

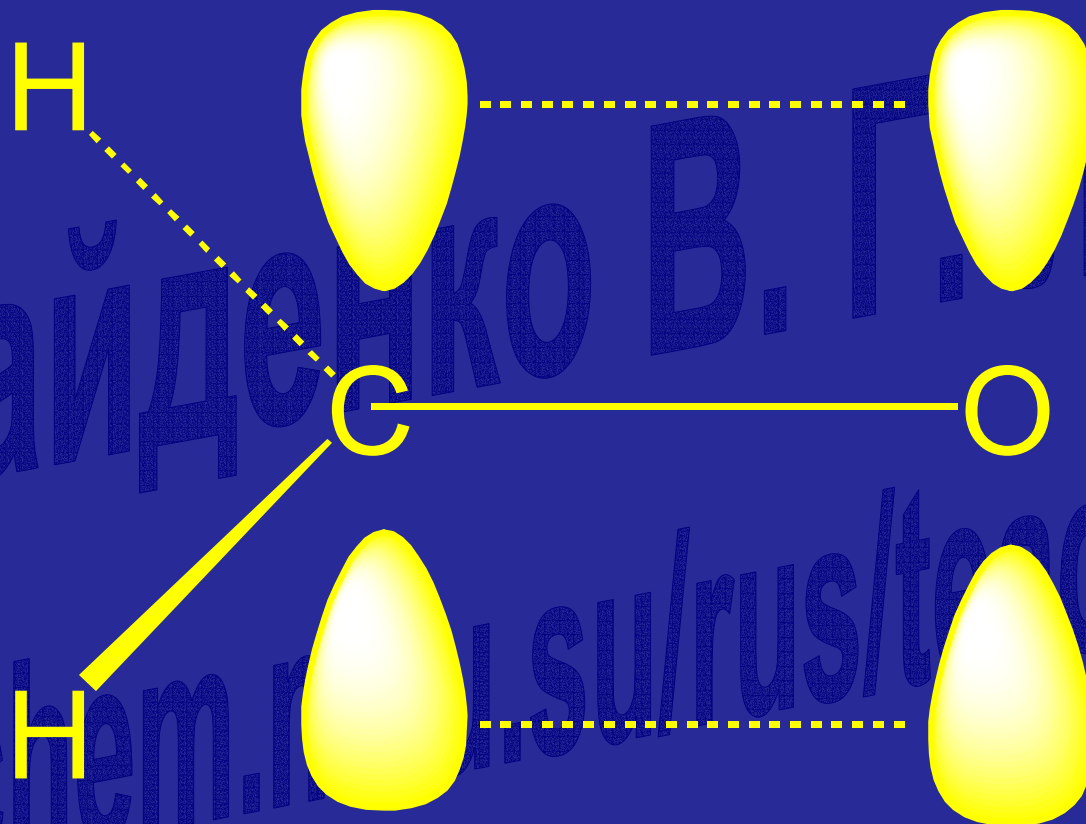
# Лекция 24

## Карбонильные соединения. Строение и получение

◆ Scientia est potentia

◆ Знание- сила

- ♦ Изомерия и номенклатура. Методы получения альдегидов и кетонов из спиртов, производных карбоновых кислот, алкенов (озонолиз), на основе металлоорганических соединений. Ацилирование и формилирование ароматических соединений. Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).
- ♦ Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Общие представления о механизме нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов.
- ♦ Получение бисульфитных производных и циангидринов.
- ♦ Синтез спиртов, реакция восстановления алюмогидридами, боргидридами, стерео- и энантиоселективное восстановление кетонов.



