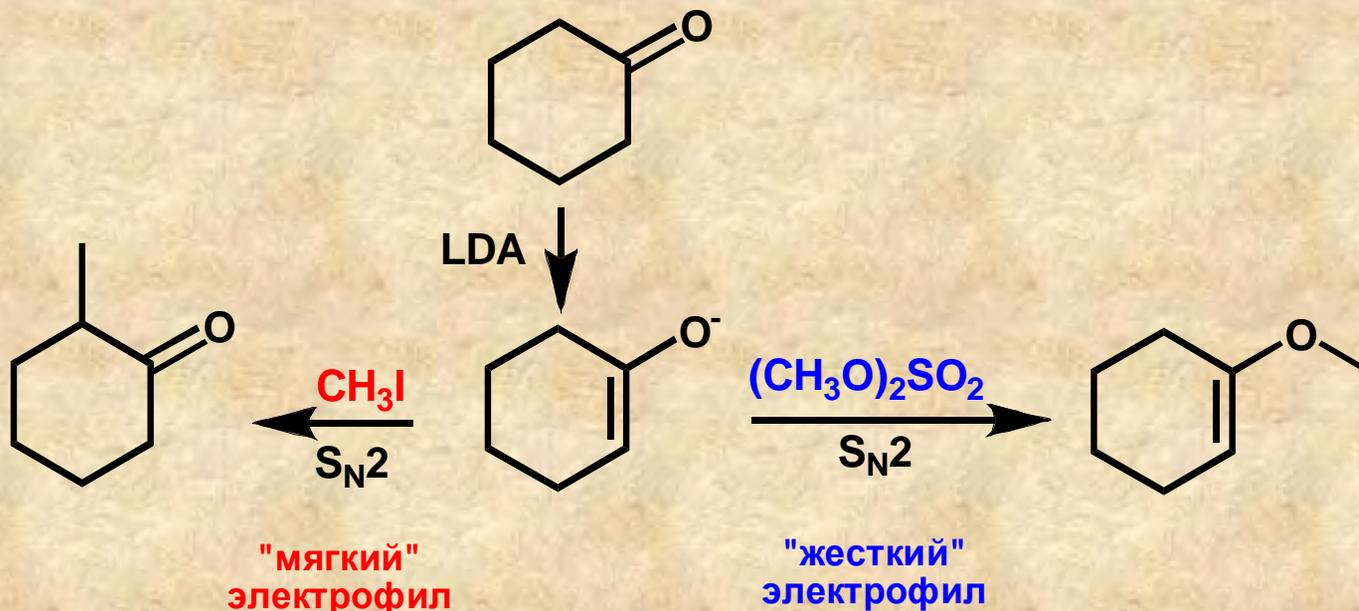
Это ситуация зарядового контроля.

«Мягкий электрофил» - и «мягкий нуклеофил» - центры, обладающие, соответственно, вакантную и занятую орбитали, которые способны эффективно поляризоваться при взаимодействии друг с другом с образованием химической связи.

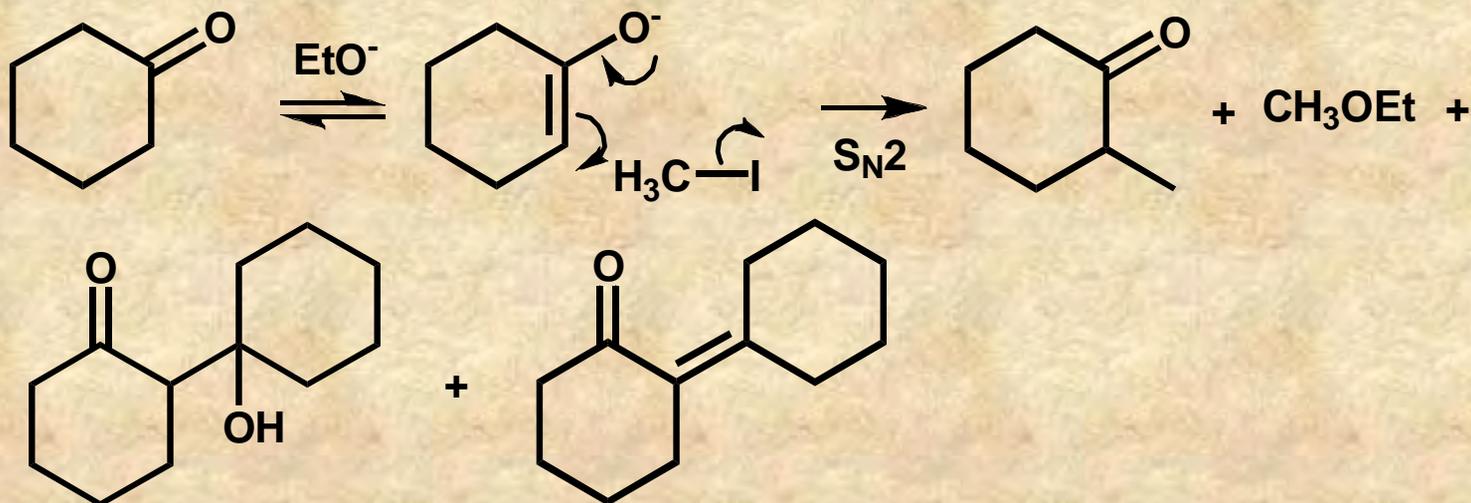
Орбитальный контроль

Карбонильный атом углерода – «мягкий электрофил», который взаимодействует с «мягким» нуклеофильным центром – атомом углерода енола или енолят-аниона (реакции конденсации альдольно-кетонового типа)



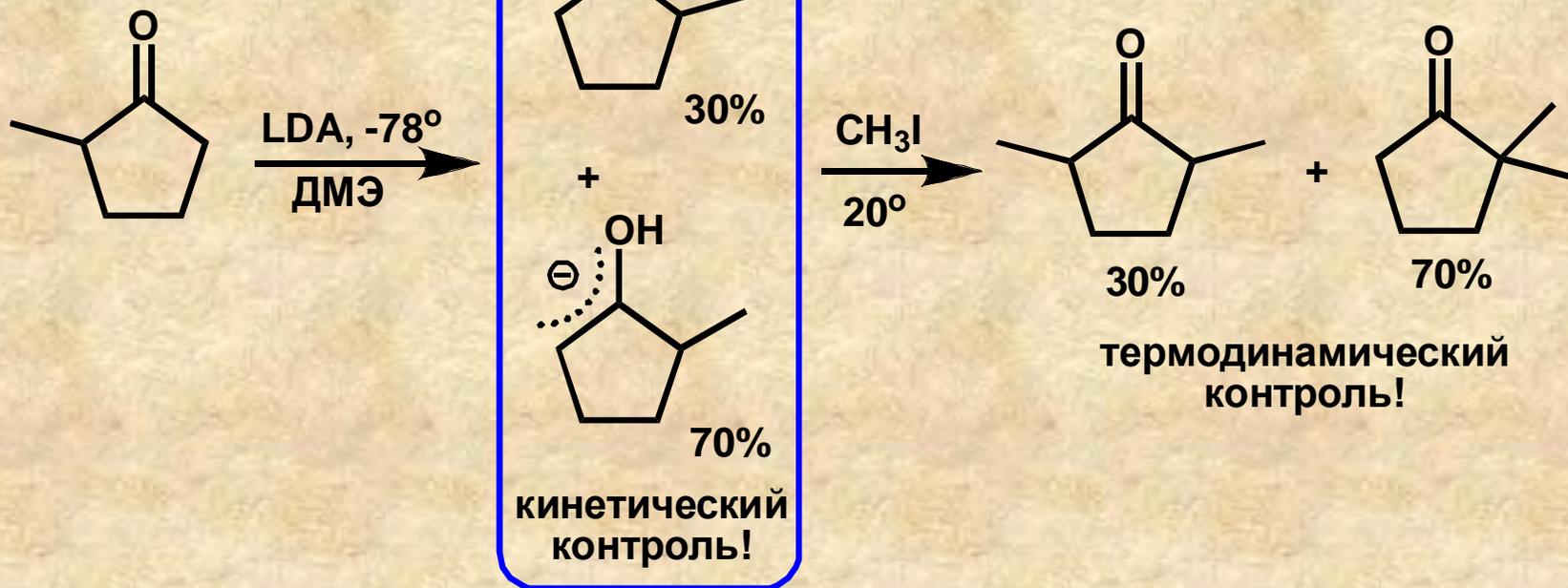


Этилат-анион не обладает достаточной основностью для полного превращения кетона в анион. Поэтому сам кетон выступает в роли электрофила по отношению к енолят-аниону.

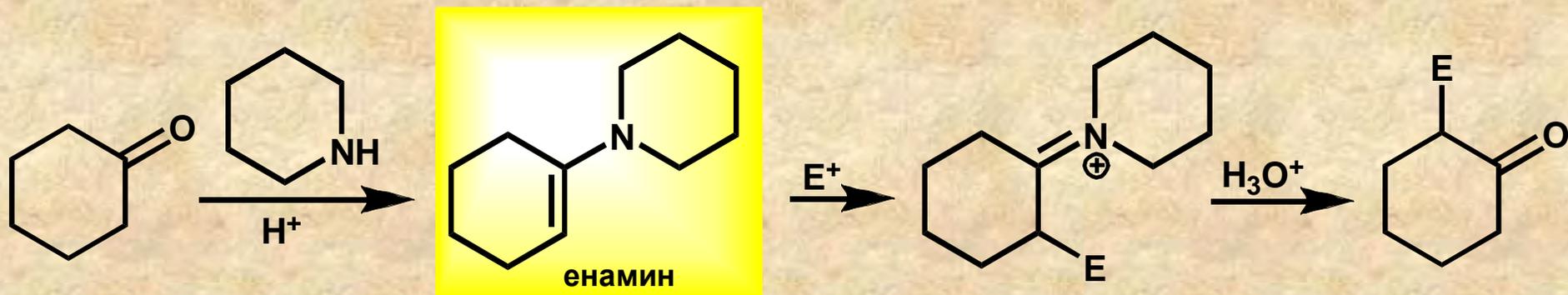


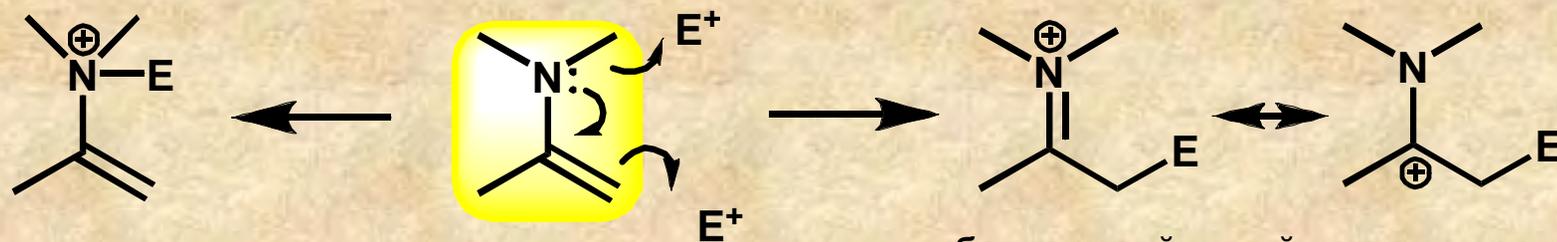
продукты самоконденсации

Низкая региоселективность реакции алкилирования

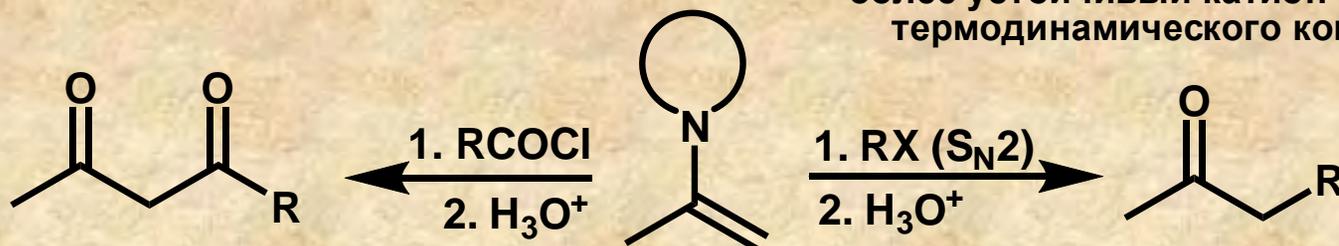


Другой способ избежать самоконденсации – превращение карбонильного соединения в енамин.



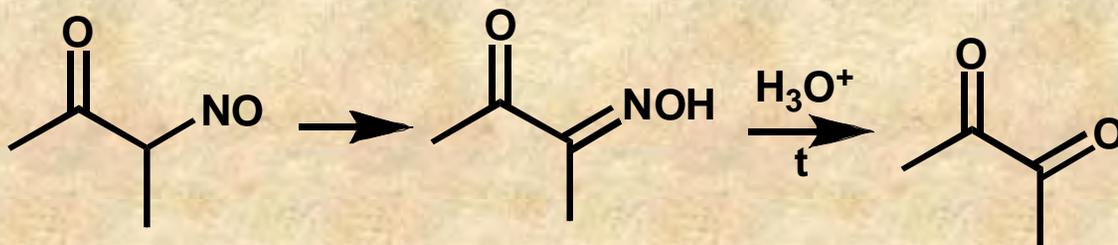
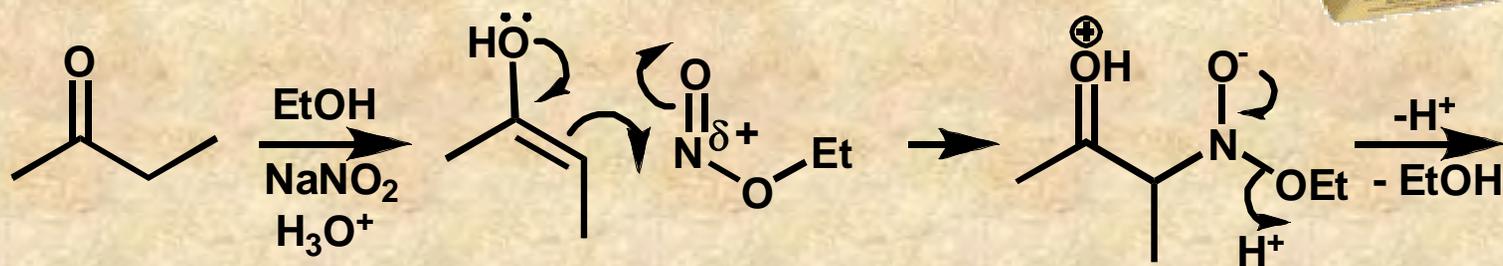
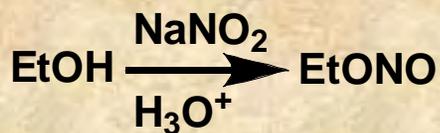


более устойчивый катион - продукт термодинамического контроля



Реакция нитрозирования

кислая среда



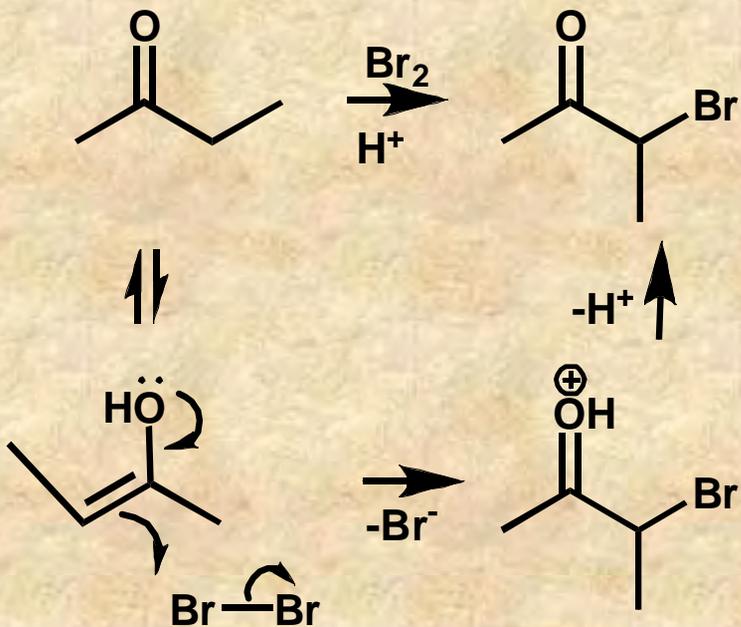
диацетил - по запаху напоминает сливочное масло

щелочная среда



Галоидирование

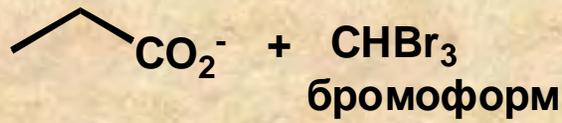
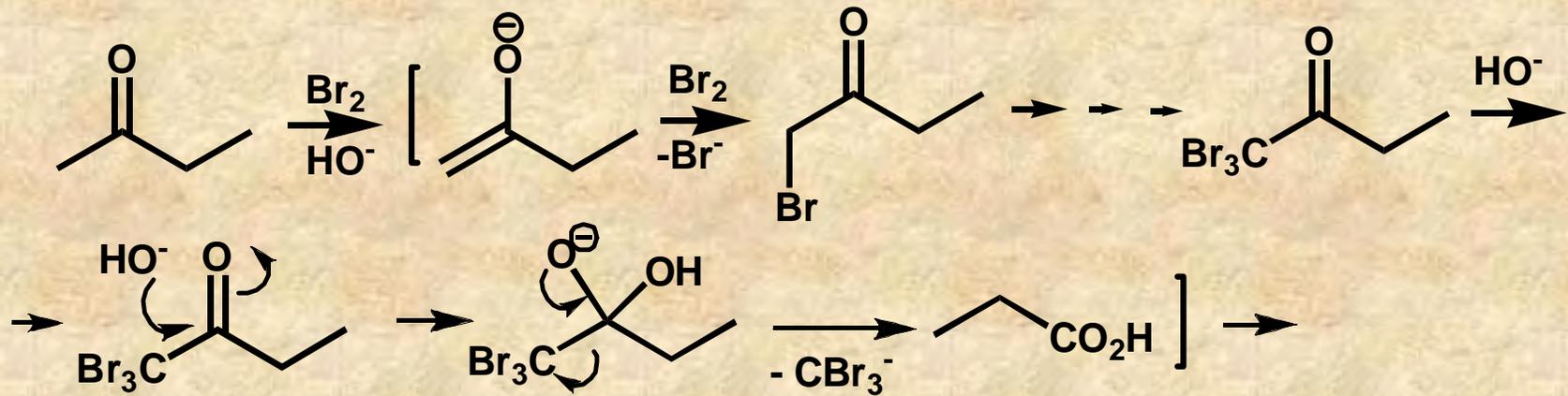
Кислый катализ



при катализе кислотами реакция галоидирования карбонильных соединений является автокаталитической - протоны (галогеноводород) являются продуктом реакции



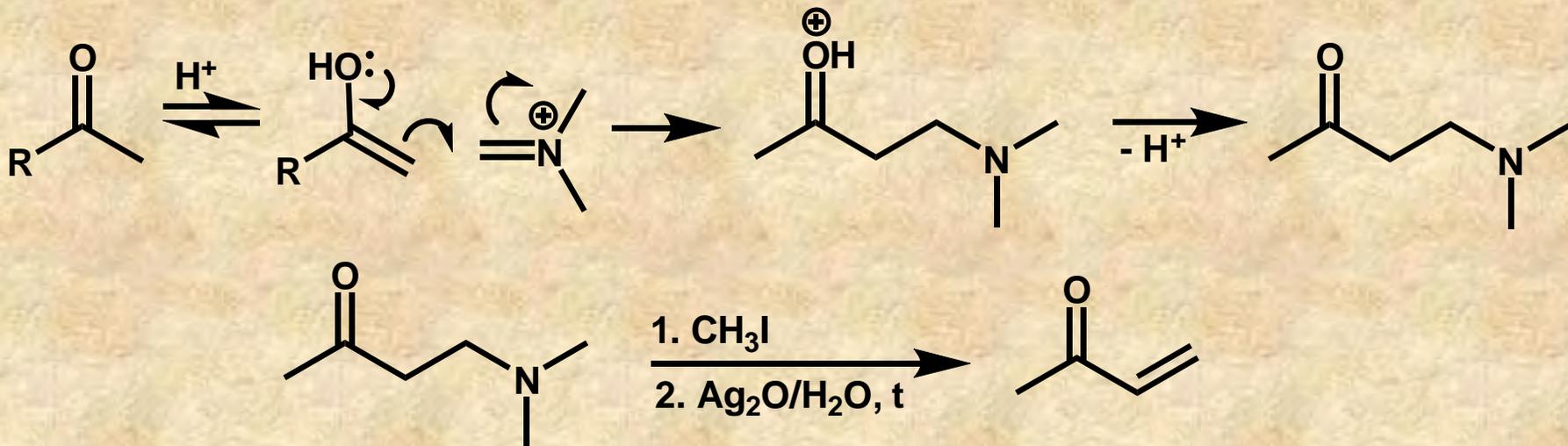
Основный катализ



реакция галоформного распада

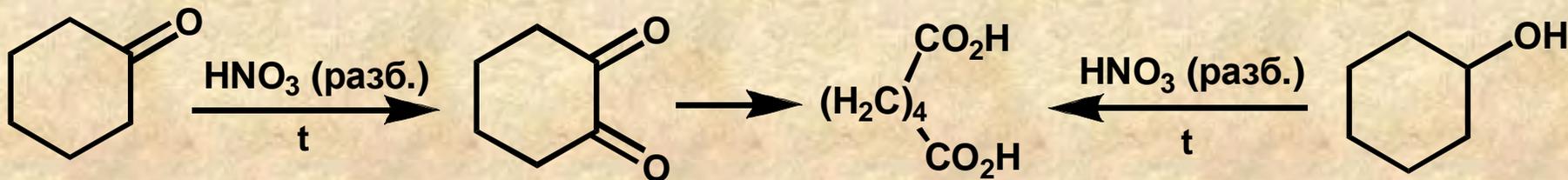
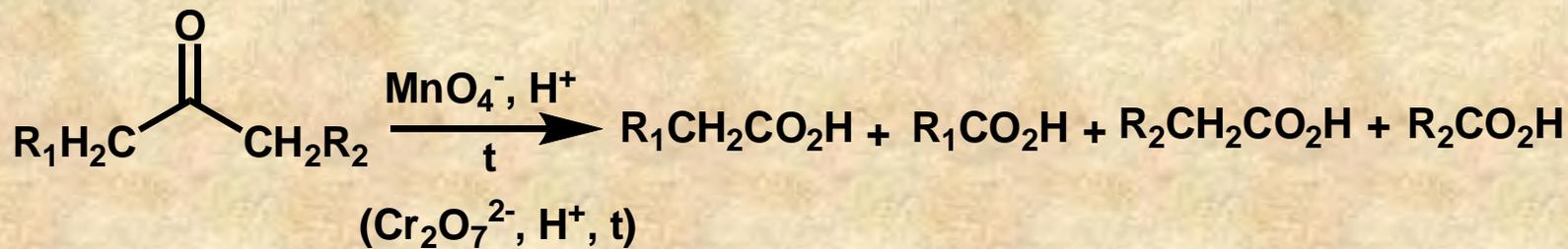
Реакция Манниха





Окислительно-восстановительные реакции

Кетоны окисляются в жестких условиях:

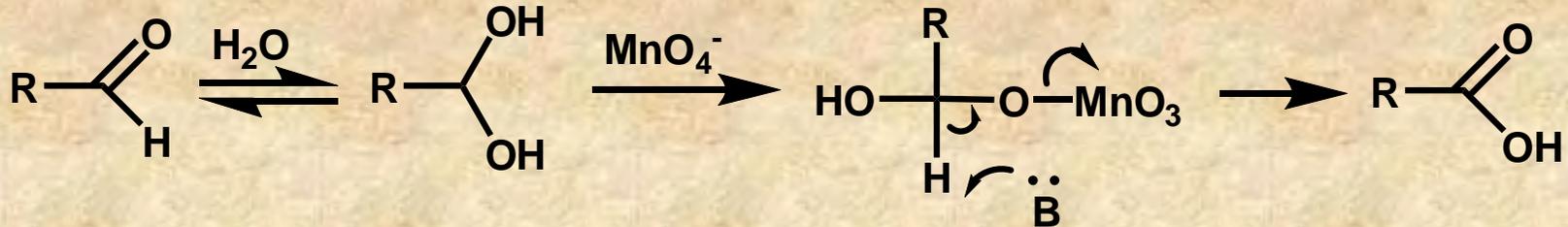


Альдегиды окисляются значительно легче:



$[\text{O}] = \text{MnO}_4^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Br_2/HO^- ,

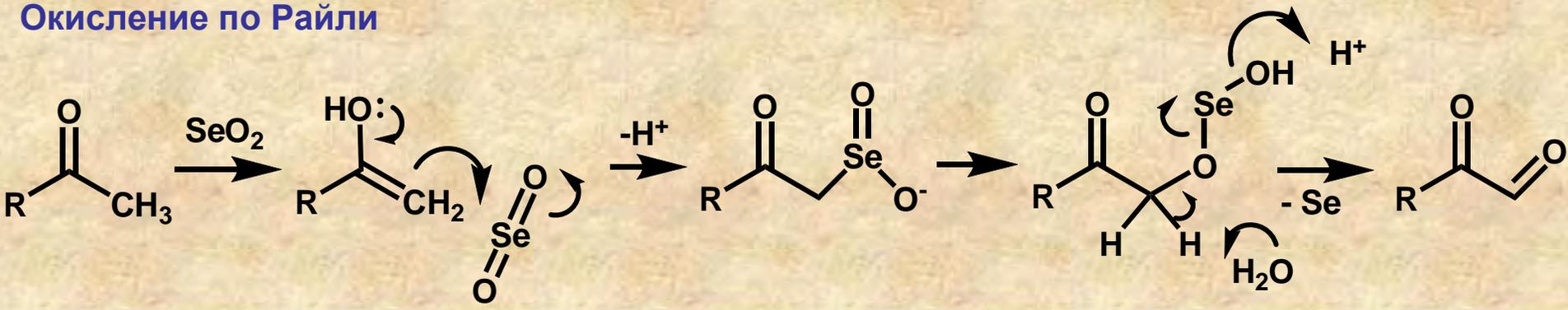
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{OH}$ - реактив Толленса (реакция серебряного зеркала)



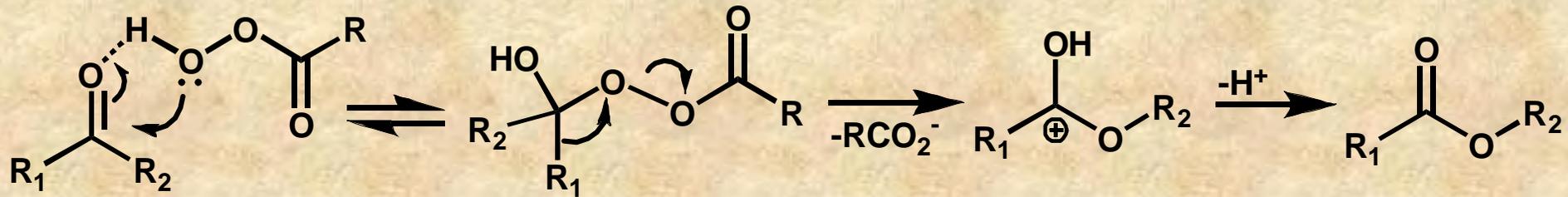
Радикальное окисление альдегидов («аутоокисление»)



Окисление по Райли

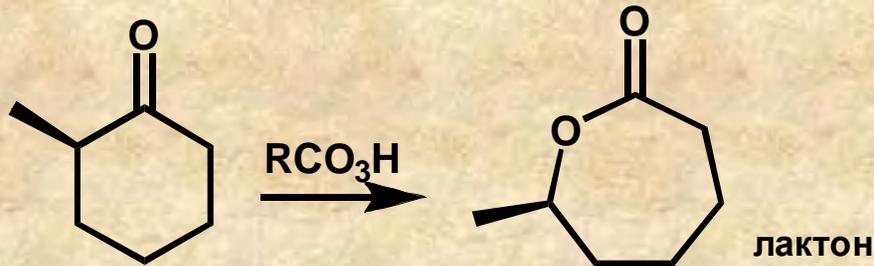


Реакция Байера-Виллигера

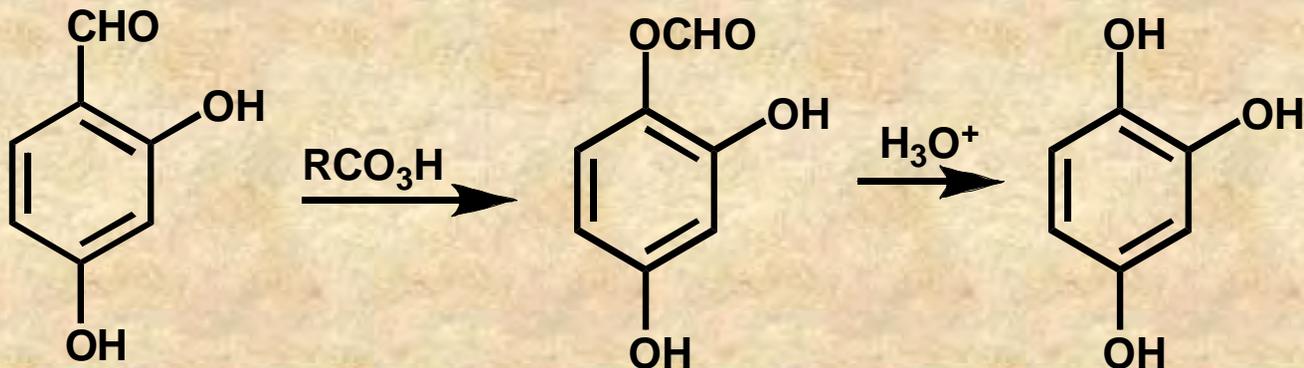


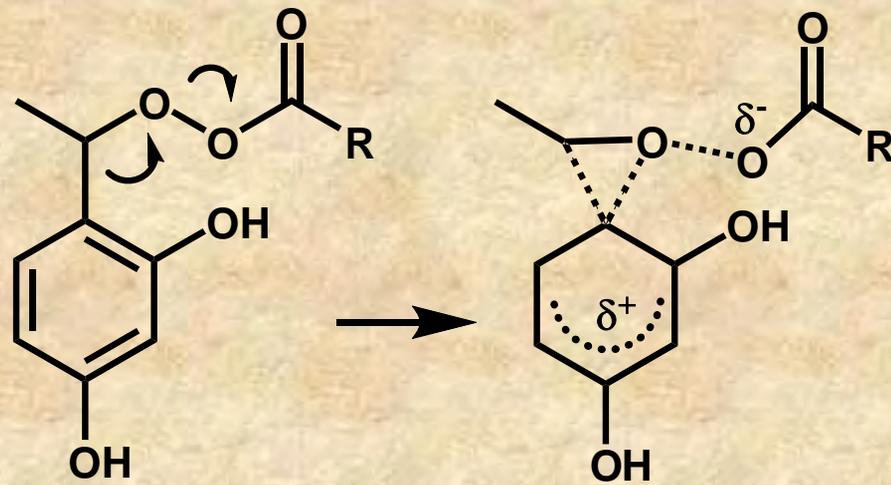
ряд подвижности мигрантов: $\text{H} > \text{Ar} > \text{алкил}$ (третичный $>$ вторичный $>$ первичный)

реакция происходит как синхронный процесс:

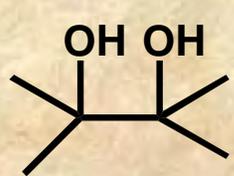


для донорно-замещенного фенила скорость миграции больше, чем у H





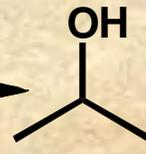
Восстановление



Mg/Hg/H₃O⁺/бензол



[H]



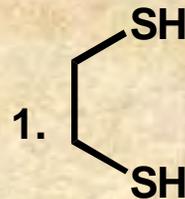
[H] = H₂/катализатор (Pt, Pd, Ni, CuO/Cr₂O₃),

условия более жесткие, чем для гидрирования связи C=C;

NaBH₄;

LiAlH₄;

(CH₃)₂CHOH/Al(O-i-Pr)₃



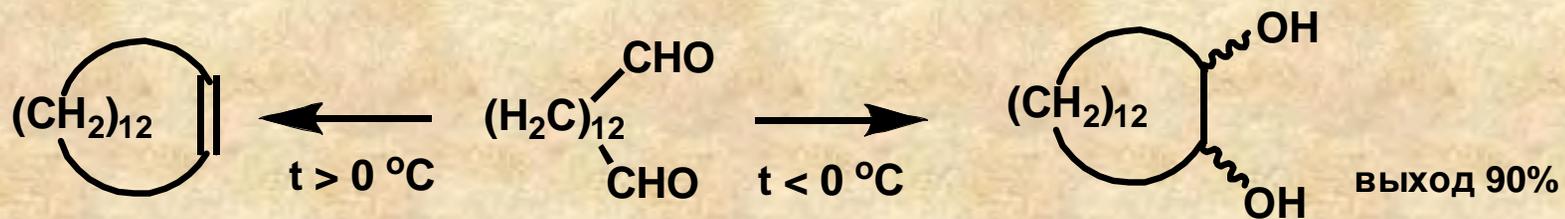
или Mg/Hg/H₃O⁺

2. Ni-Re

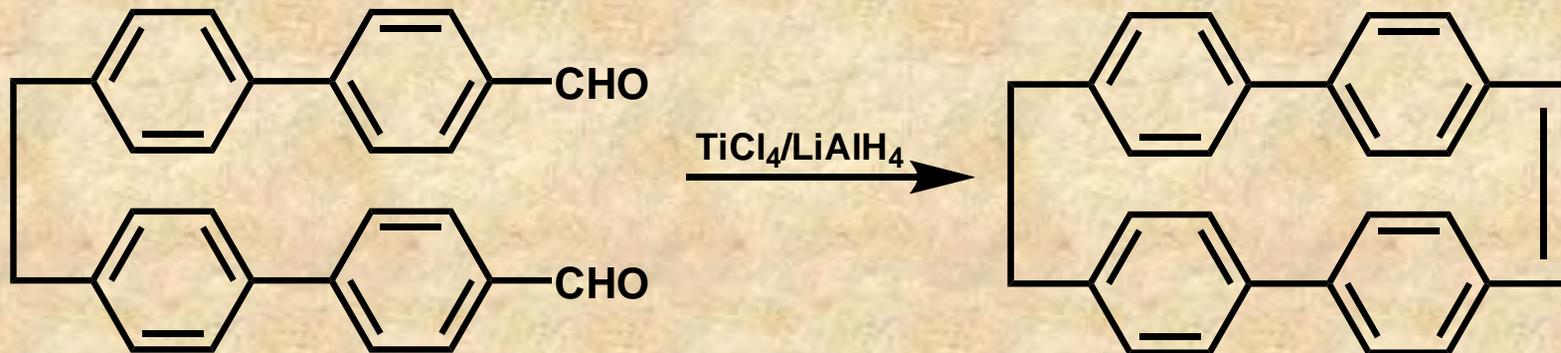
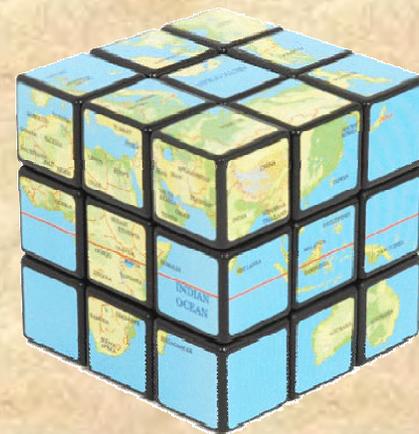
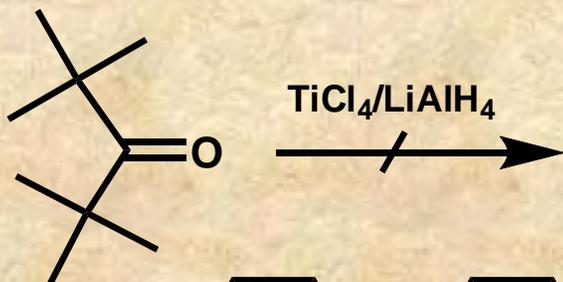
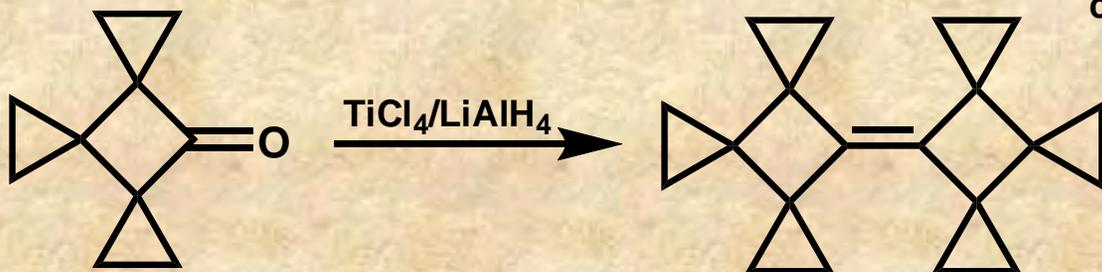


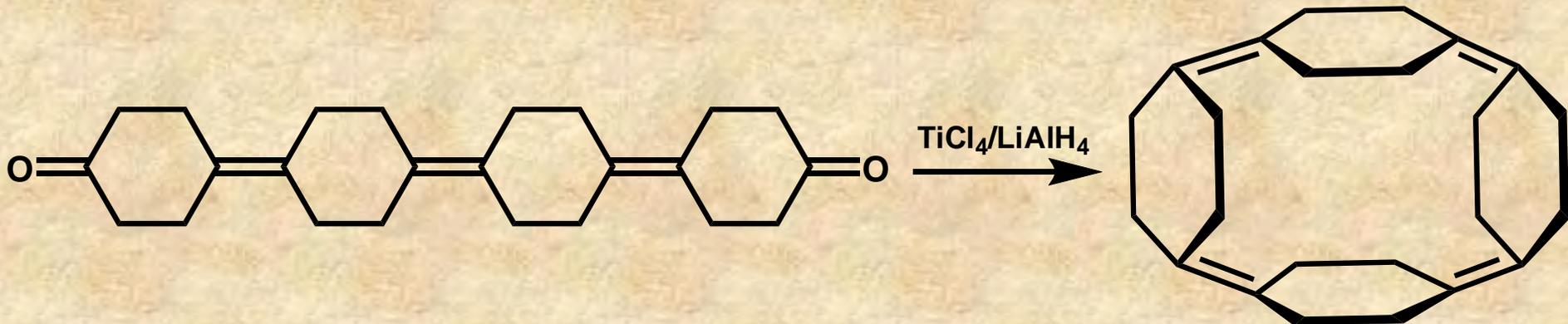
Восстановление низковалентным титаном

$\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ или $/\text{CH}_3\text{MgI}$ и др. $\equiv \text{Ti}^0 - \text{Ti}^{2+}$

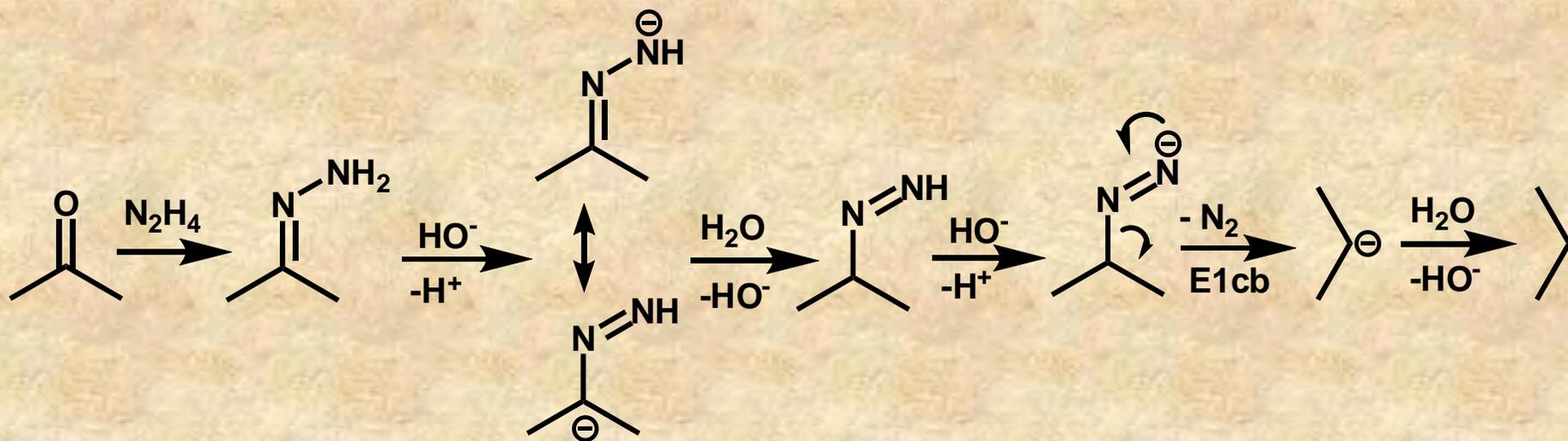


смесь *цис-* + *транс-*



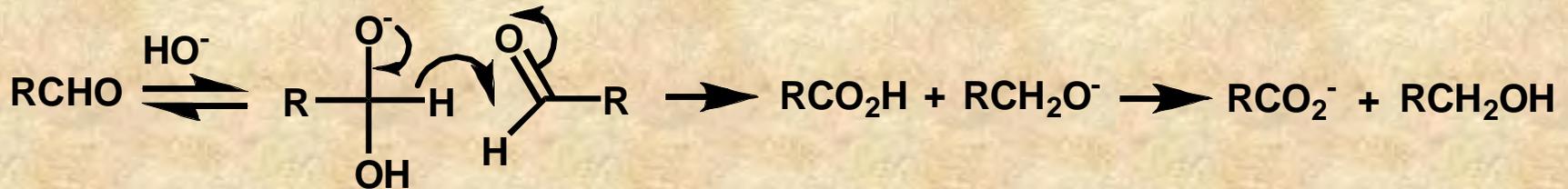


Реакция Кижнера-Вольфа



Диспропорционирование

Реакция Канниццаро

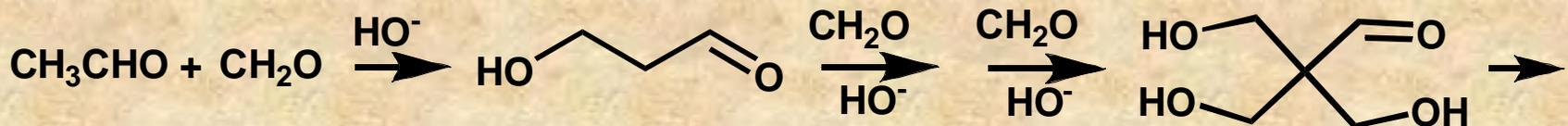


В реакцию вступают альдегиды, не содержащие атомов водорода у α -углеродного атома. В противном случае происходят реакции конденсации альдольно-кетонового типа.

Перекрестная реакция Канниццаро:

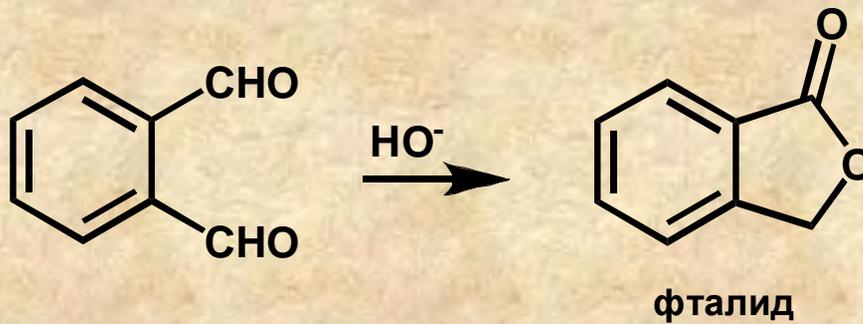


Пример (синтез пентаэритрита):

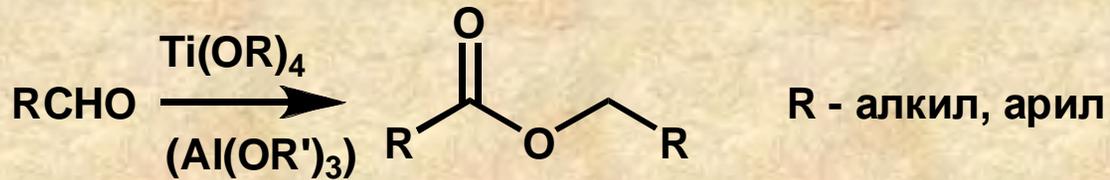


альдольная конденсация, формальдегид - карбонильная компонента





Реакция Тищенко

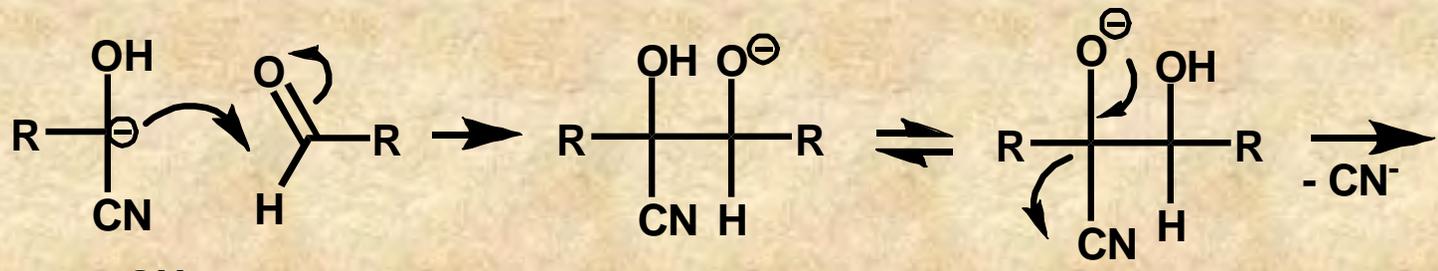


Пример:

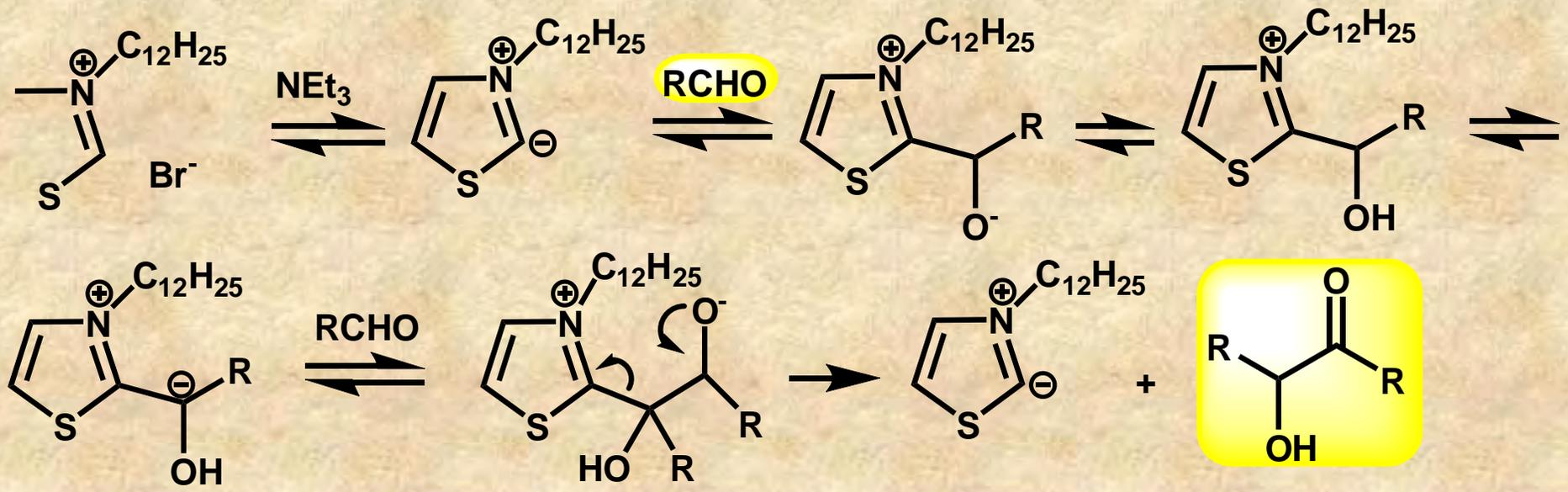


Бензоиновая конденсация

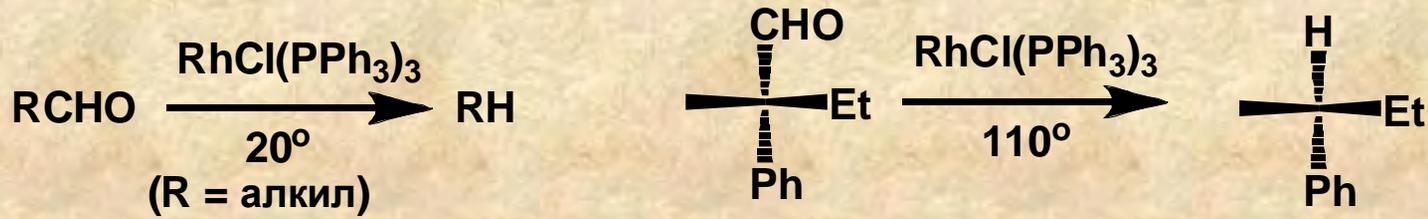




R = Ph - бензоин
 Реакция происходит только с альдегидами,
 не имеющими протонов у α-углеродного атома