длина связи, Å<sup>0</sup>

C=O 1,203

C-H 1,101

валентный угол, °

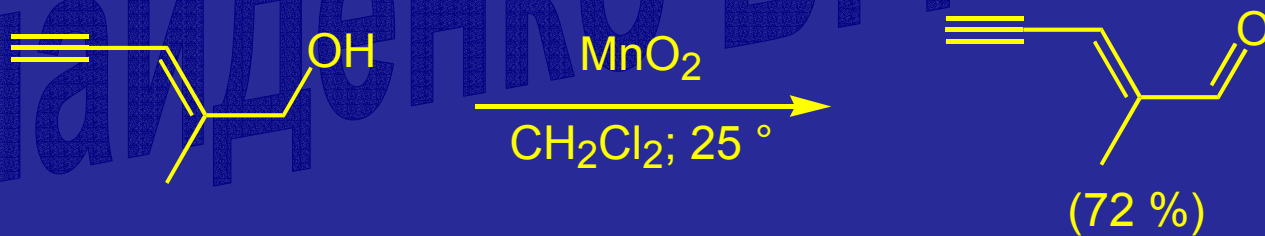
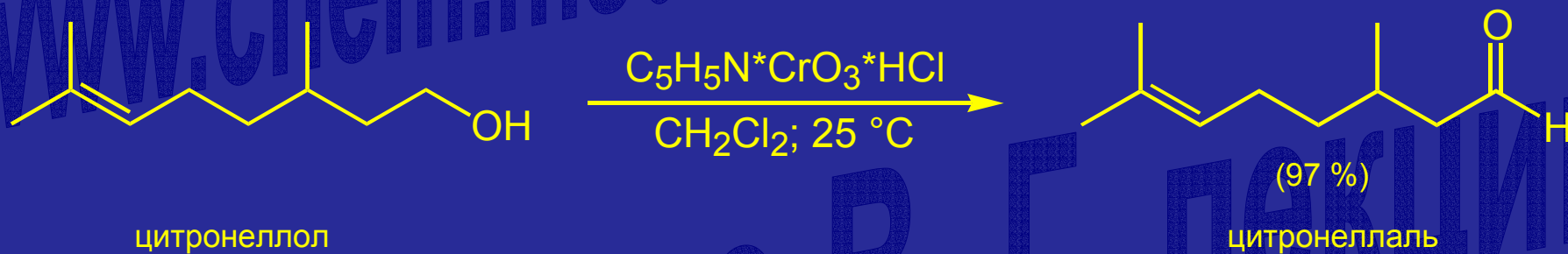
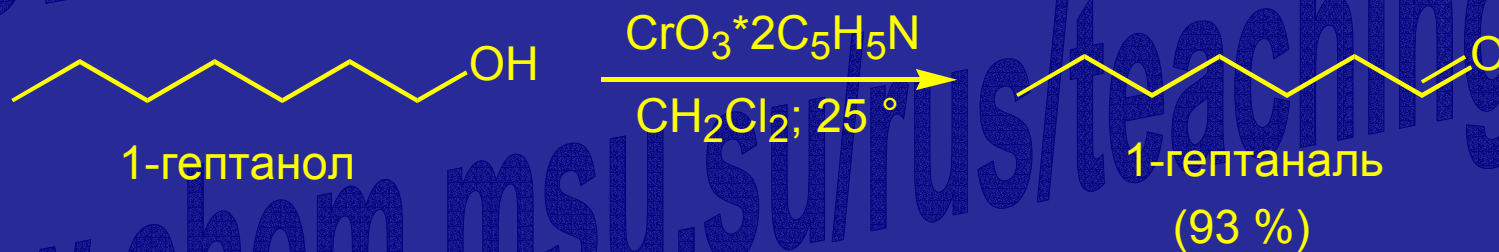
H-C=O 121,8

H-C-H 116,5



# Методы получения карбонильных соединений

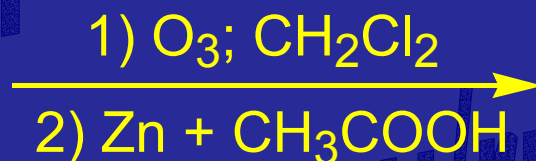
## Окисление спиртов



# Окислительное расщепление алкенов



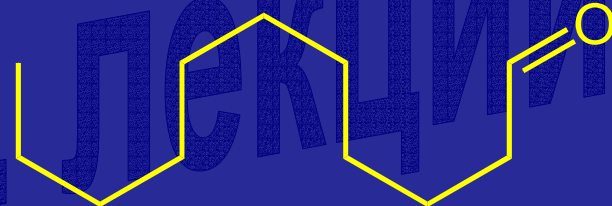
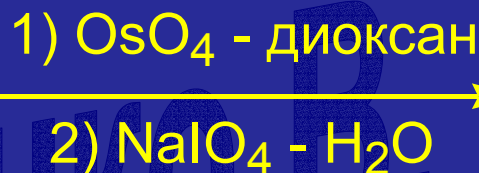
1-этилциклогексен