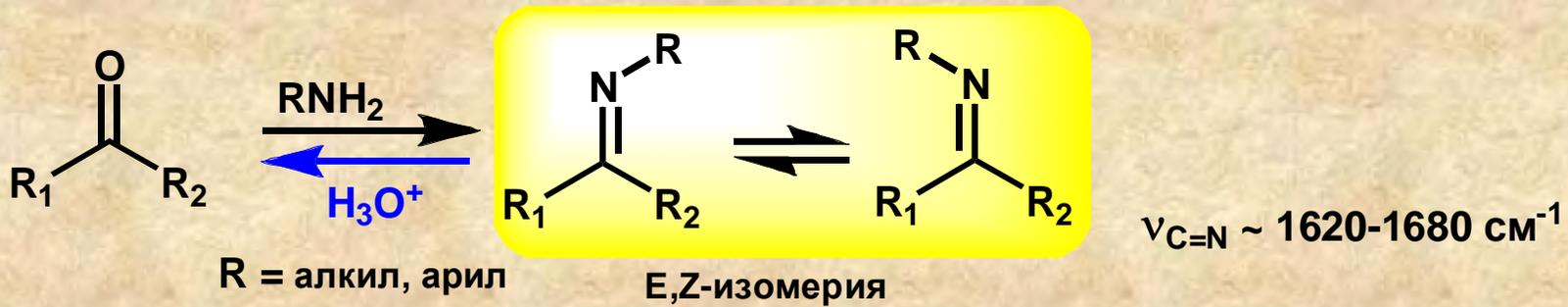


Декарбонилирование альдегидов

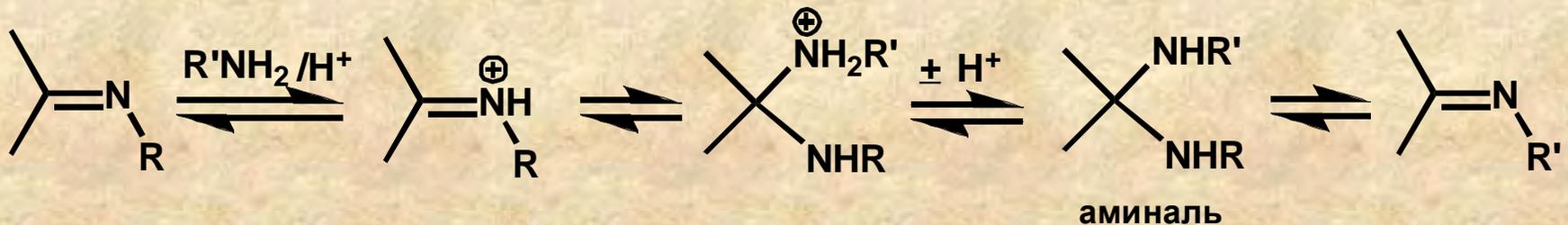


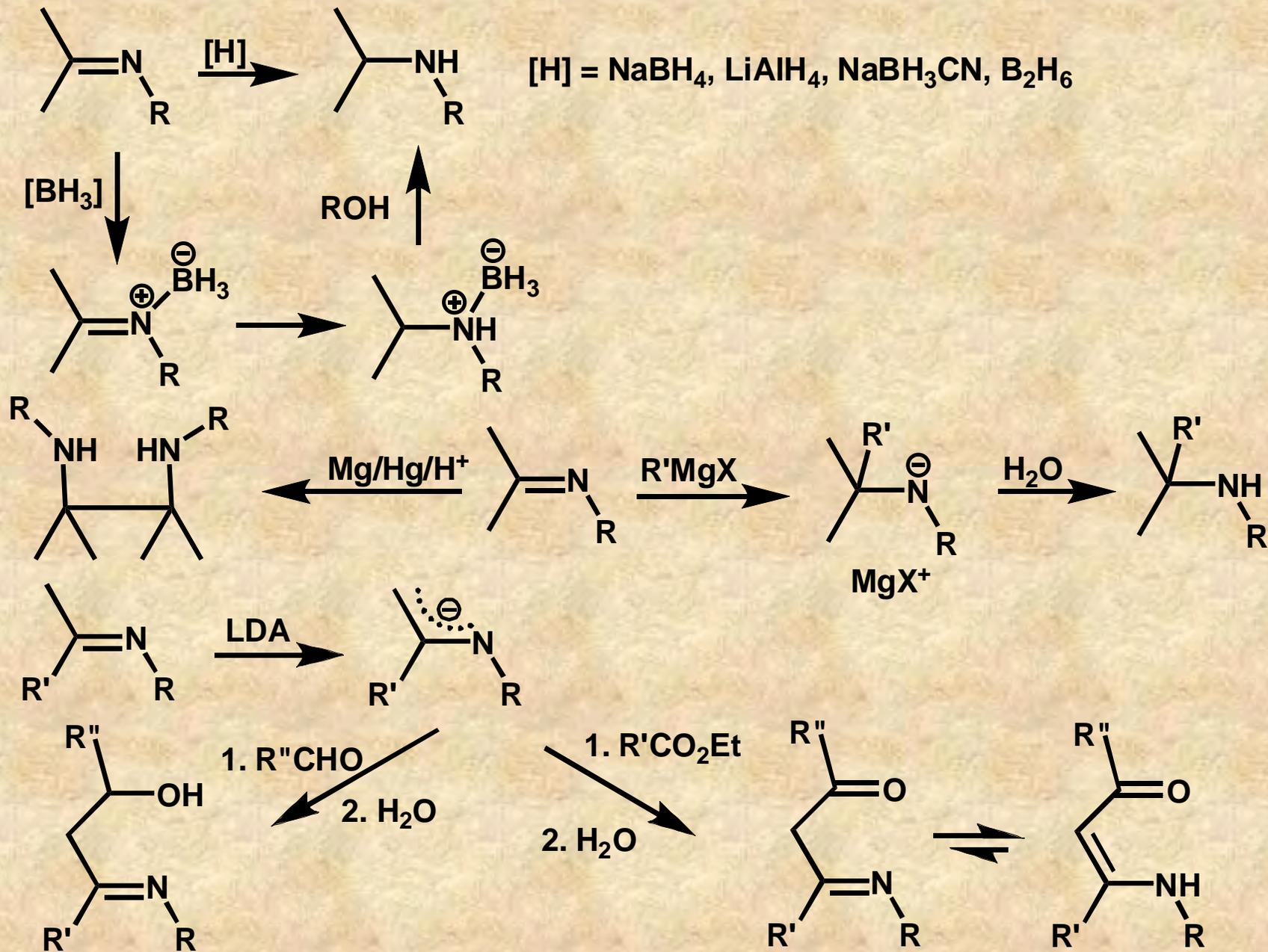
Некоторые свойства азотистых производных карбонильных соединений

Имины (азометины, основания Шиффа)



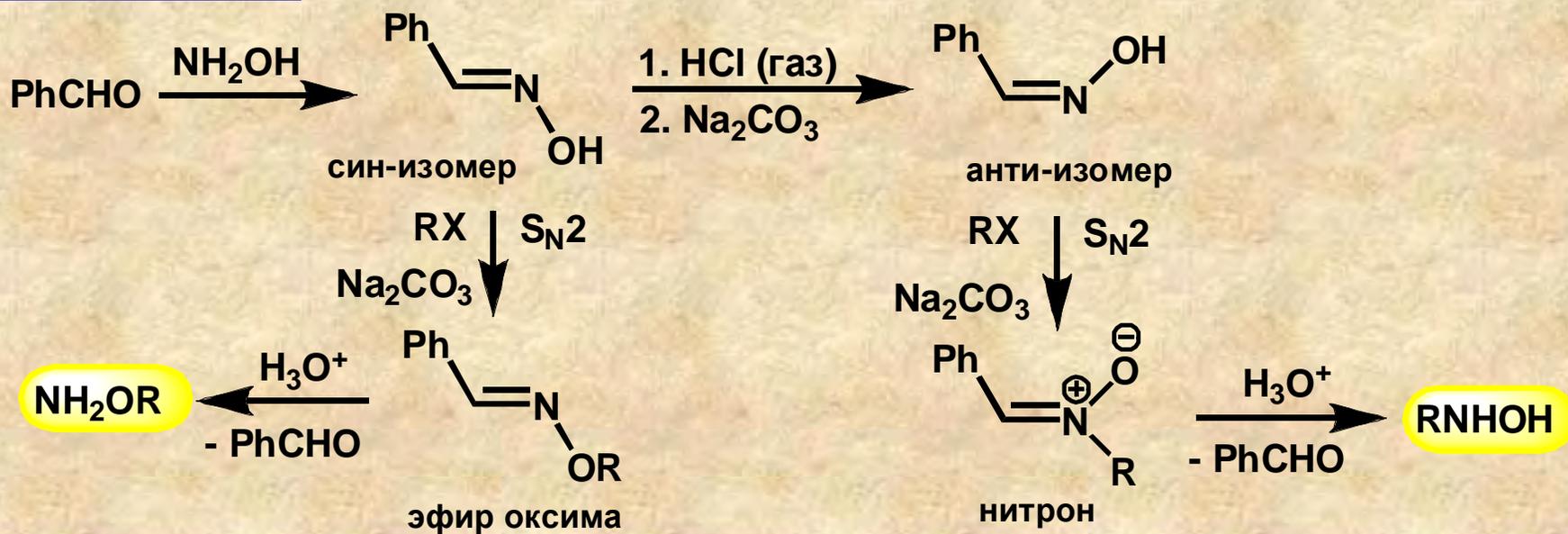
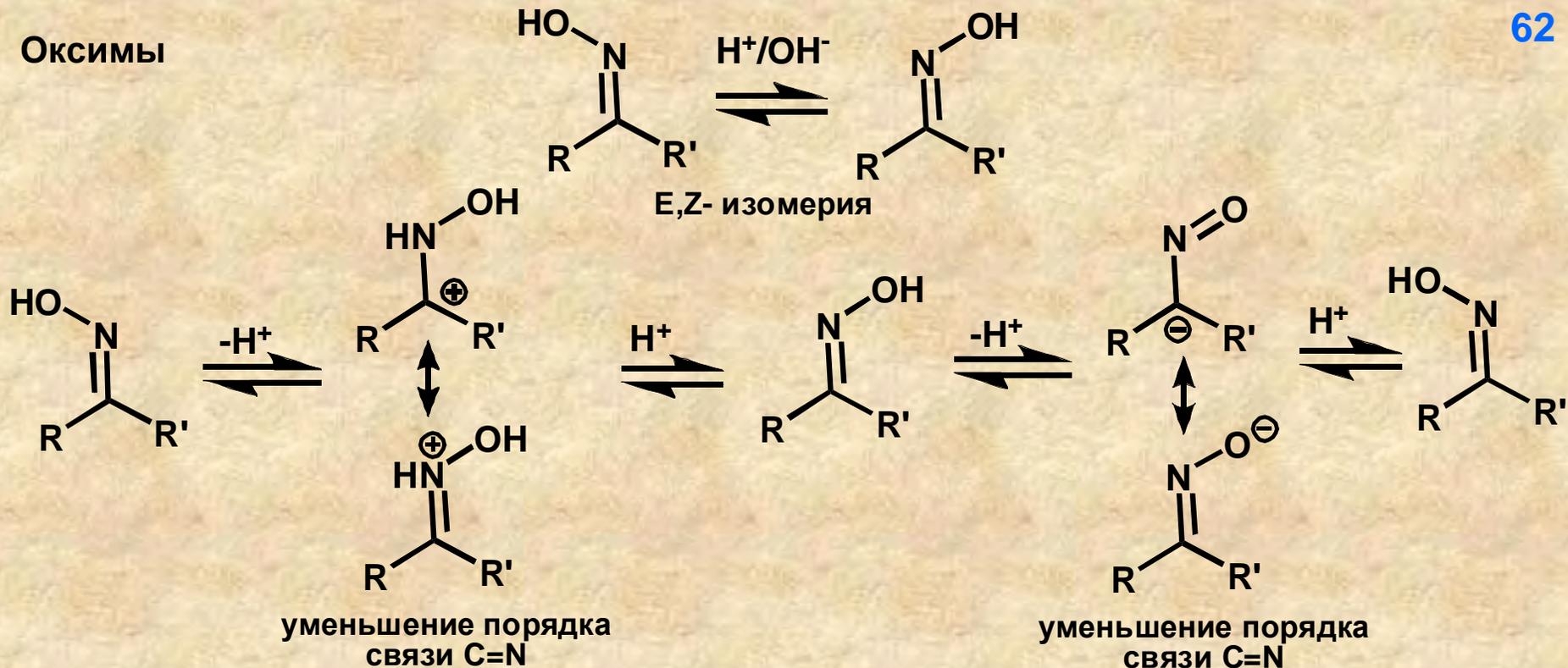
По химическим свойствам имины – аналоги карбонильных соединений

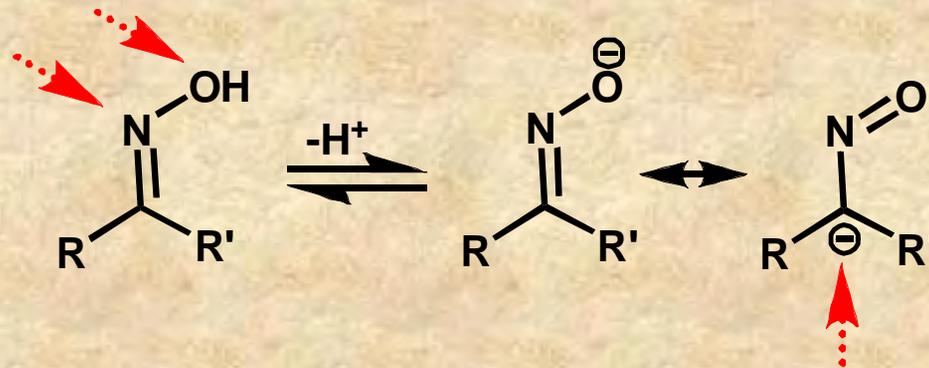




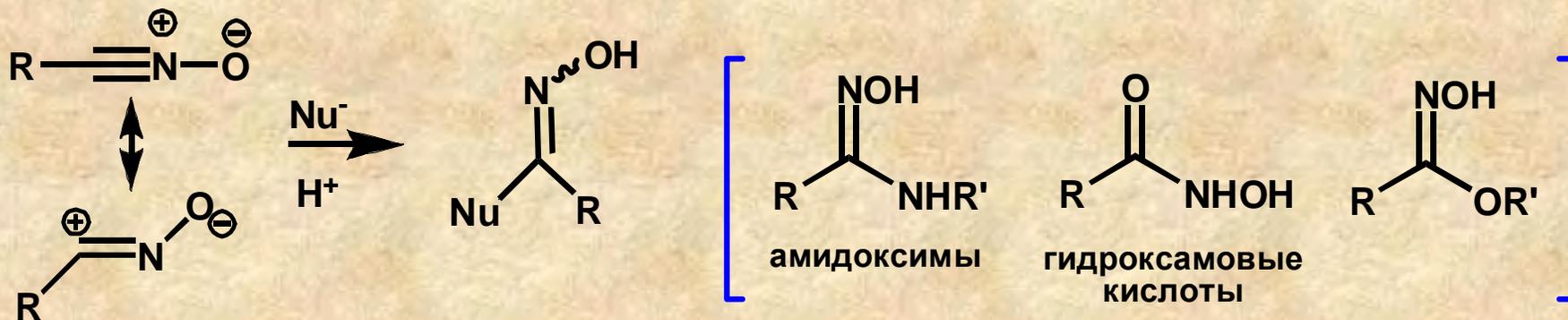
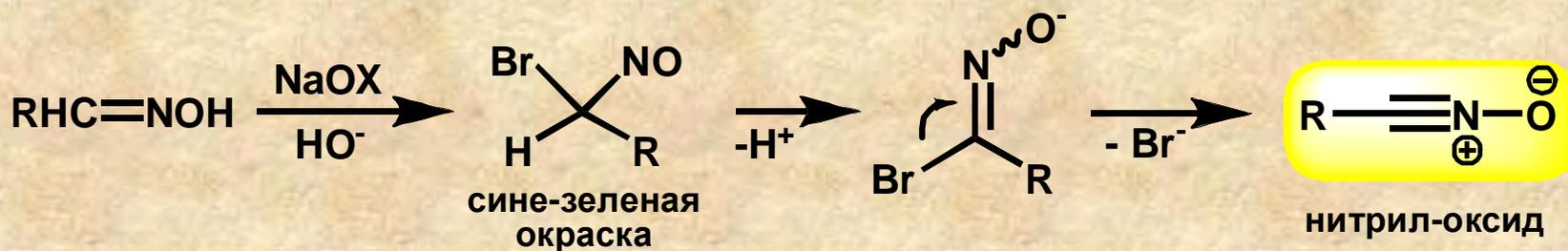
енаминокетон - аналог
 β-дикарбонильного соединения

ОКСИМЫ

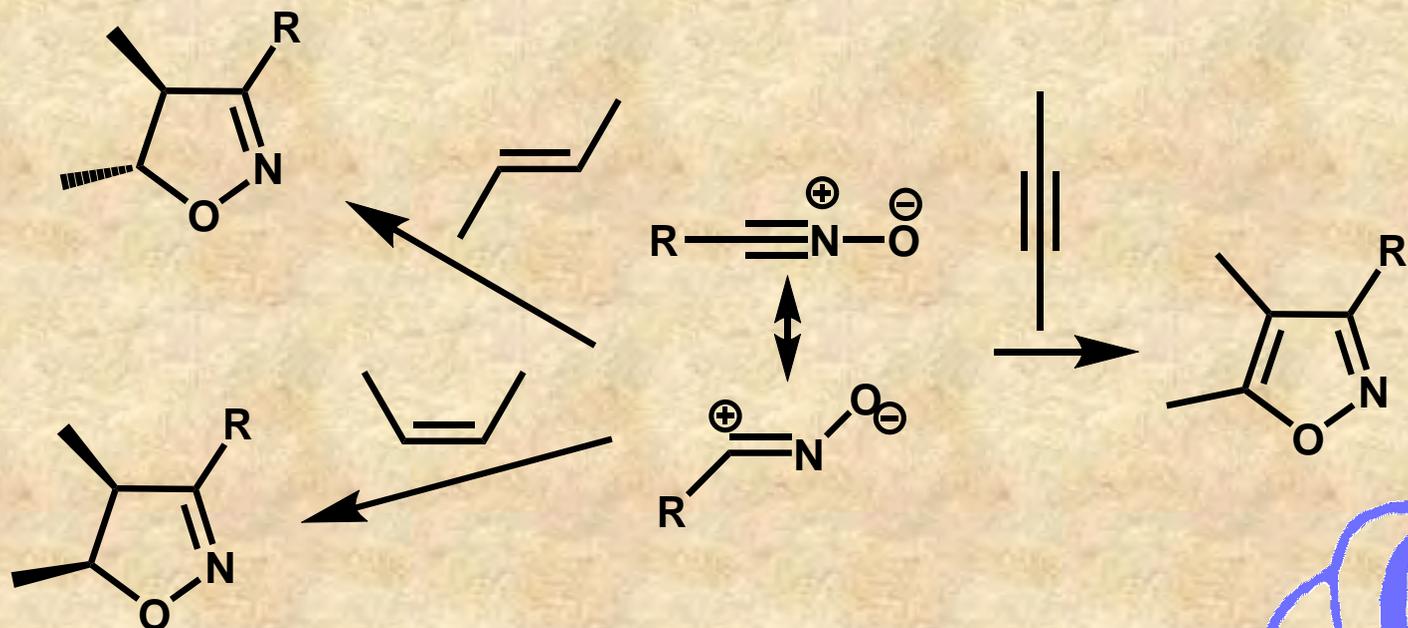




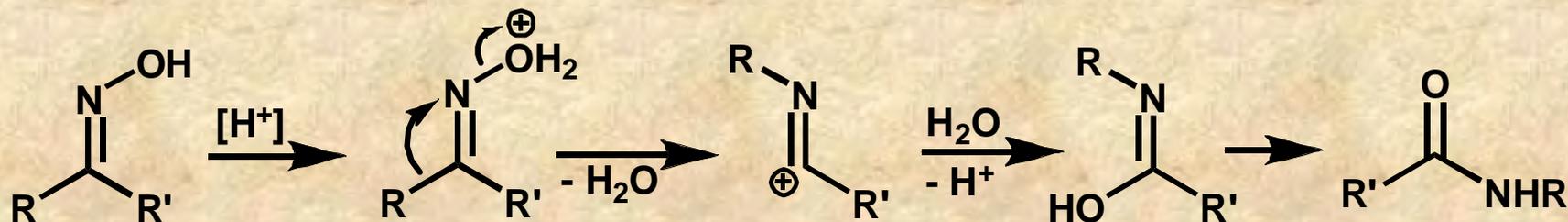
возможные направления электрофильной атаки



Нитрил-оксид – диполь. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения



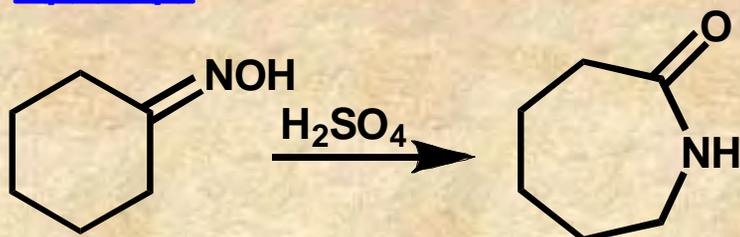
Перегруппировка Бекмана



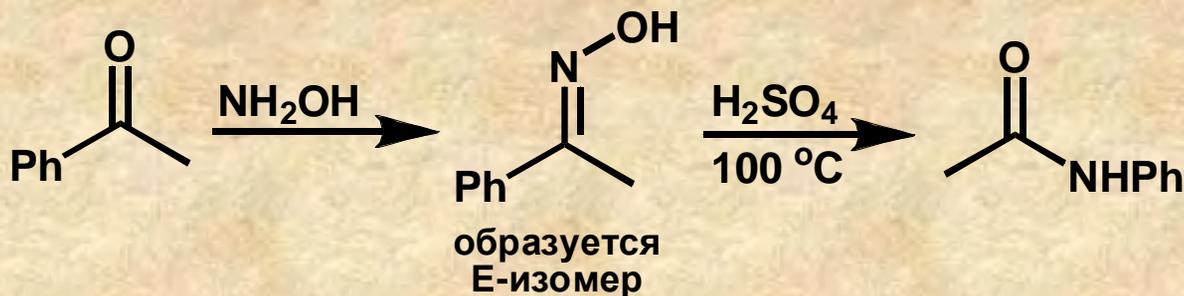
синхронный процесс (стереоэлектронный контроль) мигрирует заместитель, расположенный в E-положении относительно гидроксильной группы.

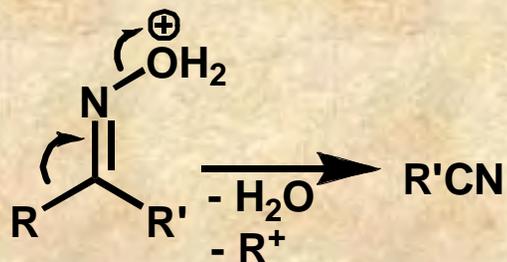
$[H^+] = H_2SO_4, H_3PO_4/P_2O_5, COCl_2, (COCl)_2/PCl_5$ и др.

Пример:



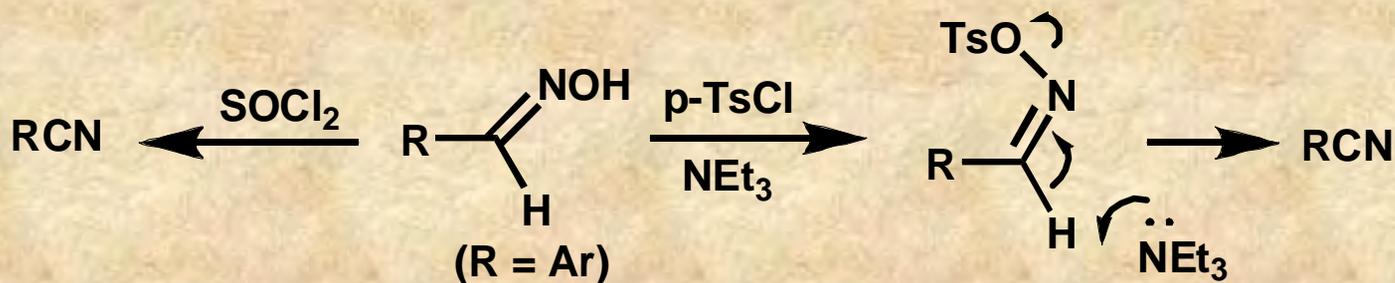
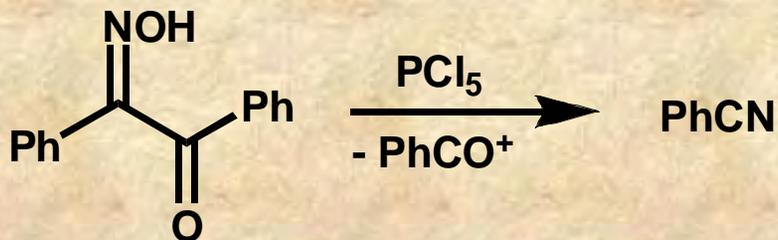
капролактам, предшественник аминокaproновой кислоты - мономера для полимера (капрон)



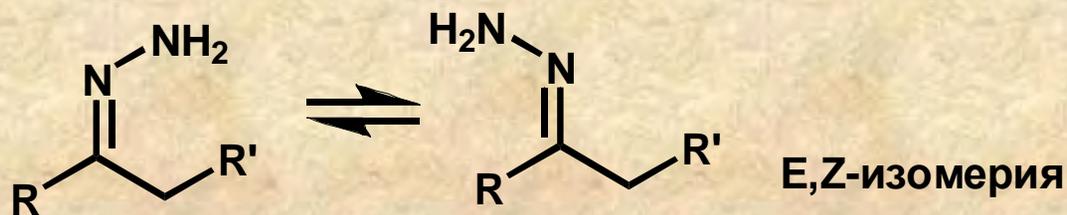


реакция происходит в случае возможности отщепления устойчивого катиона

Примеры:

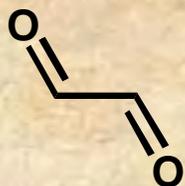


Гидразоны

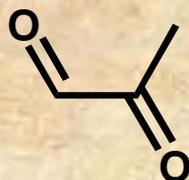


Дикарбонильные соединения

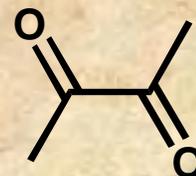
α -Дикарбонильные соединения



глиоксаль

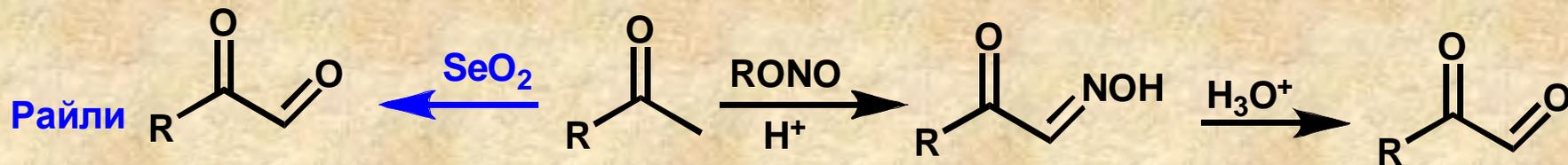
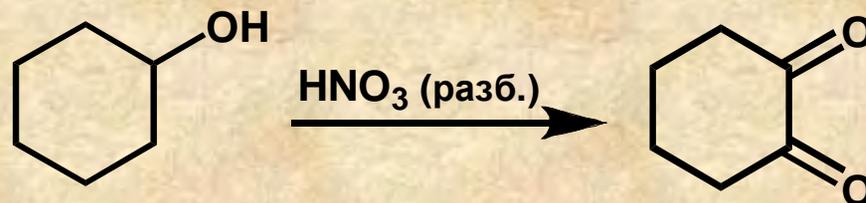
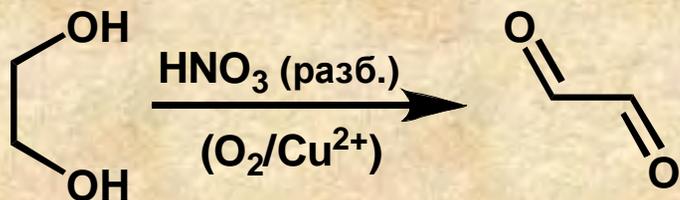


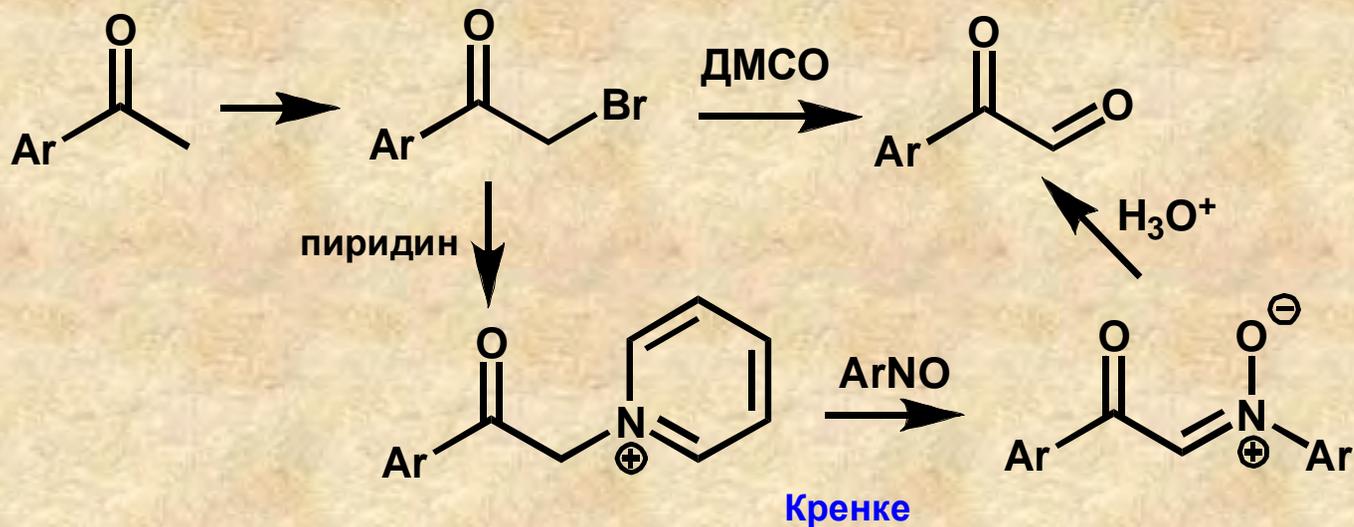
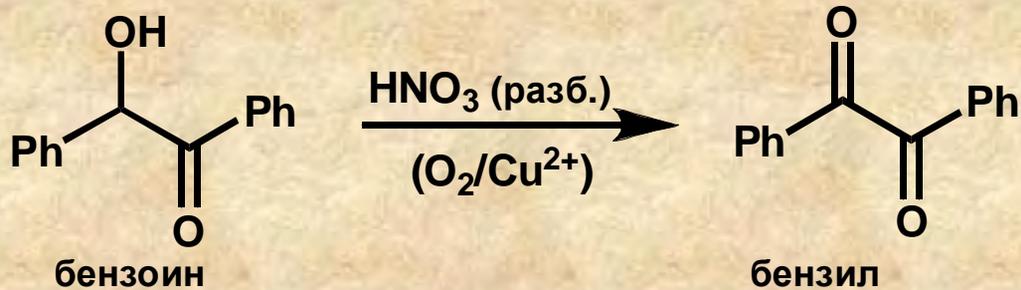
метилглиоксаль



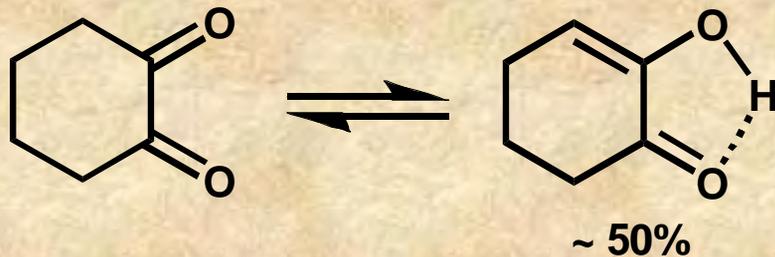
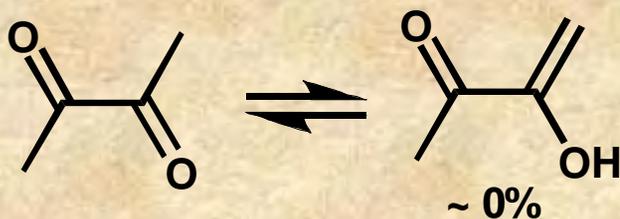
диацетил

Синтез



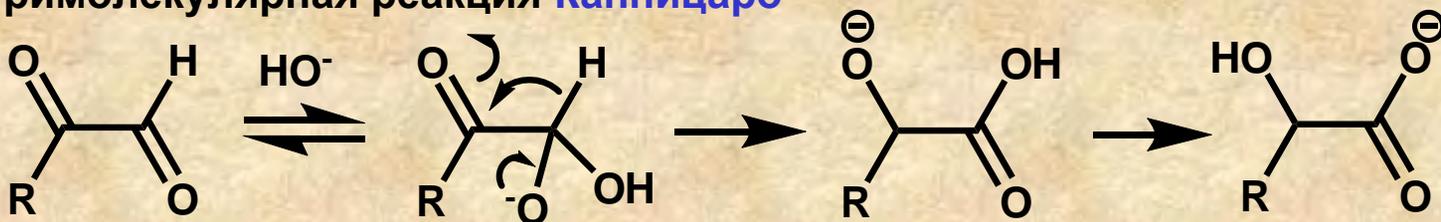


Свойства

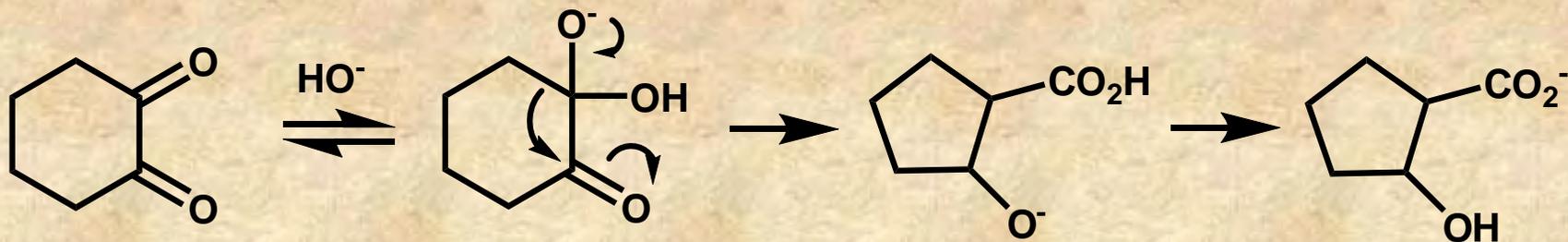
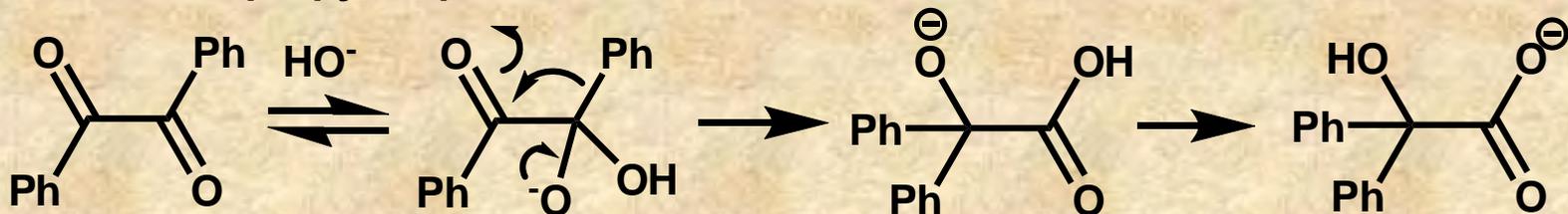


неблагоприятное диполь-дипольное взаимодействие обусловленное закрепленной s-цис-конфигурацией

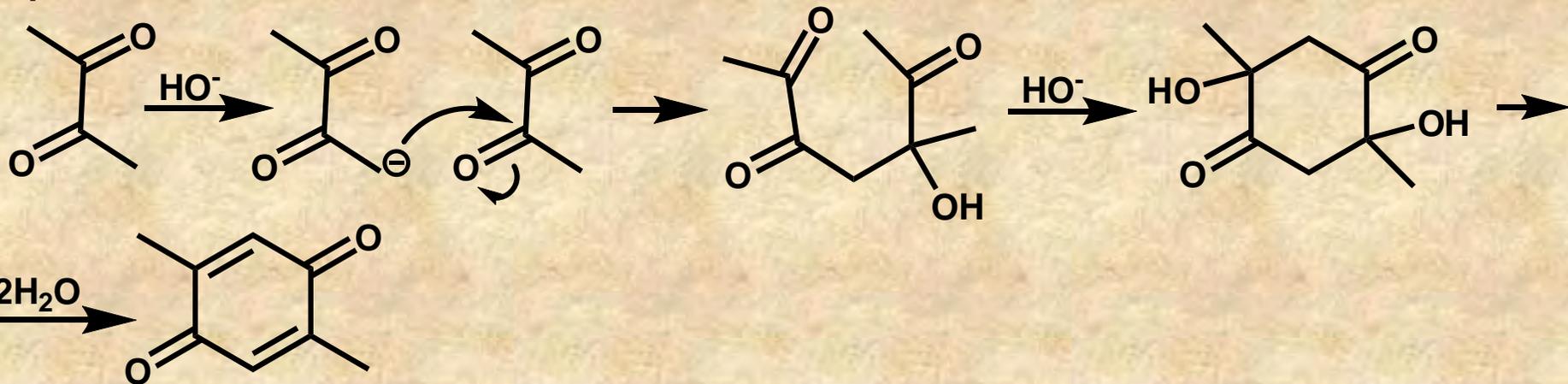
Внутримолекулярная реакция Канницаро

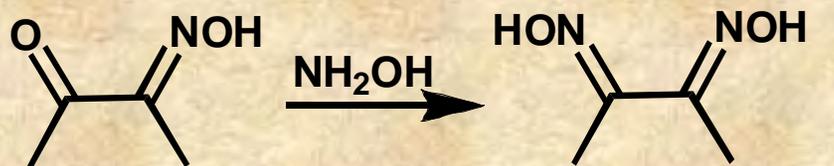
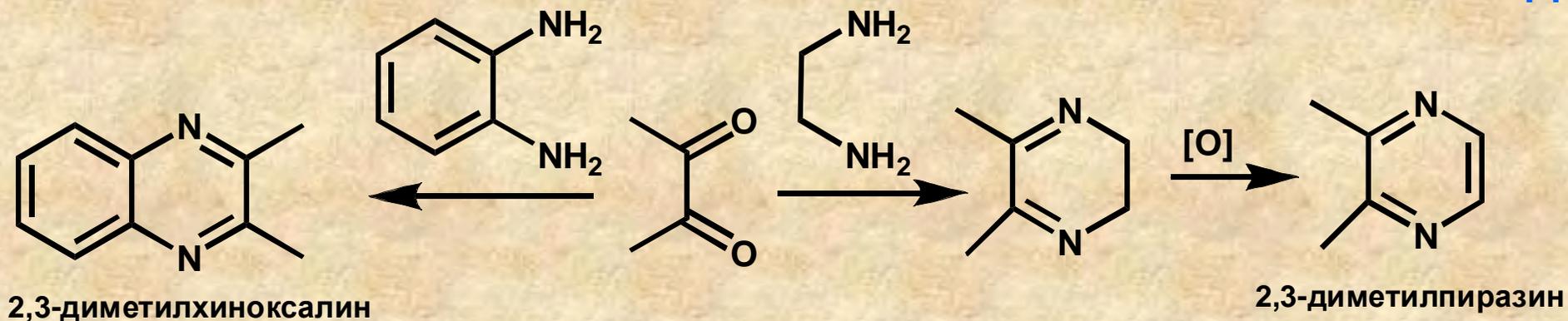


Бензиловая перегруппировка

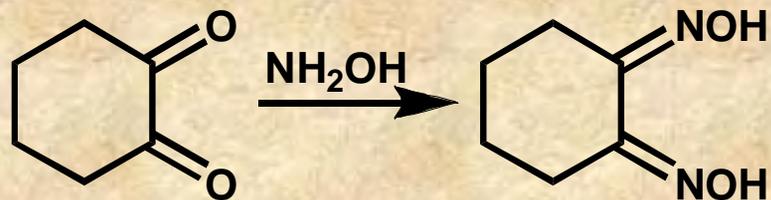


Кротоновая конденсация диацетила

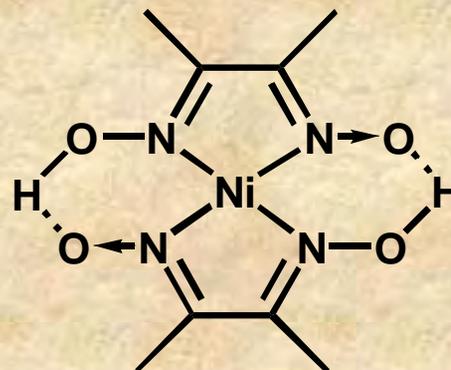
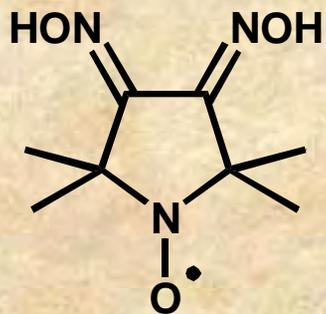


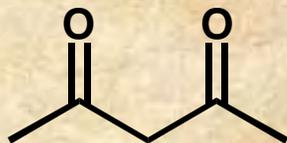


диметилглиоксим
(реактив **Чугаева**)

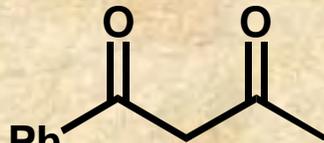


"ниоксим"

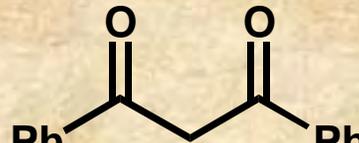




ацетилацетон



бензоилацетон



дибензоилметан

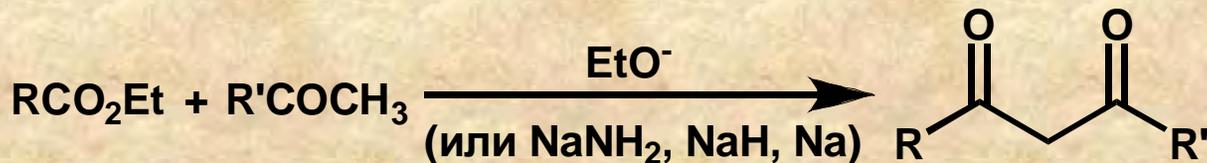
Методы получения

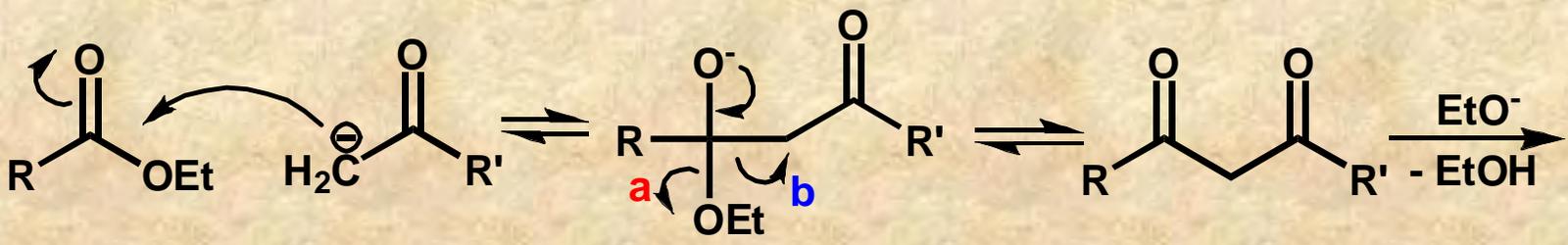
Окисление альделей



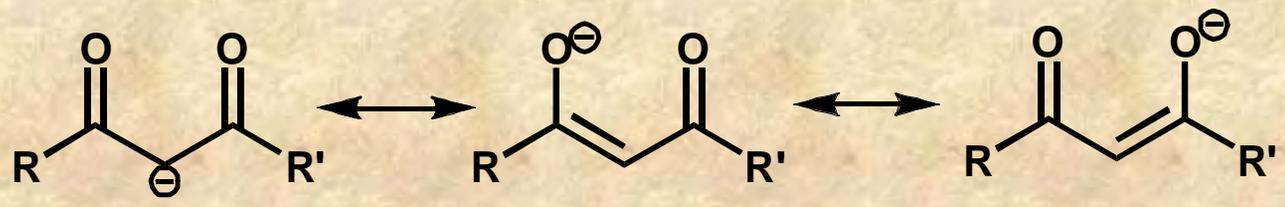
Конденсация Кляйзена

сложный эфир - менее активная карбонильная компонента и более слабая СН-кислота (образует менее устойчивый анион при действии основания), чем кетон. Этилат-анион - более сильное основание, чем гидроксид-анион, что обеспечивает сравнительно большую концентрацию енолят-аниона из кетона.

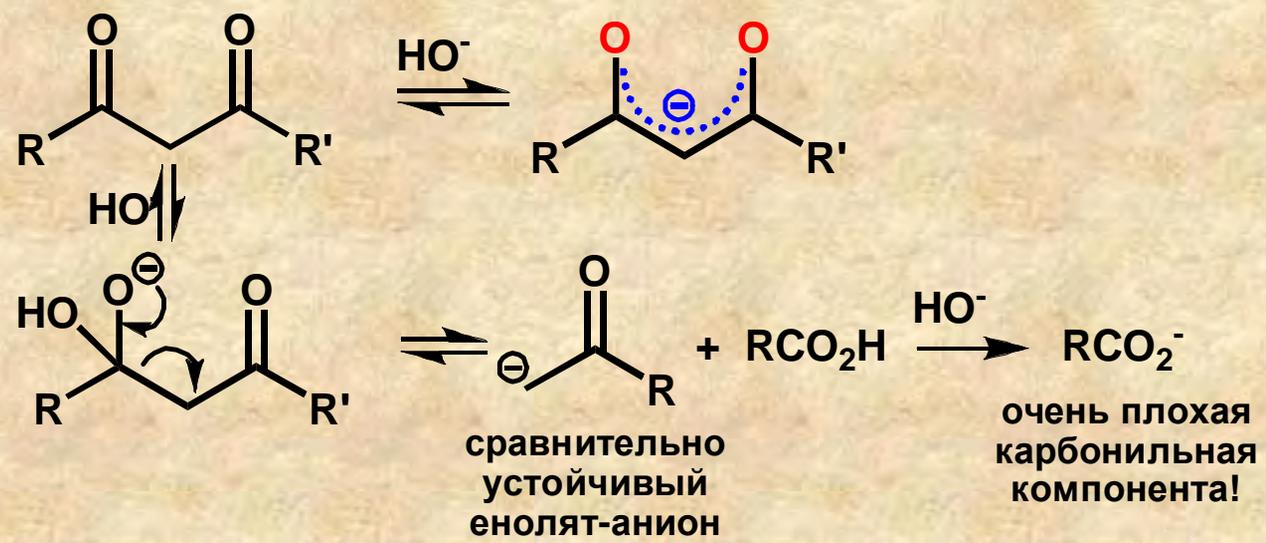


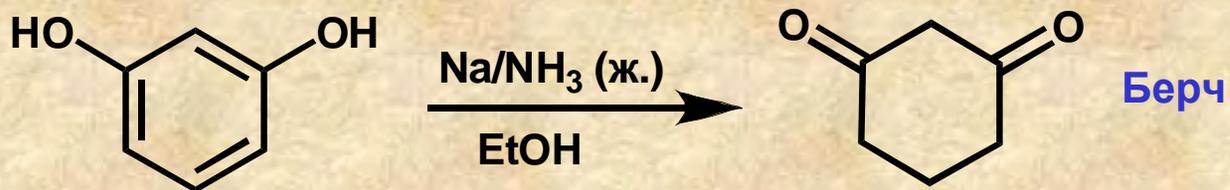


a - прямая реакция, b - обратная

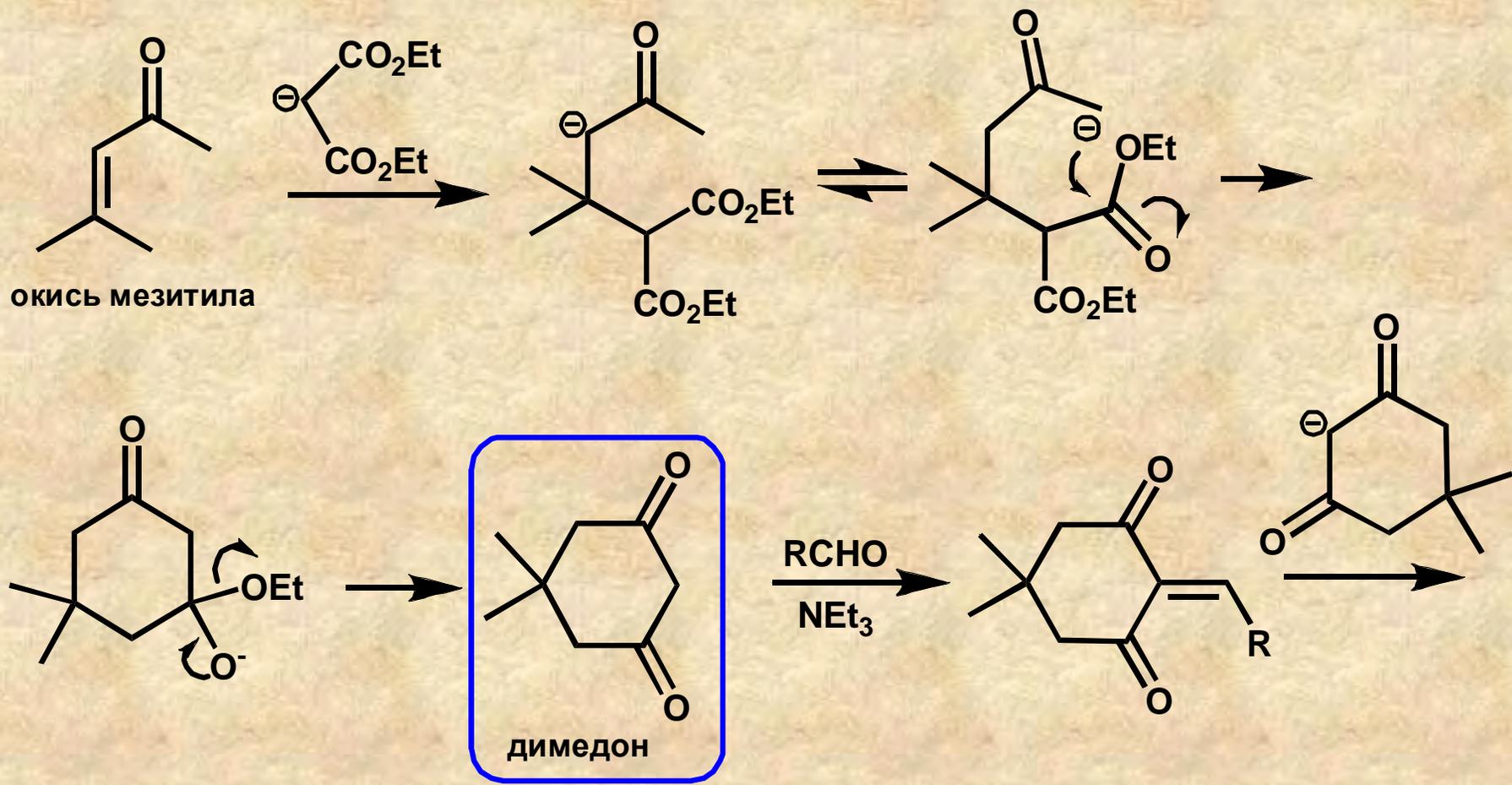


дикетонат-анион, его образование сдвигает равновесие (все стадии реакции - обратимы!) в сторону продукта.





Синтез димедона и зачем его синтезировать

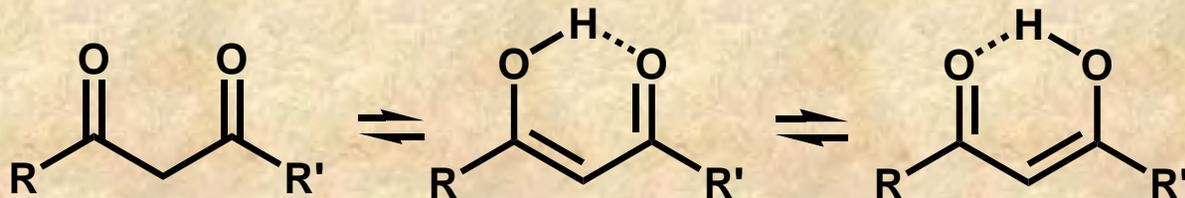




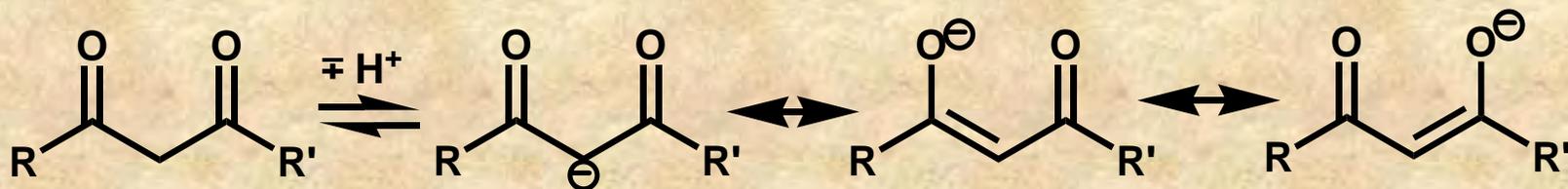
производное, плохо растворимое в воде, имеющее высокую молекулярную массу даже для простейших **альдегидов** (реагент для гравиметрического определения **альдегидов**)

Свойства β-дикетонов

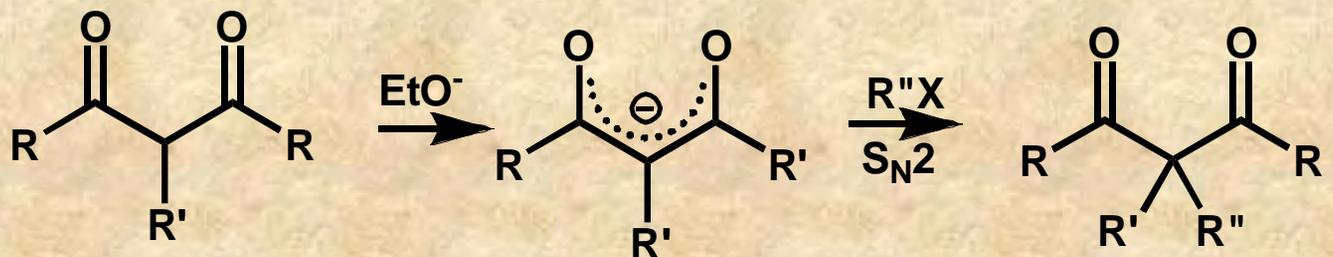
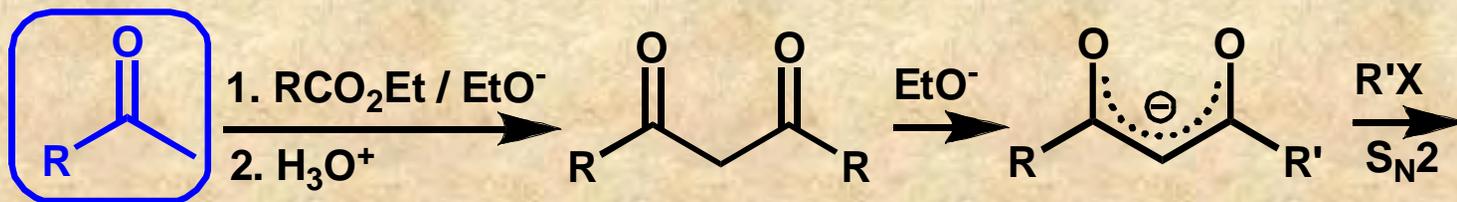
Значительная степень енолизации вследствие возникновения сопряжения и внутримолекулярной водородной связи



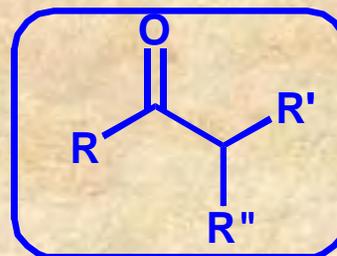
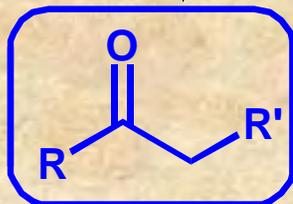
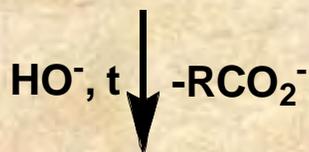
Высокая СН-кислотность (делокализация заряд в анионе)



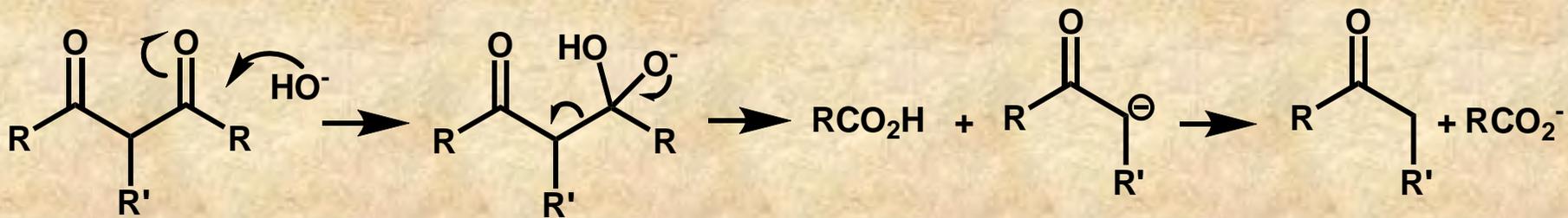
Алкилирование дикетонат-аниона как метод синтеза алкилзамещенных кетонов



R', R'' - первичные
(вторичные)
алкилгалогениды!

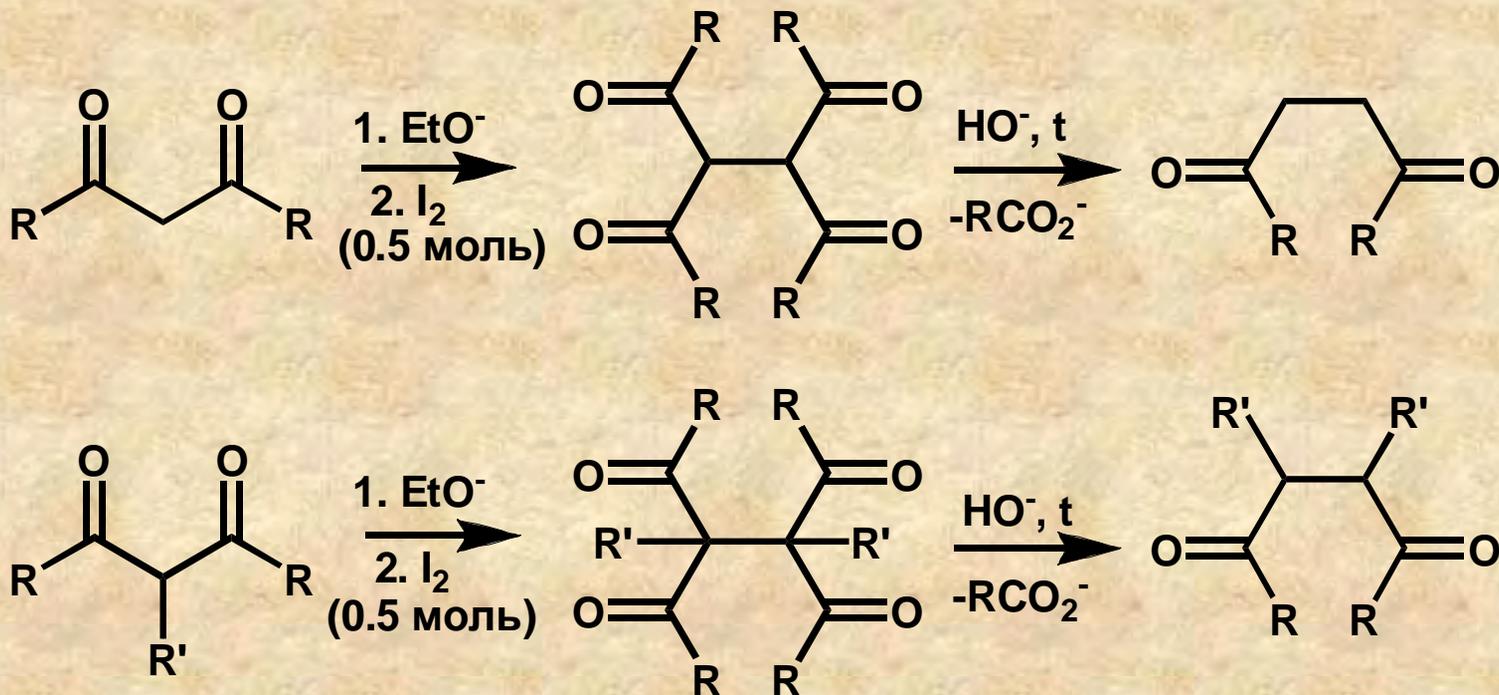


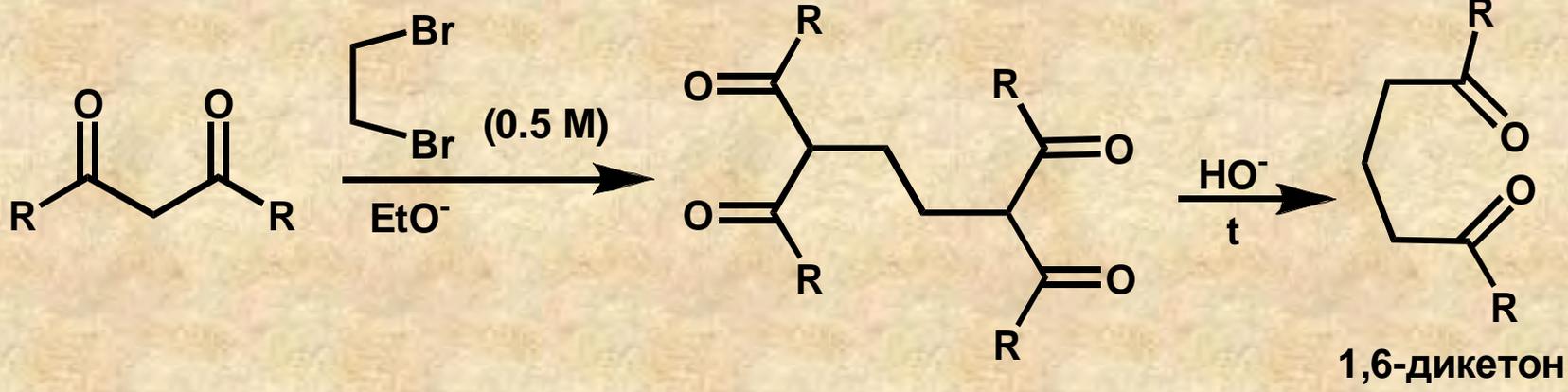
Высокая CH -кислотность позволяет превращать дикетон в анион нацело, что исключает возможность протекания побочных конденсаций - в растворе присутствует только один нуклеофил (дикетонат-анион) и один электрофил - алкилгалогенид



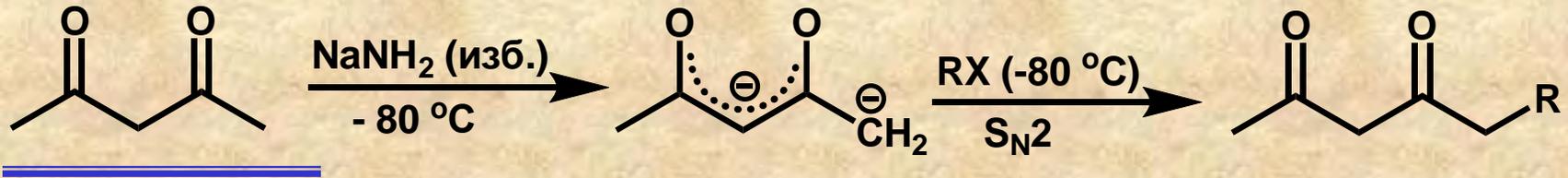
Расщепление β -дикетона происходит по механизму обратной конденсации Кляйзена. Обратная реакция в данном случае не происходит вследствие низкой электрофильности карбоксилат-аниона. Для несимметричных дикетонов направление определяется электрофильностью карбонильной группы.

Синтез 1,4-дикетонов (окислительная димеризация)

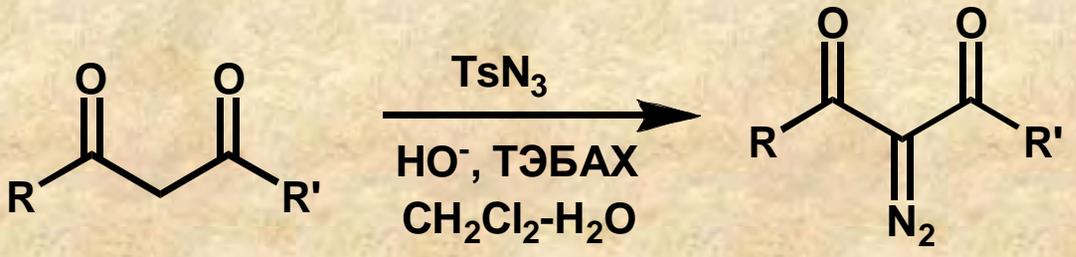
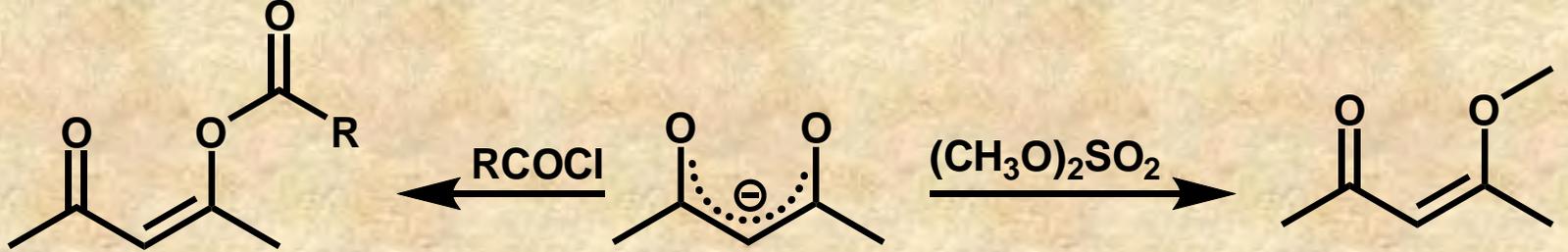




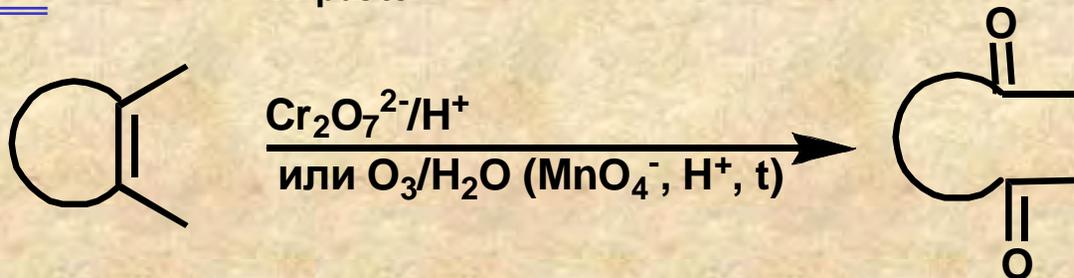
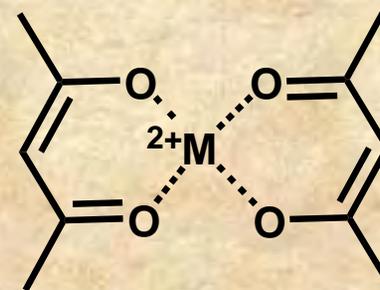
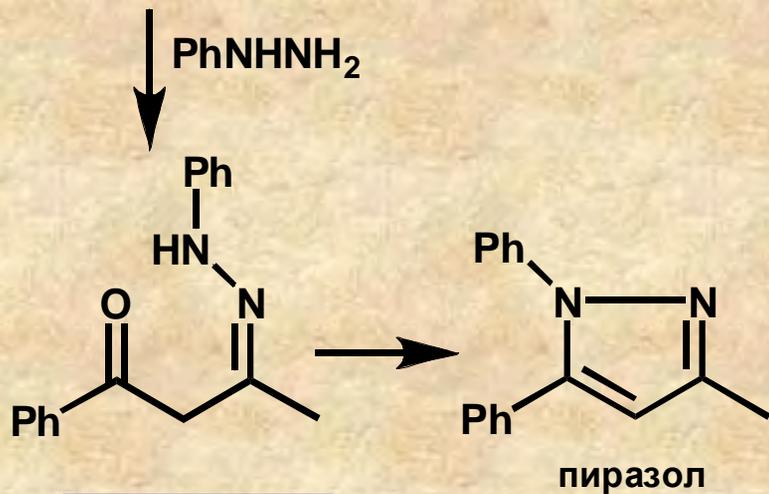
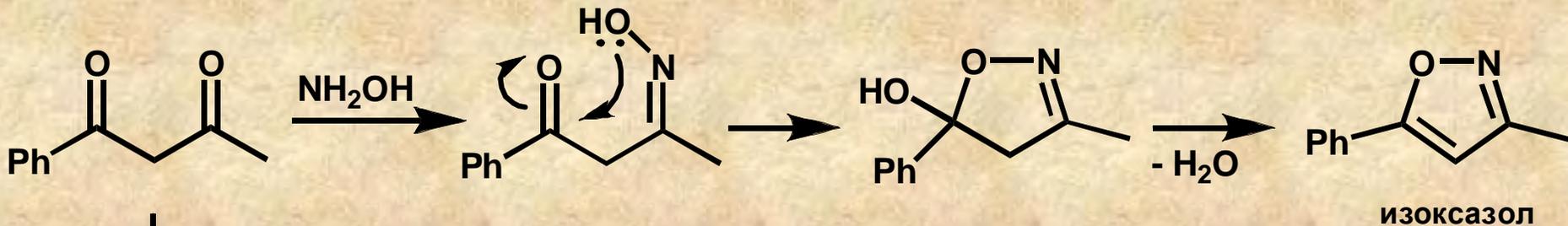
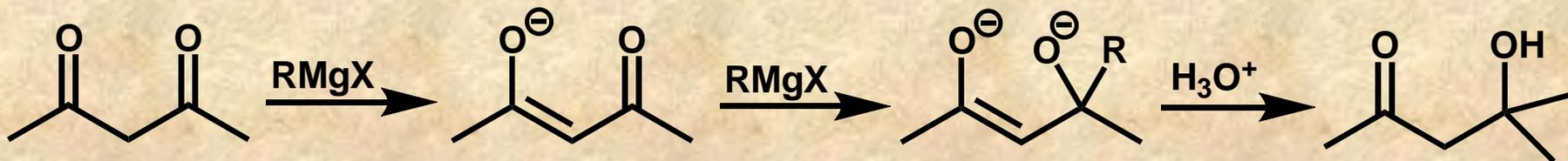
Кинетически-контролируемое алкилирование дианиона



Жесткие электрофилы взаимодействуют с жестким нуклеофильным центром – атомом кислорода

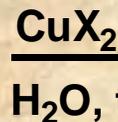
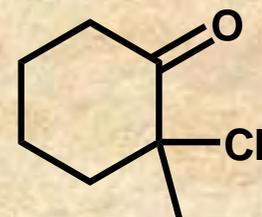
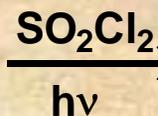
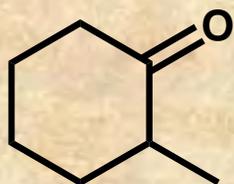


Взаимодействие с нуклеофильными реагентами



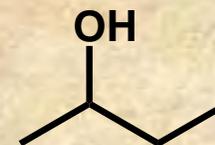
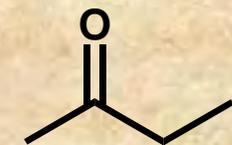
α-Галоидкетоны

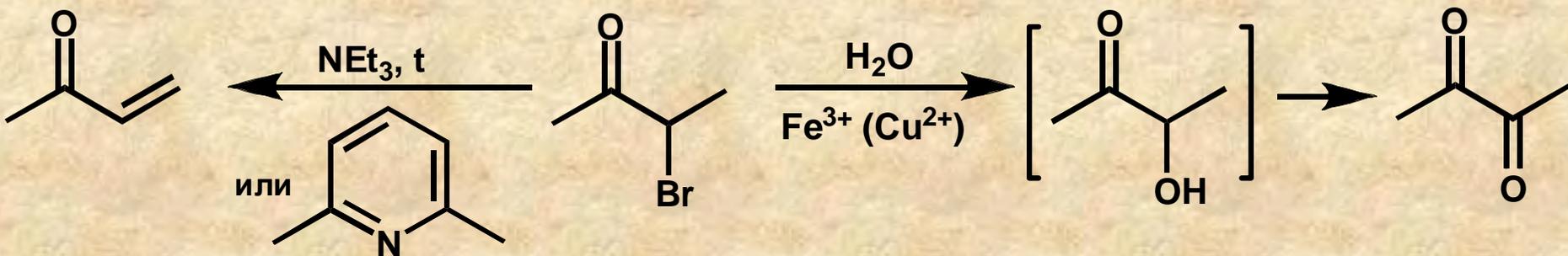
Методы синтеза – бромирование карбонильных соединений.



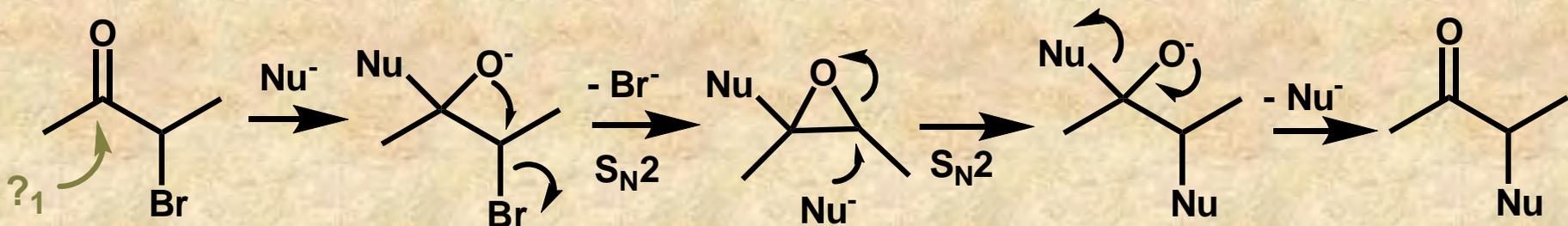
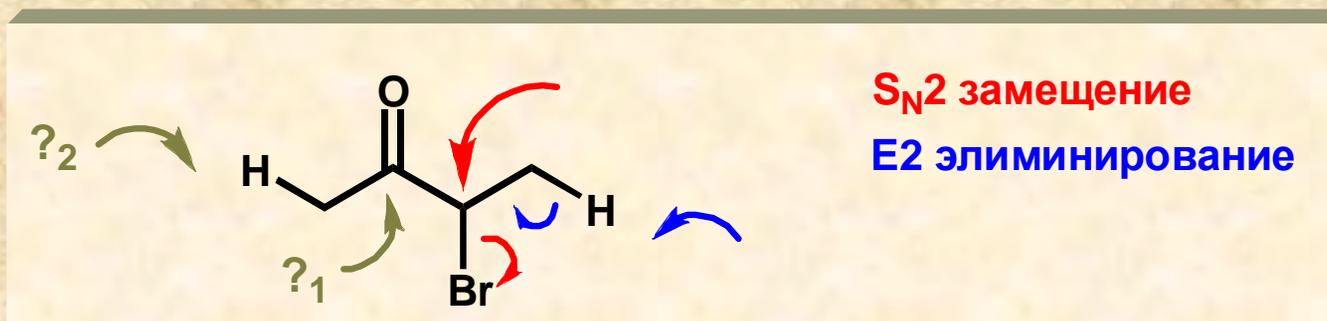
X = Cl, Br

Свойства

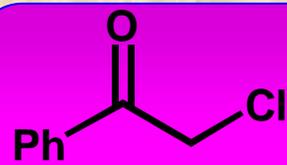




Возможные направления нуклеофильной атаки

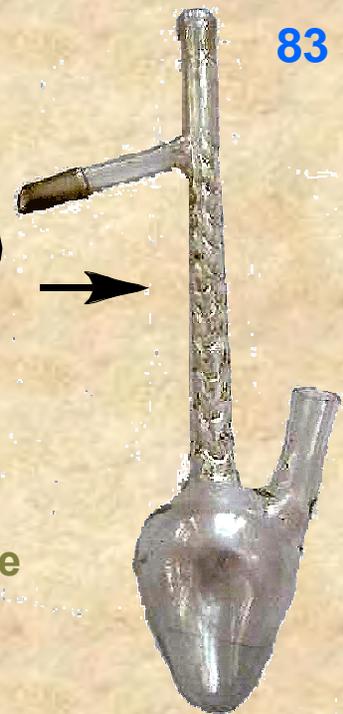
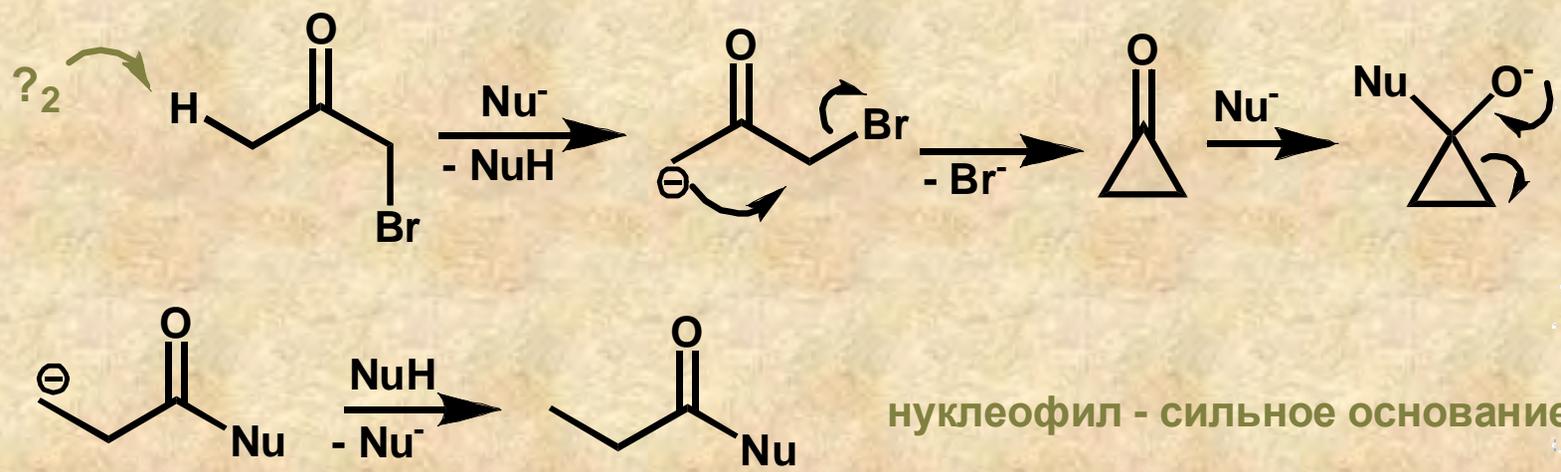


Высокая нуклеофильная подвижность галогена в α -галоидкетонах!

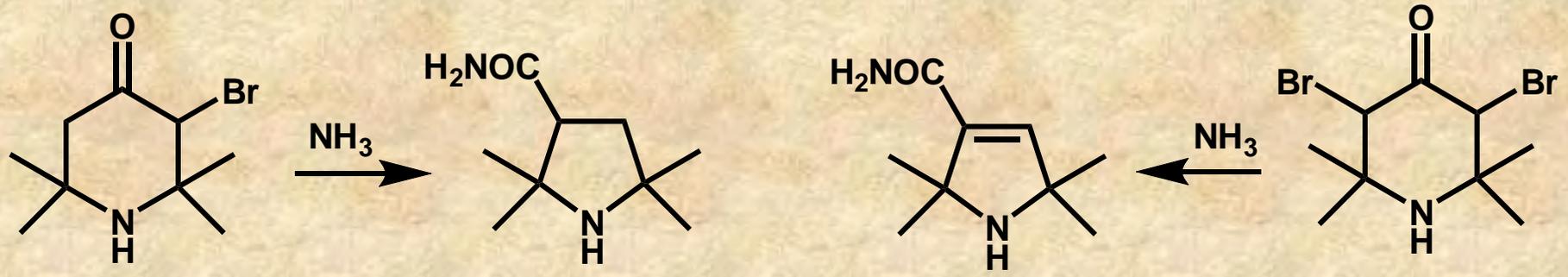


фенацилхлорид
"черемуха"

Перегруппировка Фаворского



Примеры:

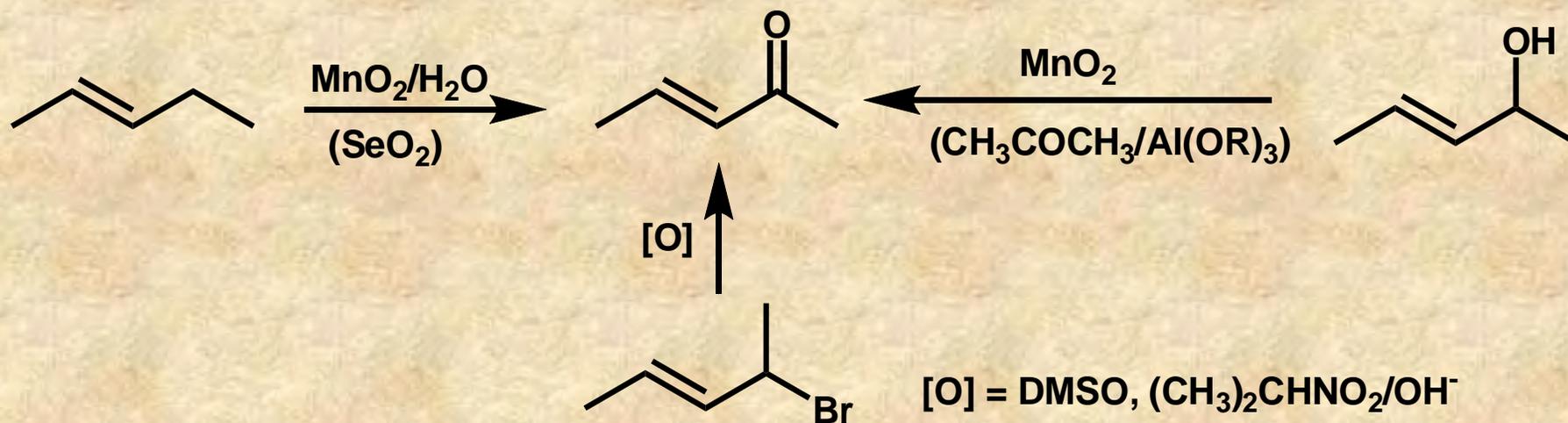




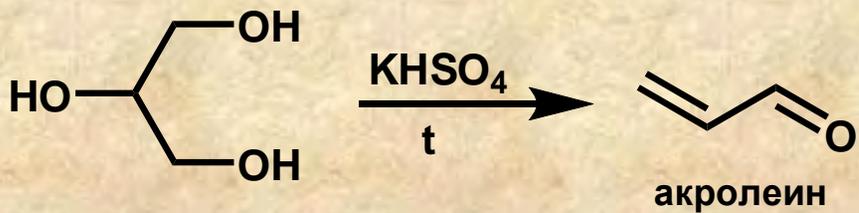
α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения

Методы синтеза

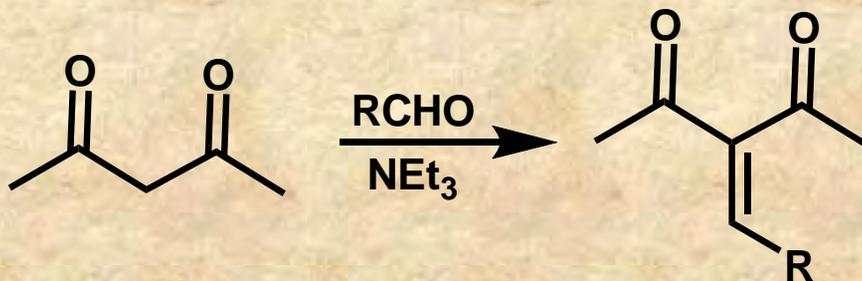
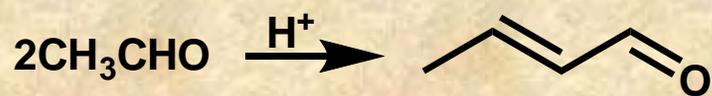
Окисление алкенов, аллилгалогенидов, аллиловых спиртов



Реакции элиминирования

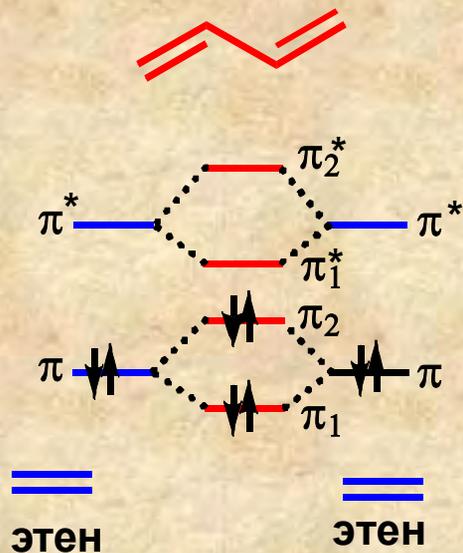


Реакции конденсации кротонового типа

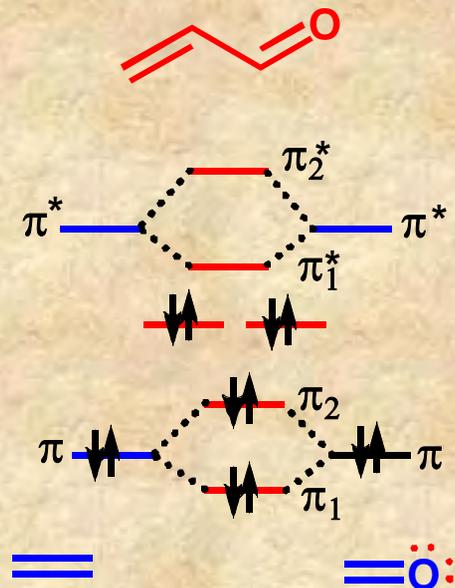


Электронное строение

МО бутадиена

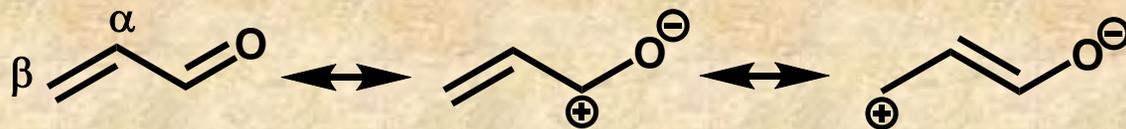


МО гетеродиена

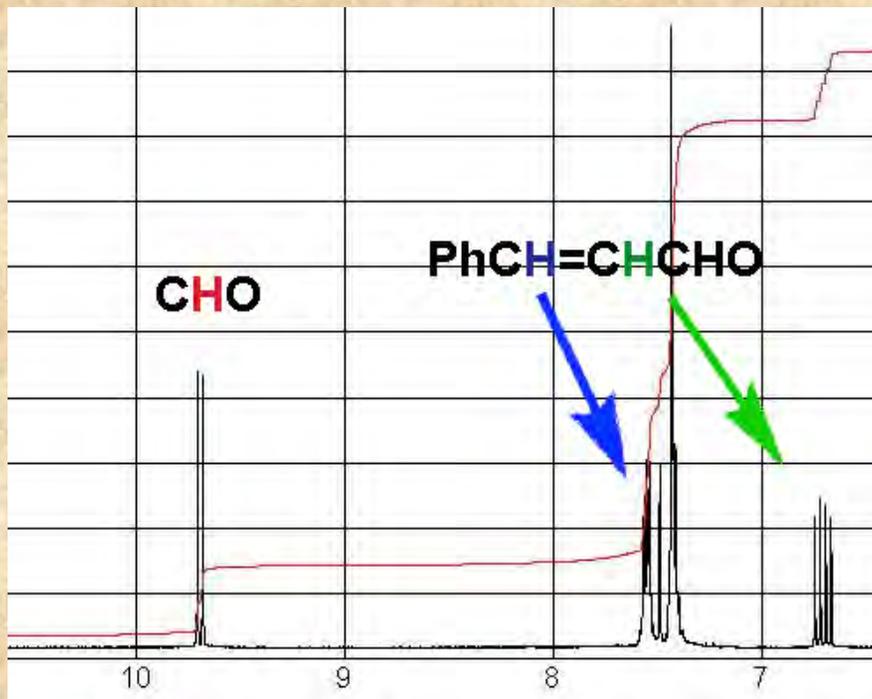


Возможность $n \rightarrow \pi^*$ перехода обуславливает наличие интенсивного поглощения в УФ-области.

Сопряжение с карбонильной группой заметно смещает положение полосы поглощения ее валентных колебаний: ацетальдегид – 1720 см^{-1} , акролеин – 1695 см^{-1} (уменьшение порядка связи $\text{C}=\text{O}$)

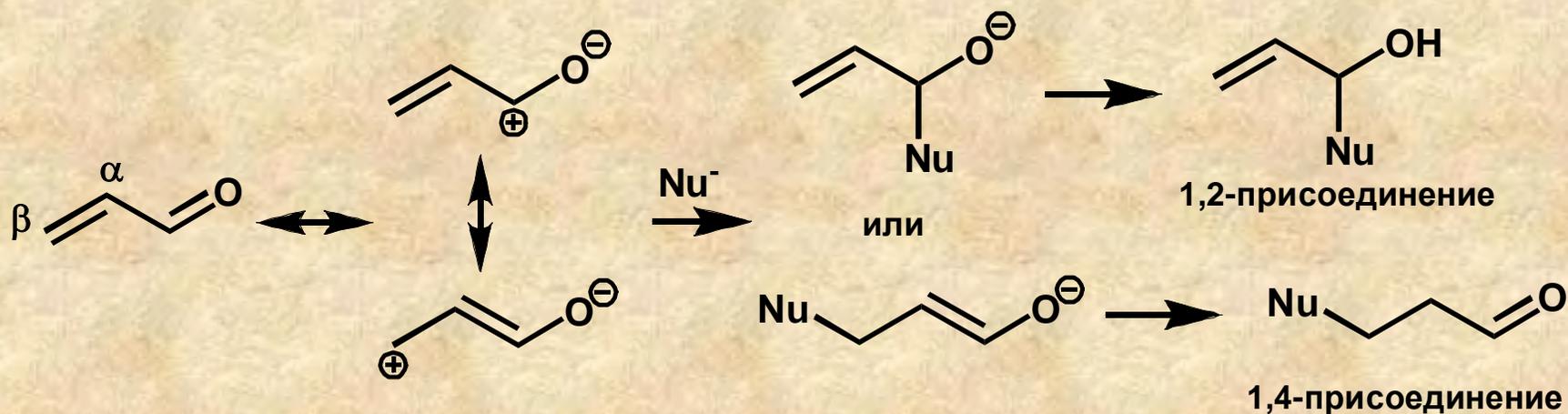


Возникновение частичного положительного заряда на β -углеродном атоме

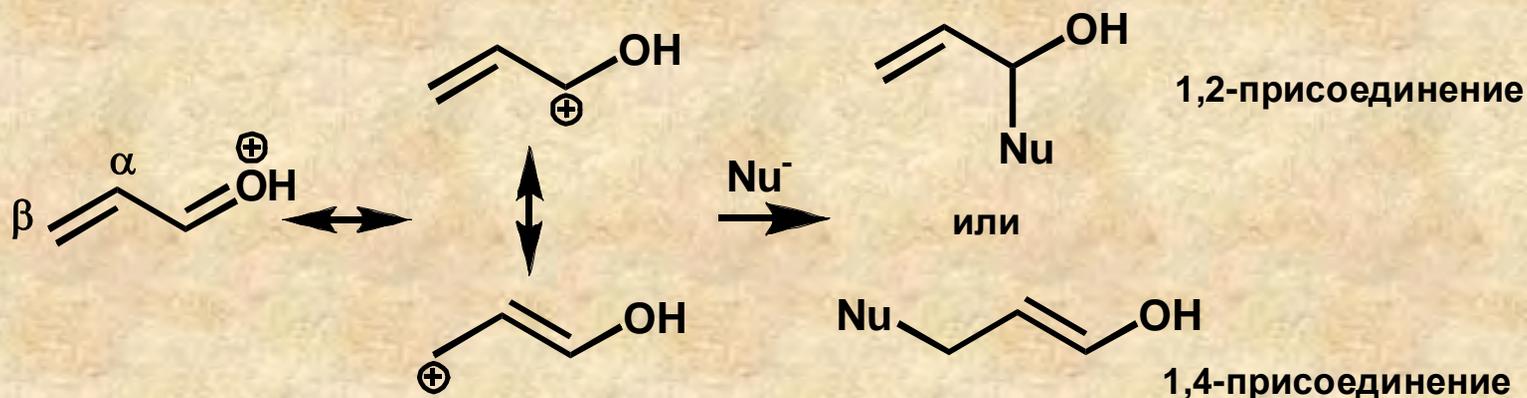


Протоны у β -углеродного атома находятся в более слабом поле (спектр ЯМР ^1H коричневого альдегида)

Взаимодействие с нуклеофильными реагентами



Кислый катализ нуклеофильного присоединения



В том случае, когда первоначально происходит присоединение 1,2, дальнейшее нуклеофильное присоединение по связи $\text{C}=\text{C}$ невозможно – отсутствует активация сопряжением с акцепторным заместителем!

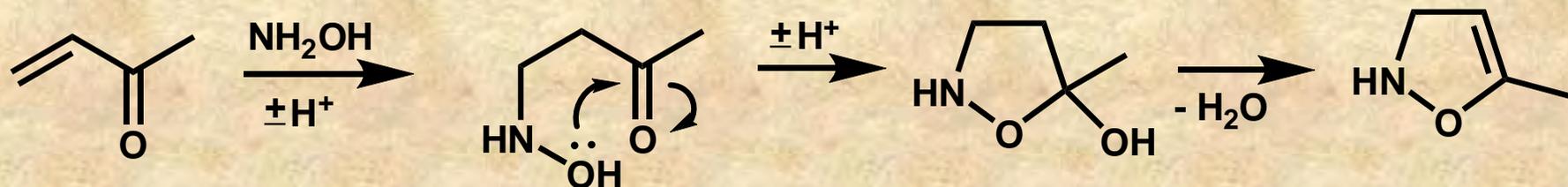
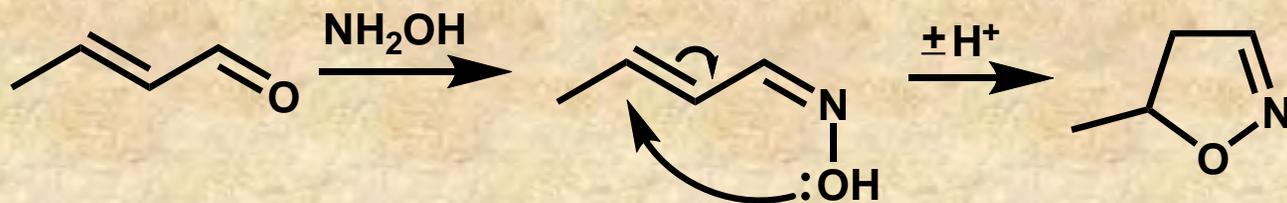
Взаимодействие α,β -ненасыщенных карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами

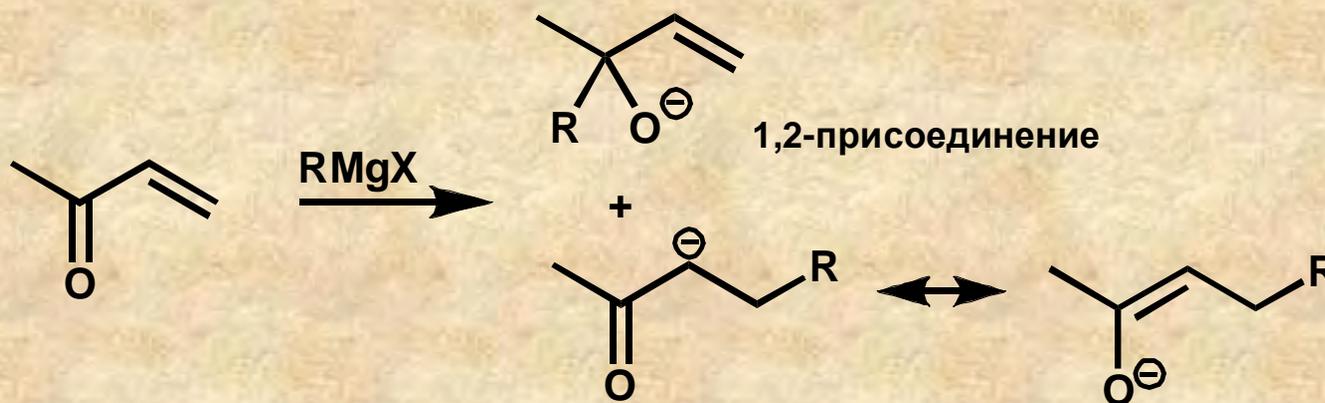
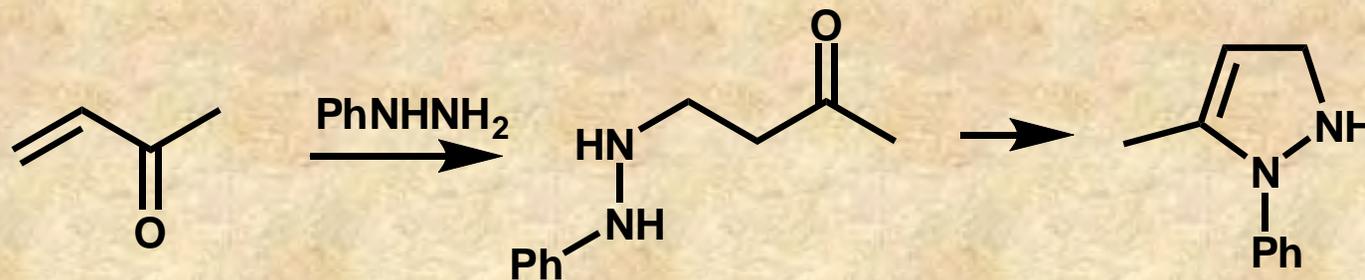
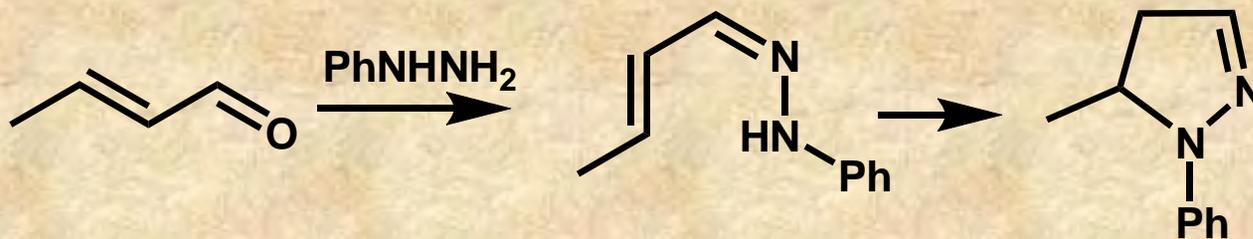
реагент	альдегиды	кетоны	примечания
H_2 /катализатор	$C=C > C=O$	$C=C$	
$NaBH_4$	$C=O$	$C=O$	
$LiAlH_4$	$C=O, C=C$	$C=O, C=C$	Не селективно, преимущественно $C=O$ (либо и $C=C$, и $C=O$)
$Na/Hg/H^+$	$C=C$, затем $C=O$	$C=C$, затем $C=O$	Возможно дальнейшее восстановление в пинакон
ROH	$C=O$ (в кислой среде)	$C=O$ (основной катализ)	При взаимодействии с этиленгликолем образуются диоксаланы (по $C=O$), кислый катализ
H_3O^+	$C=C$	$C=C$	
$CH_3COCH_3/Al(OR)_3$	$C=O$	$C=O$	

реагент	альдегиды	кетоны	примечания
NaHSO_3	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$, затем $\text{C}=\text{O}$	
амины	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	
гидразин	$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$	
гидроксиламин	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	В кетонах – сначала по $\text{C}=\text{C}$, затем замыкание цикла (по $\text{C}=\text{O}$)
HCN	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	
RMgX	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$	Для кетонов обычно смесь продуктов
RMgX/Cu^+ или R_2CuLi	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	
RLi	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	
карбанионы	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	Присоединение по Михаэлю

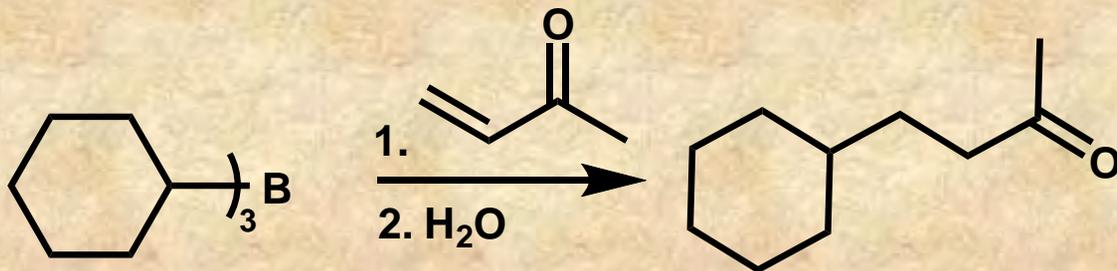
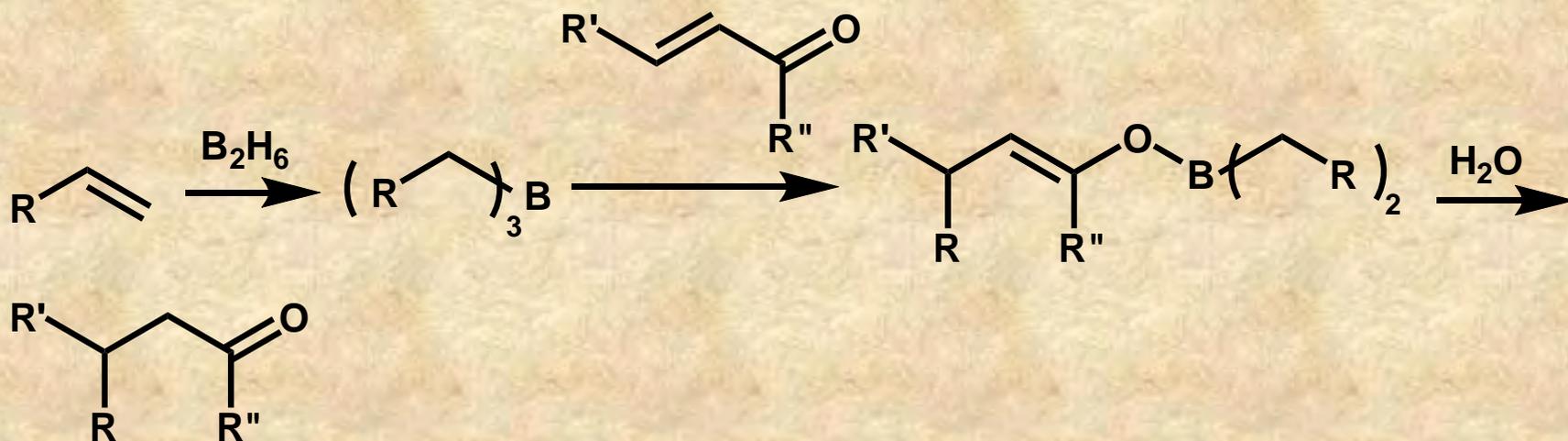
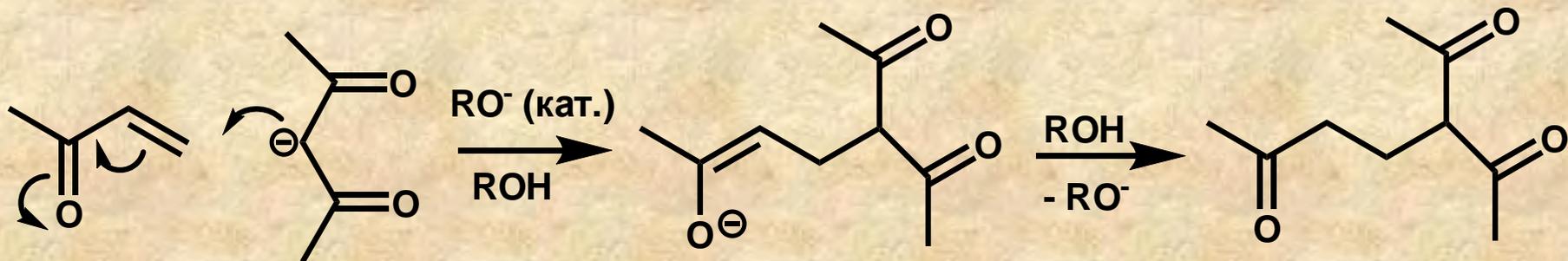
реагент	альдегиды	кетоны	примечания
R_3B	$C=C$	$C=C$	Последующий гидролиз приводит к продукту 1,4-присоединения алкила (как с диалкилкупратами)
Li/NH_3 ж.	$C=C$	$C=C$	Позволяет генерировать енолят-анион с заранее определенной региоселективностью (последующее алкилирование)
енамины	$C=C$	$C=C$	Синтез 1,5-дикарбонильных соединений

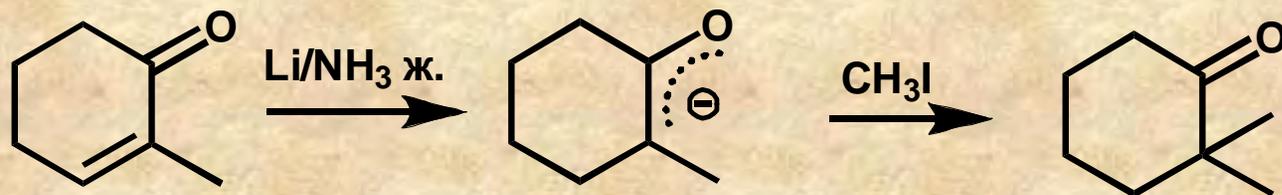
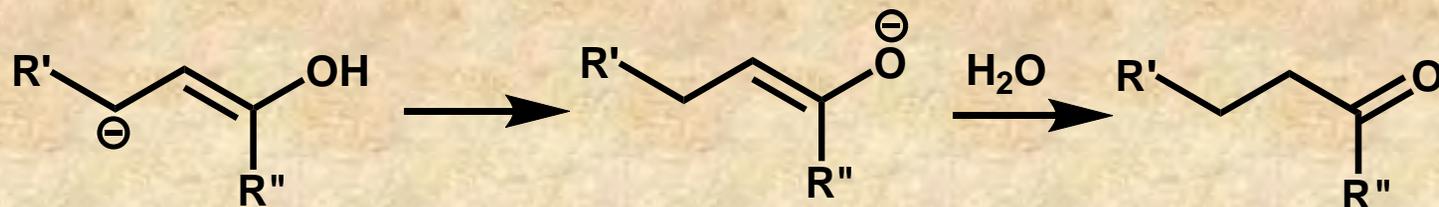
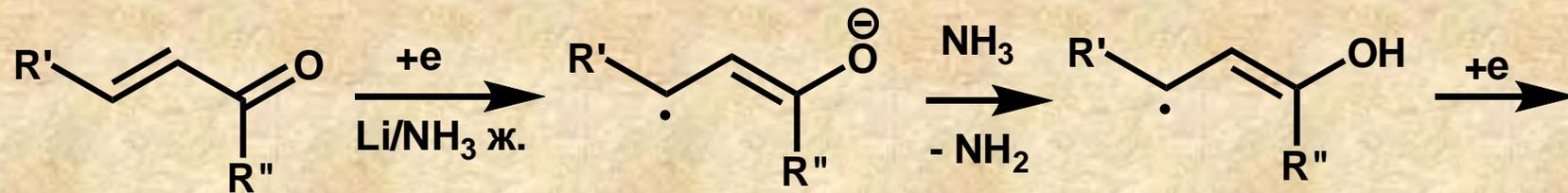
Примеры:





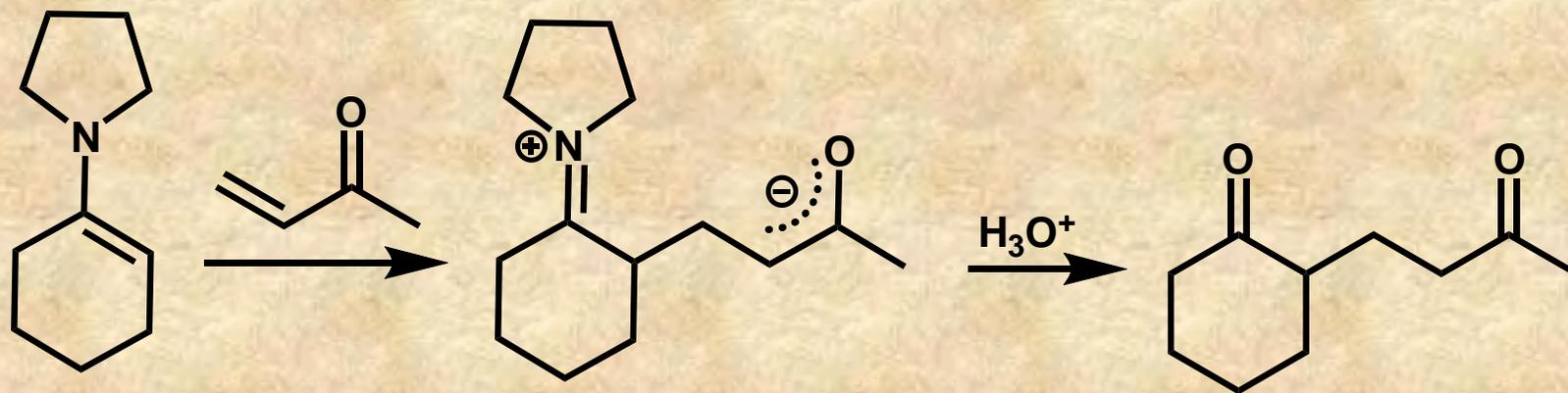
1,4-присоединение. Карбонильная группа енолизована - дальнейшее присоединение не происходит



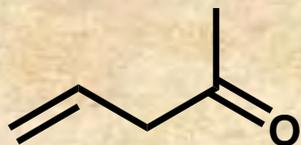


единственный
енолят

единственный
продукт алкилирования



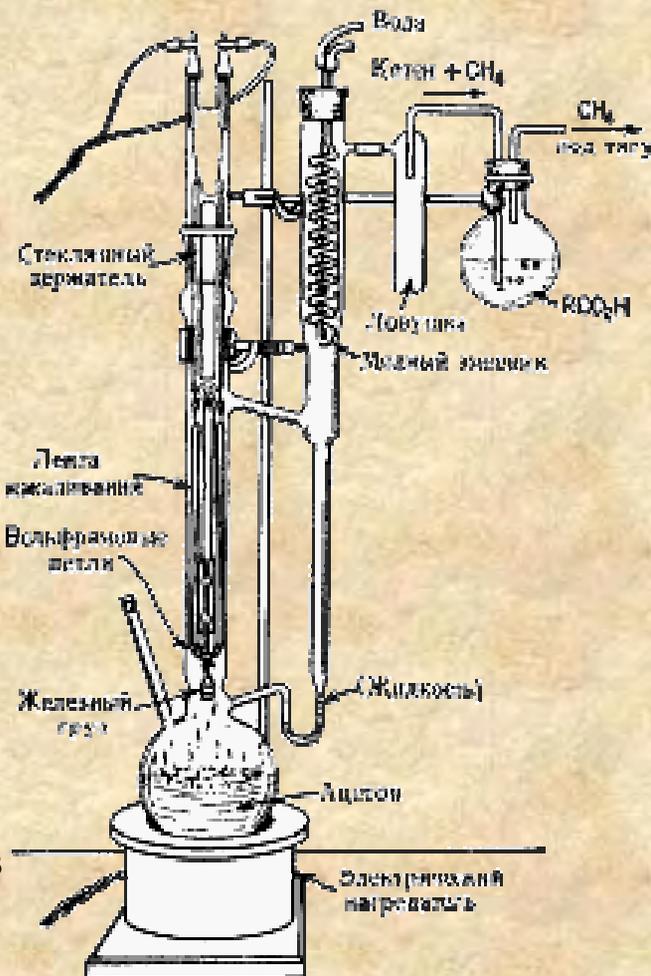
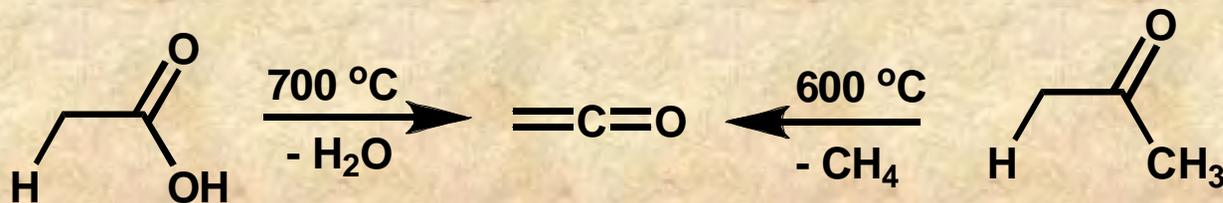
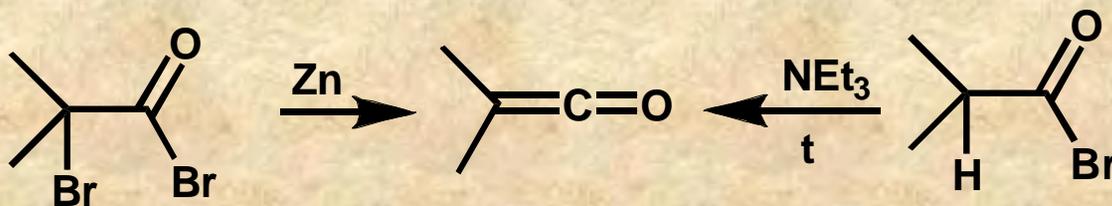
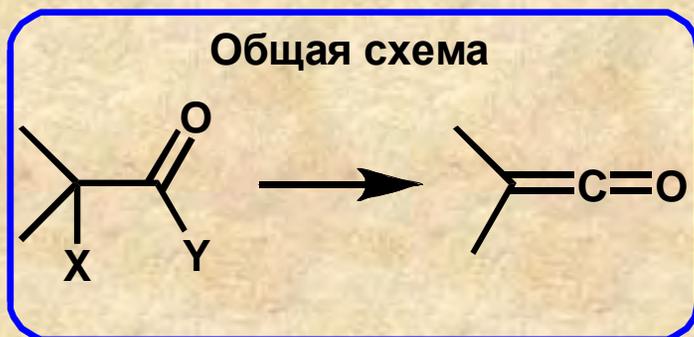
Несопряженные ненасыщенные карбонильные соединения – обладают свойствами алкенов и карбонильных соединений



Кетены

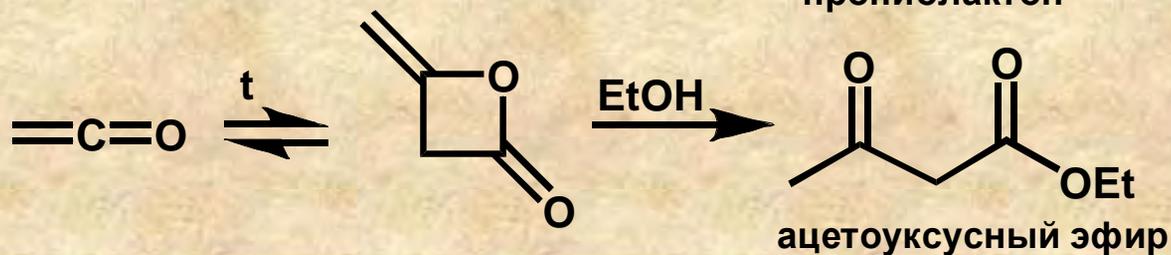
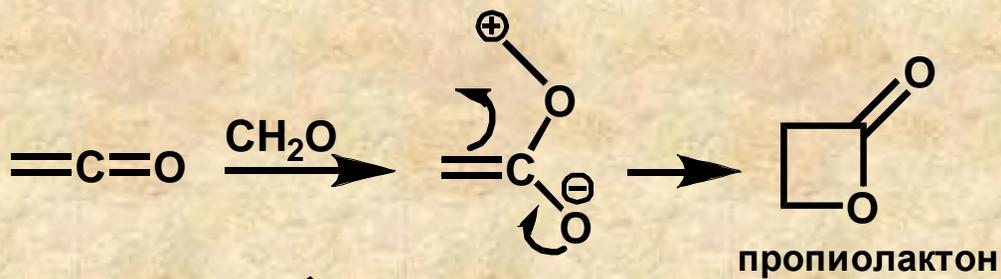
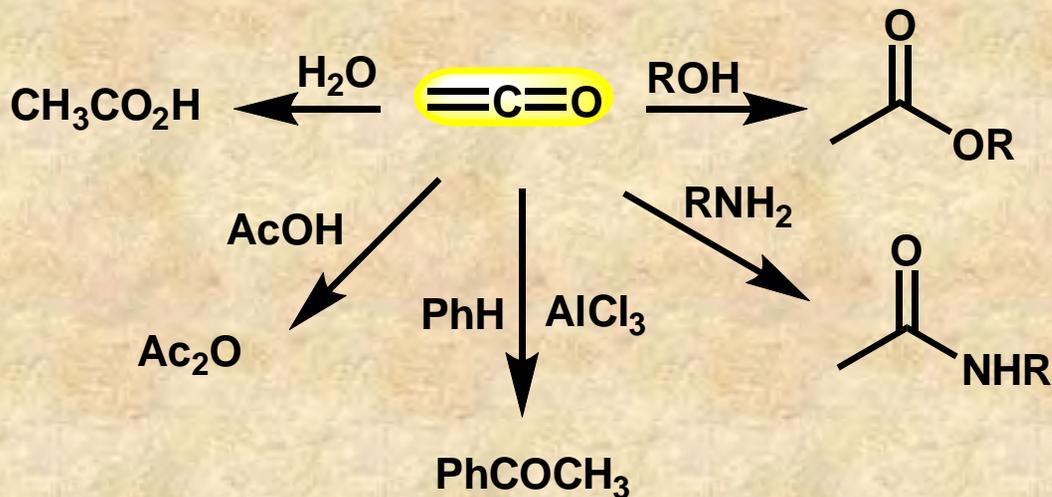


Общая схема

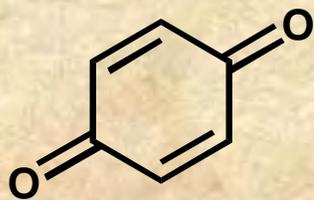


Свойства

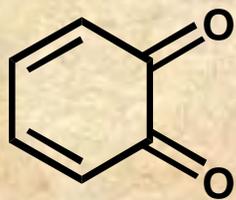
Кетены – ацилирующие реагенты



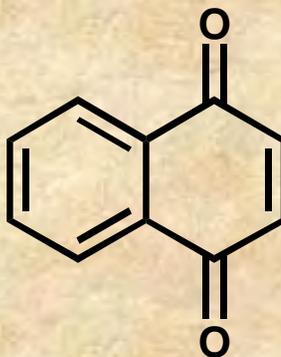
Хиноны



пара-бензохинон
(бензохинон)



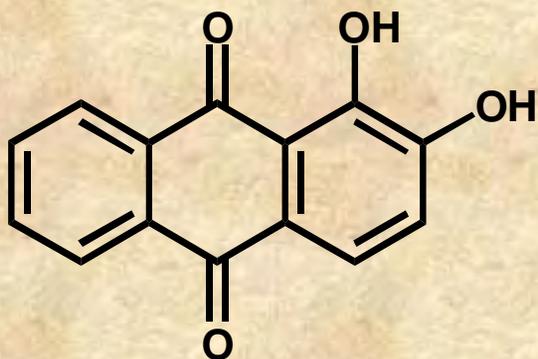
орто-бензохинон



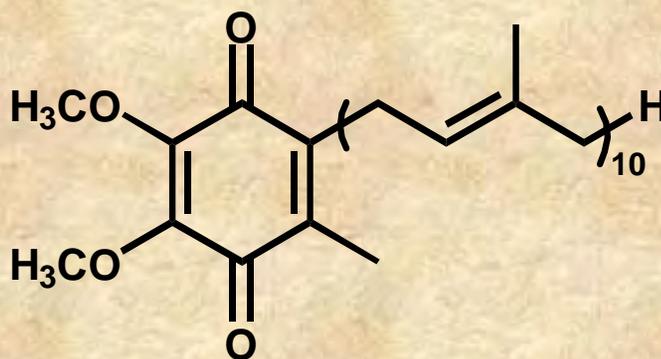
1,4-нафтохинон



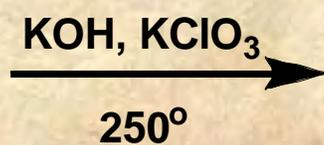
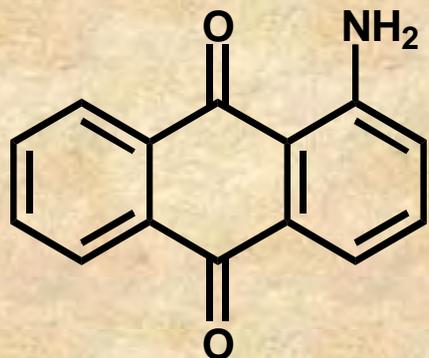
антрахинон



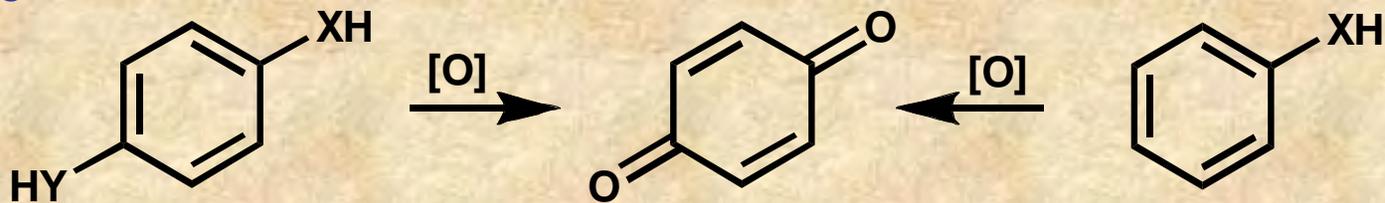
ализарин



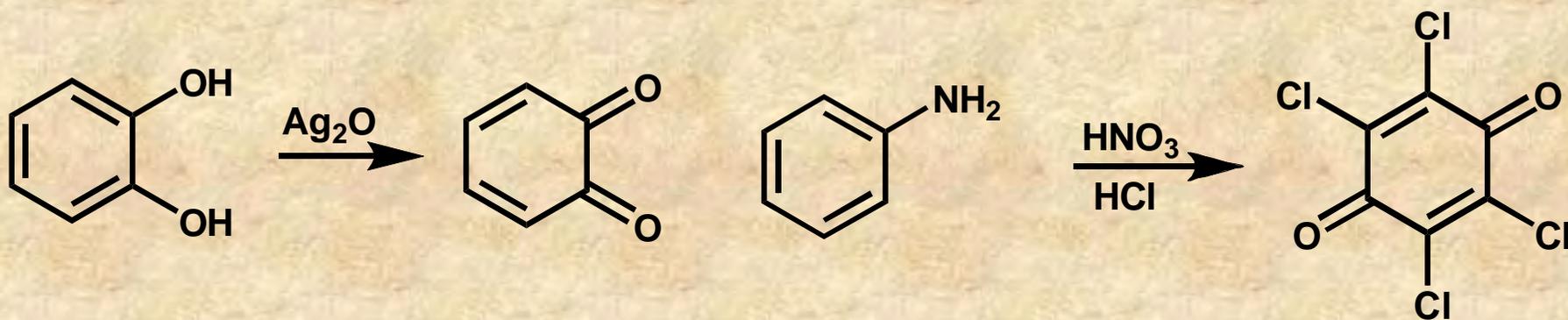
убихинон (коэнзим Q₁₀)



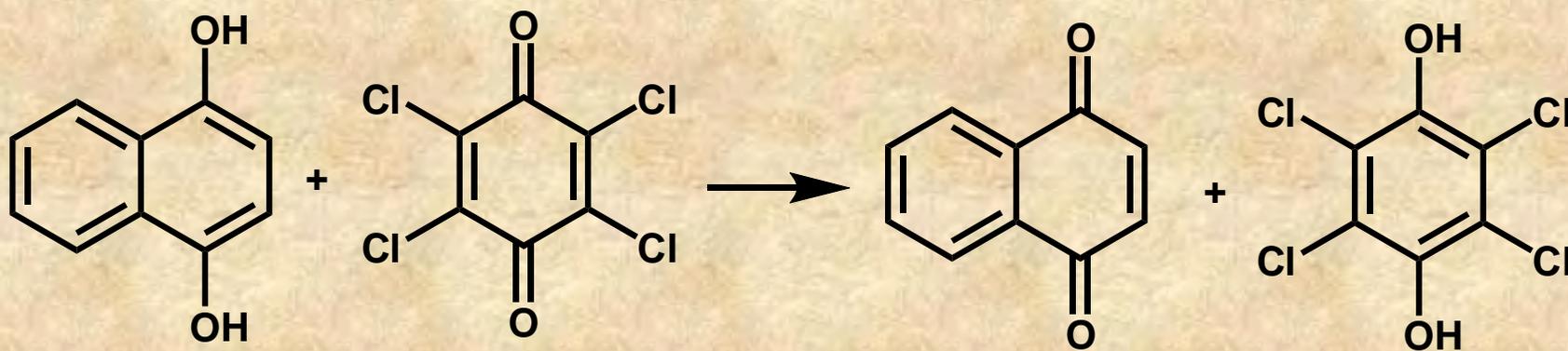
индантреновый синий

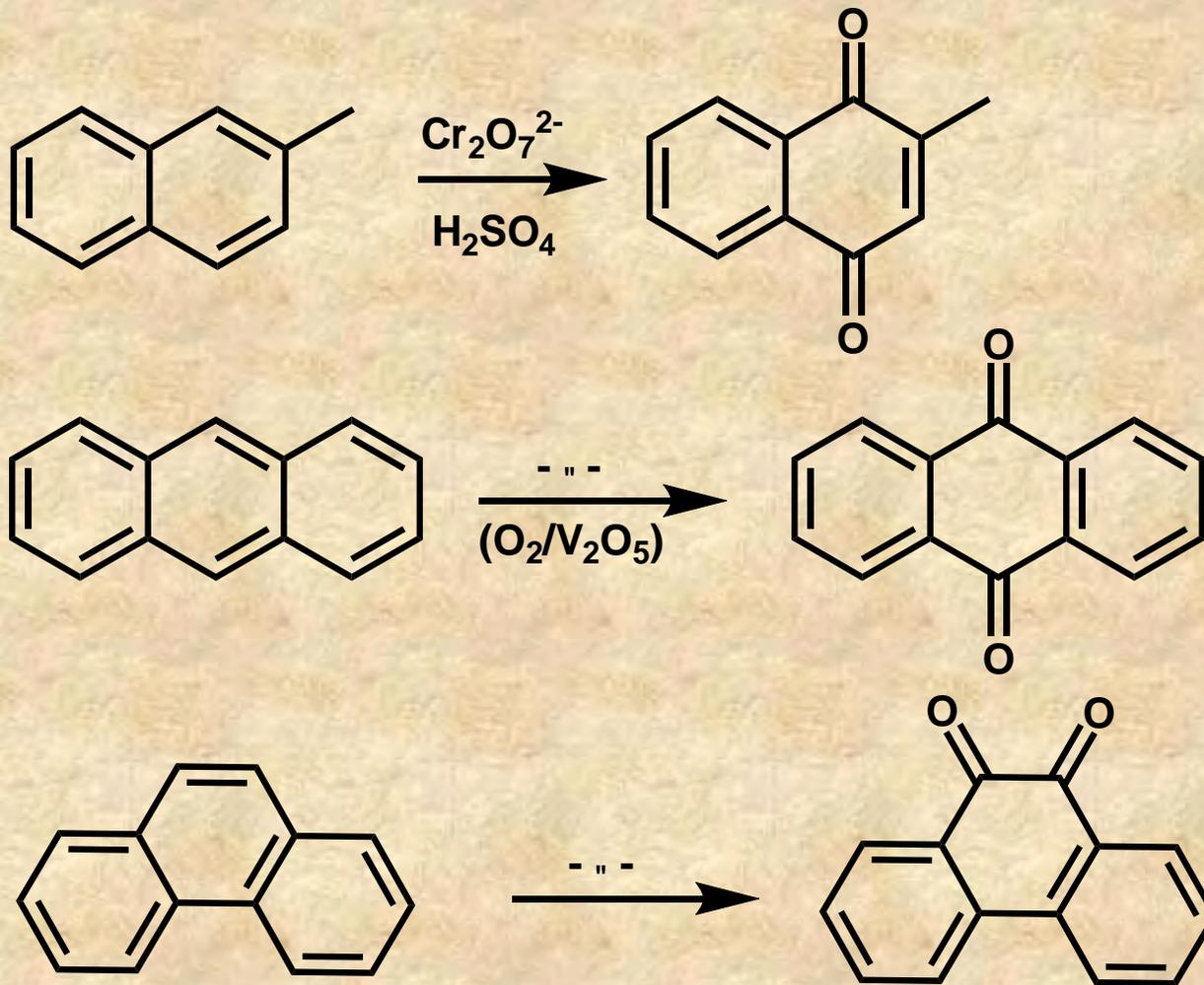


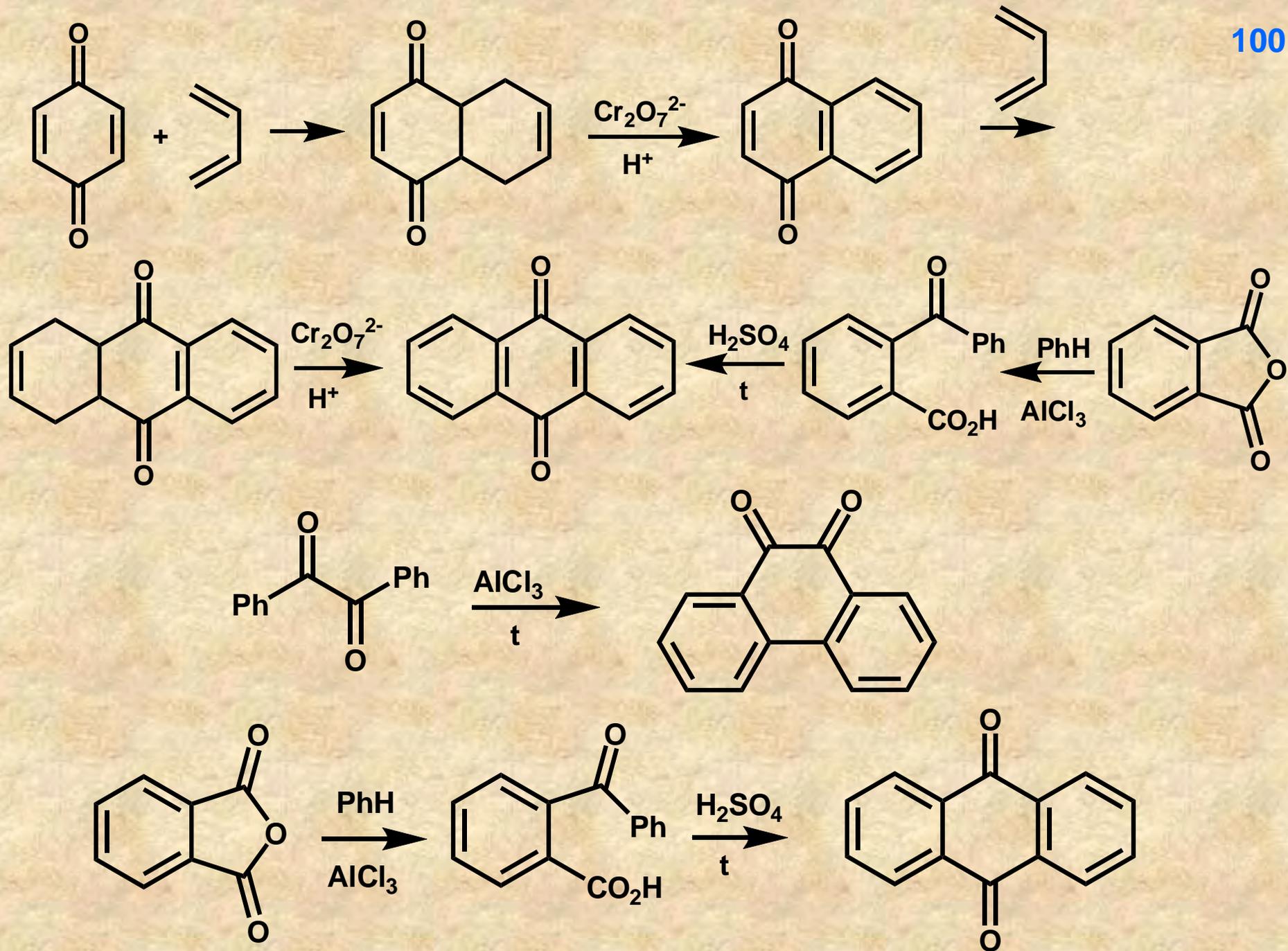
[O] = $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ag_2O , $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ (соль Фреми)

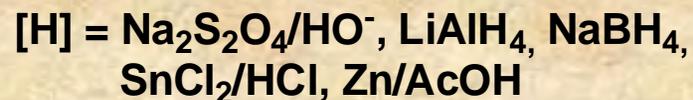
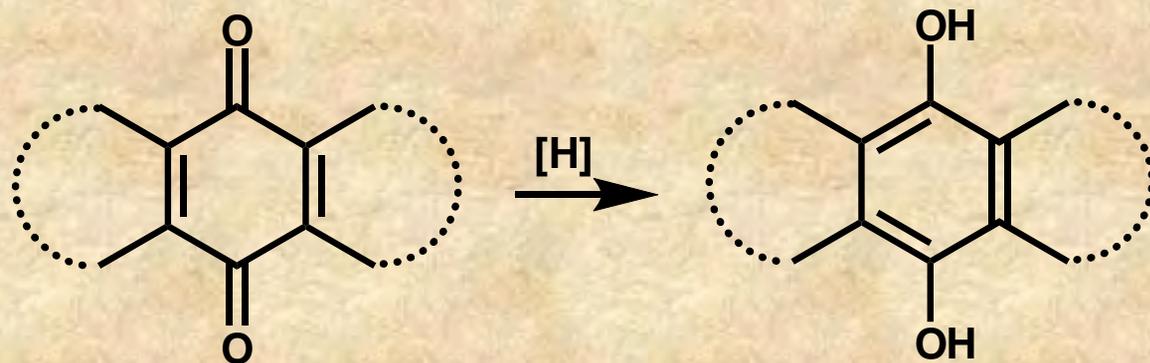
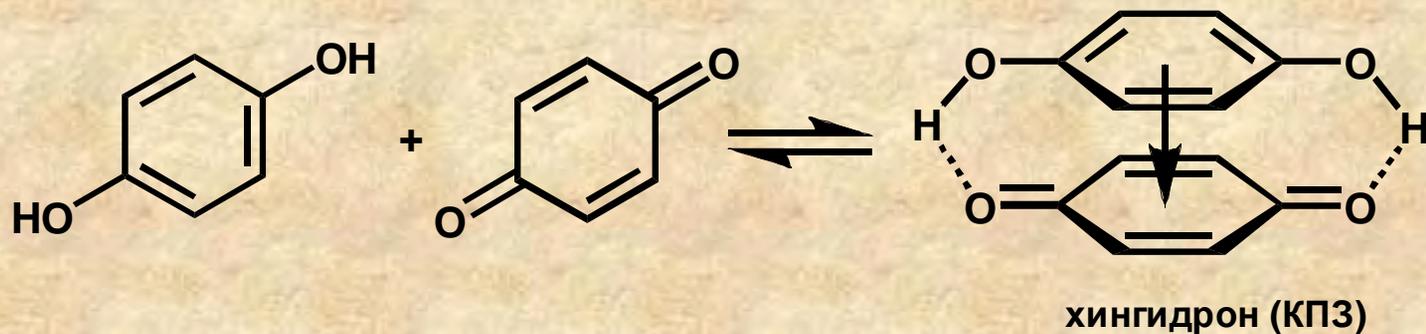
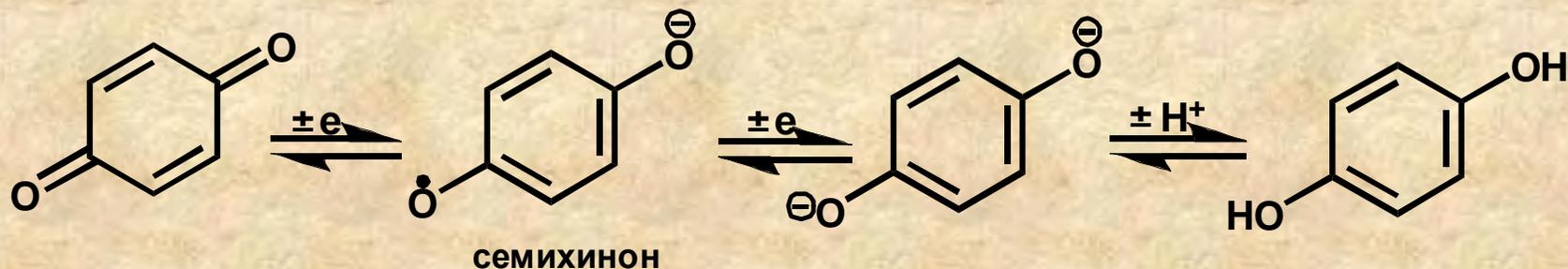


хлоранил



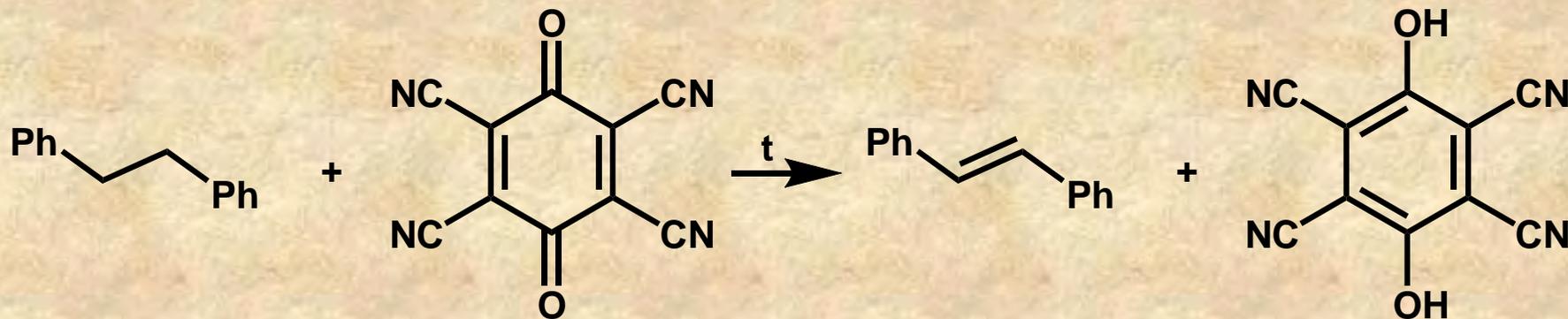
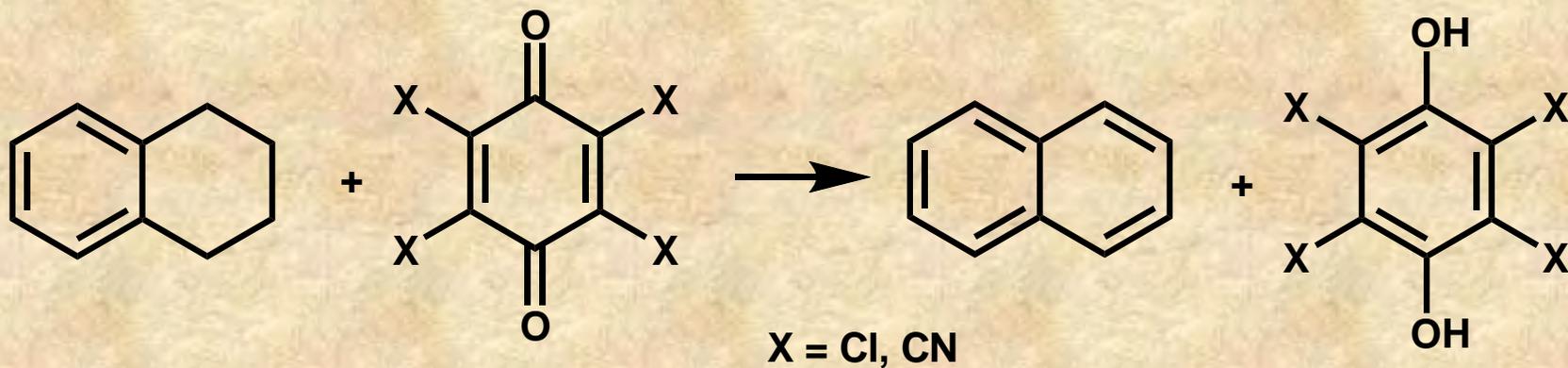






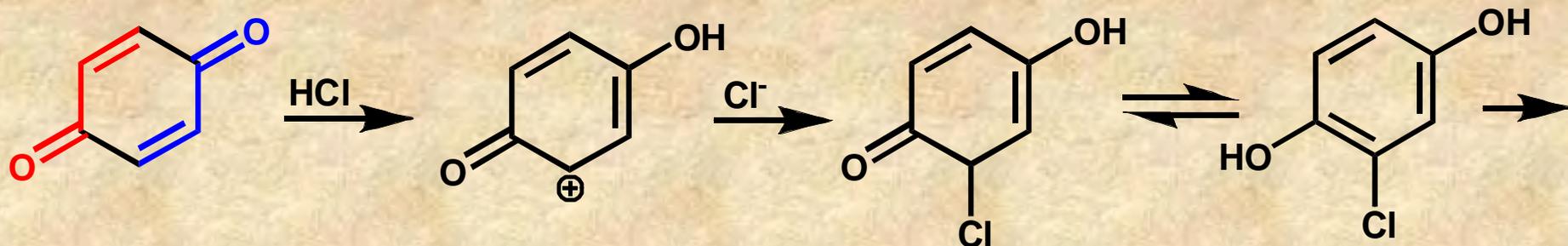


Дегидрирование (ароматизация) алициклических соединений

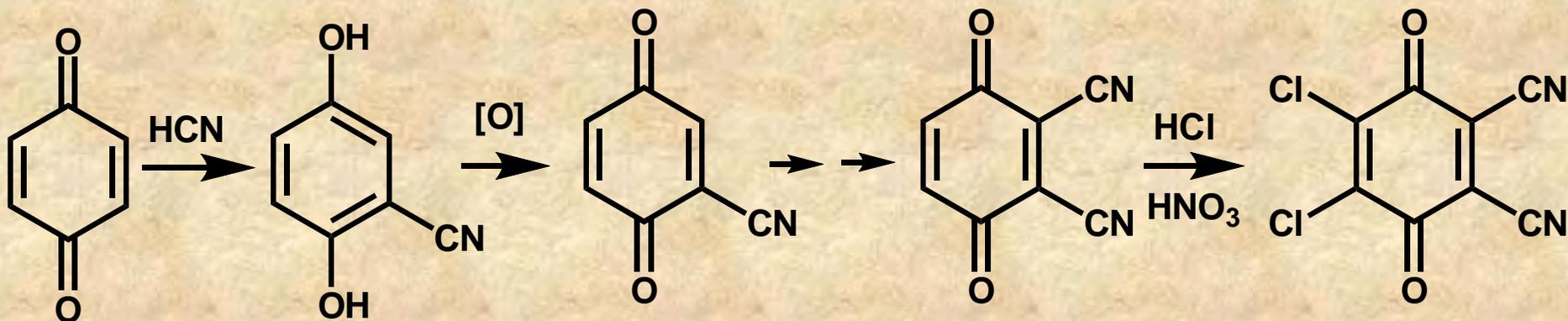
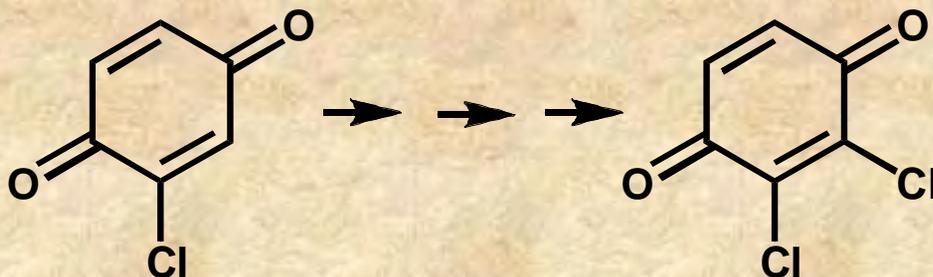


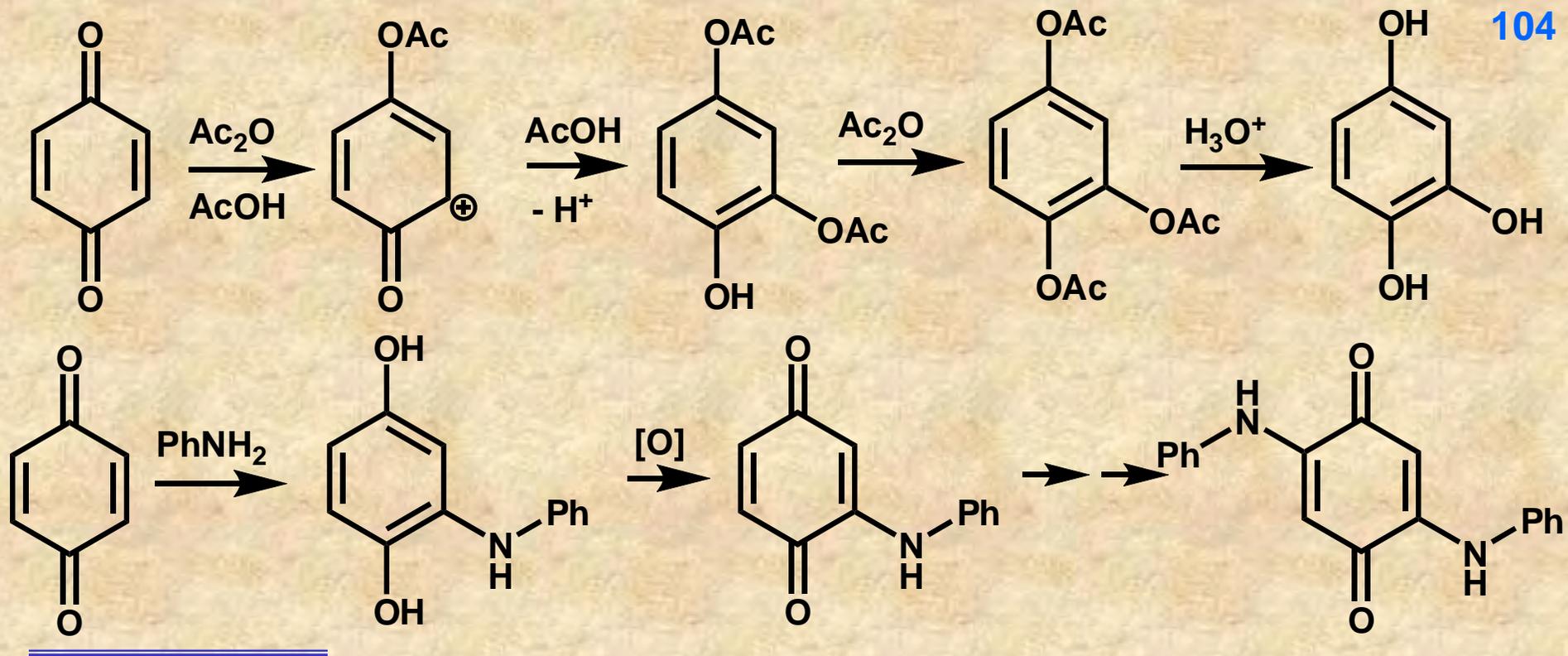
Хиноны – аналоги α,β -ненасыщенных карбонильных соединений

1,4-присоединение

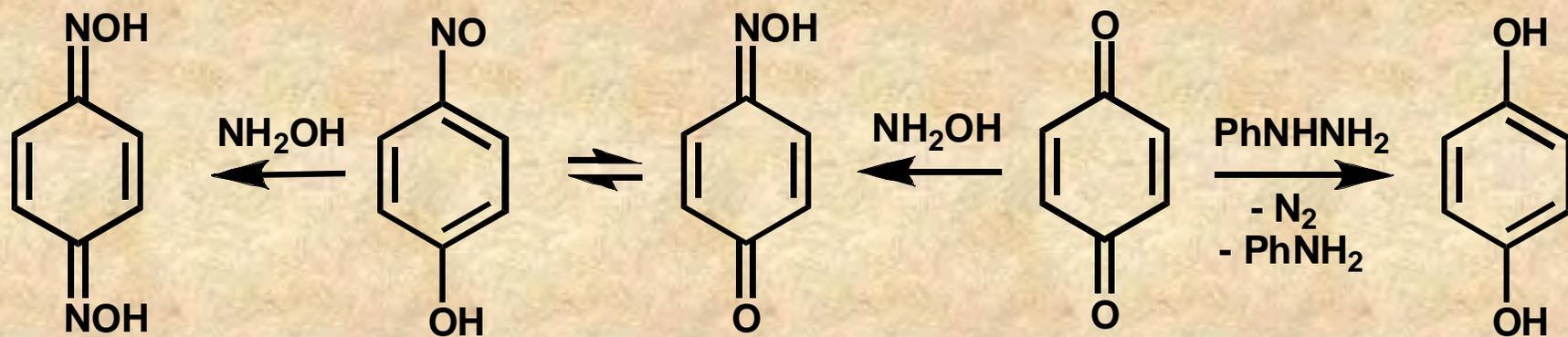


хинон (или кислород воздуха)
- гидрохинон

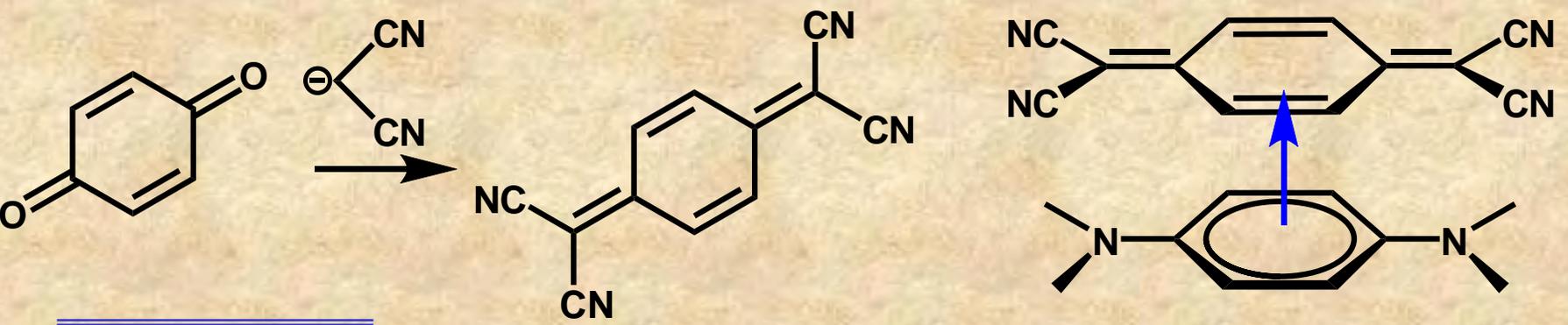




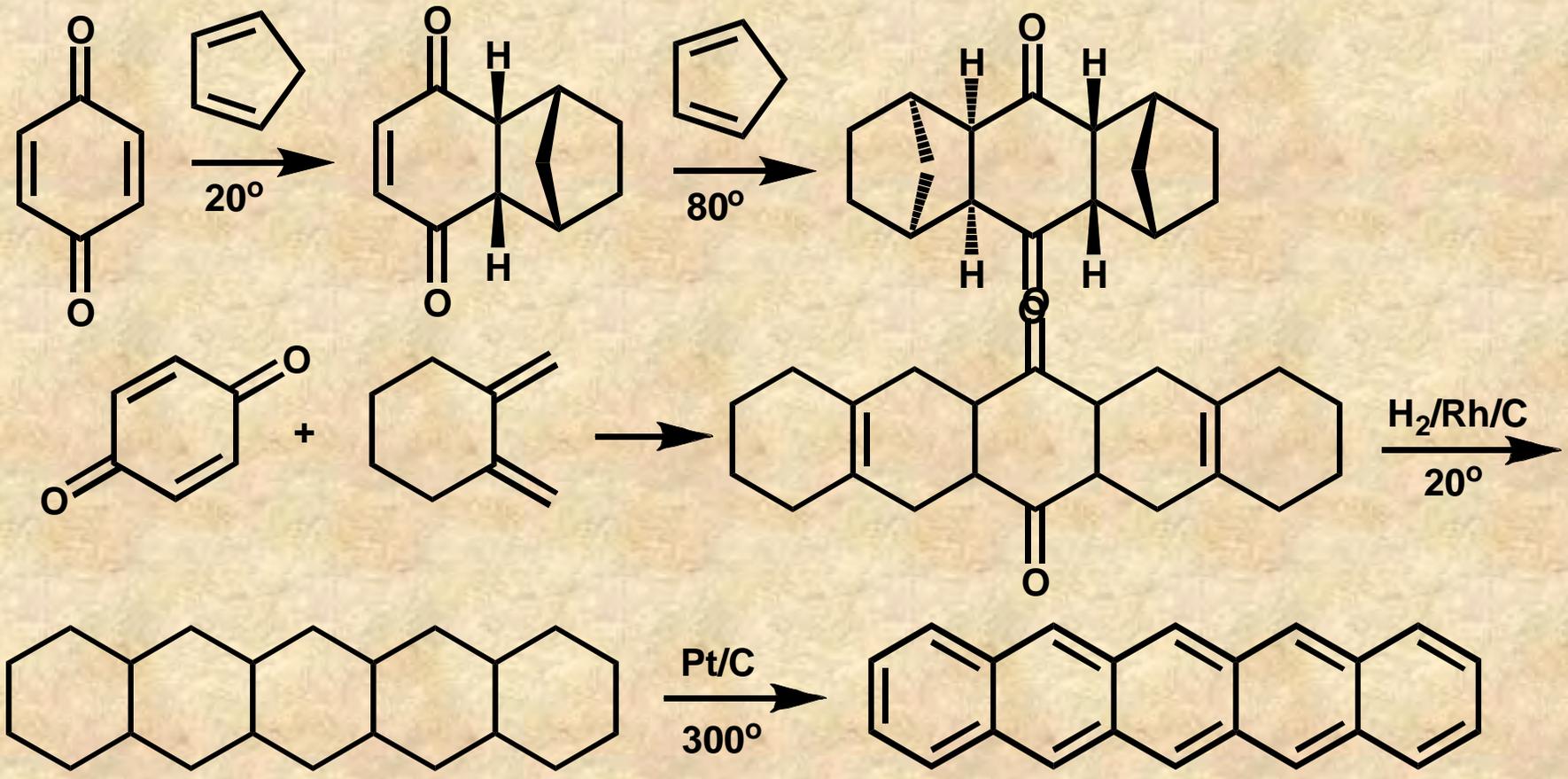
Возможно и 1,2-присоединение



восстановление



Хиноны – активные диенофилы



пентацен