6-оксооктаналь (86 %)

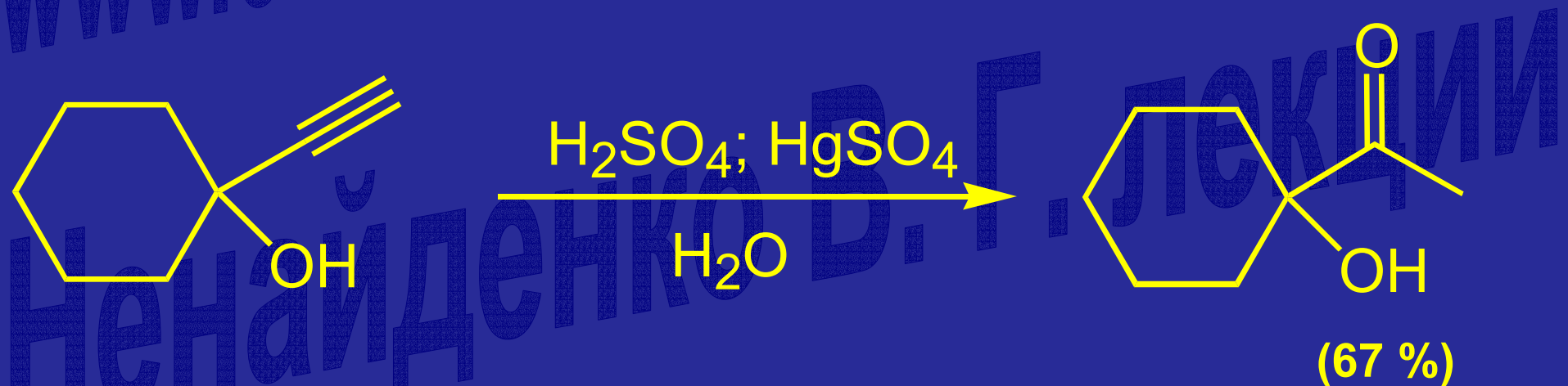
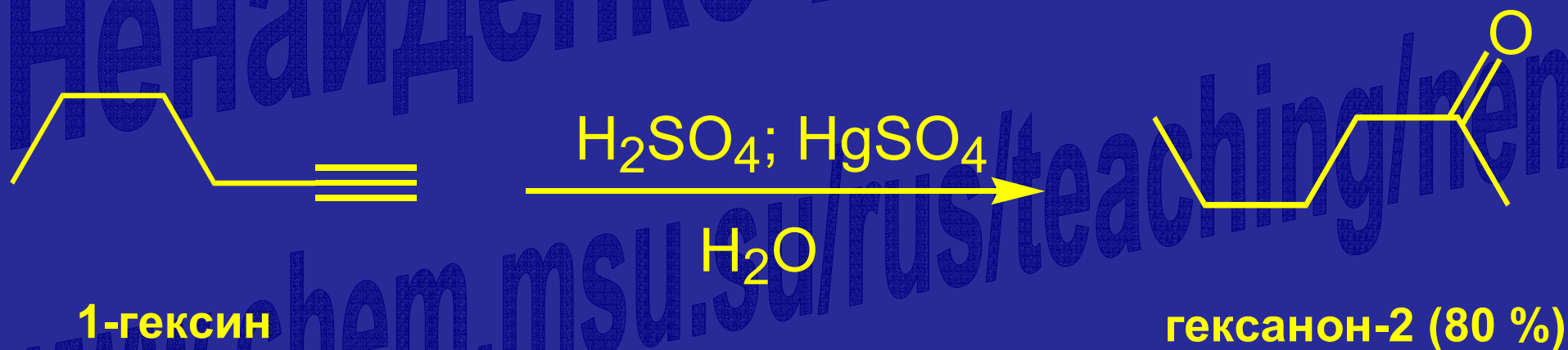


1-додцен



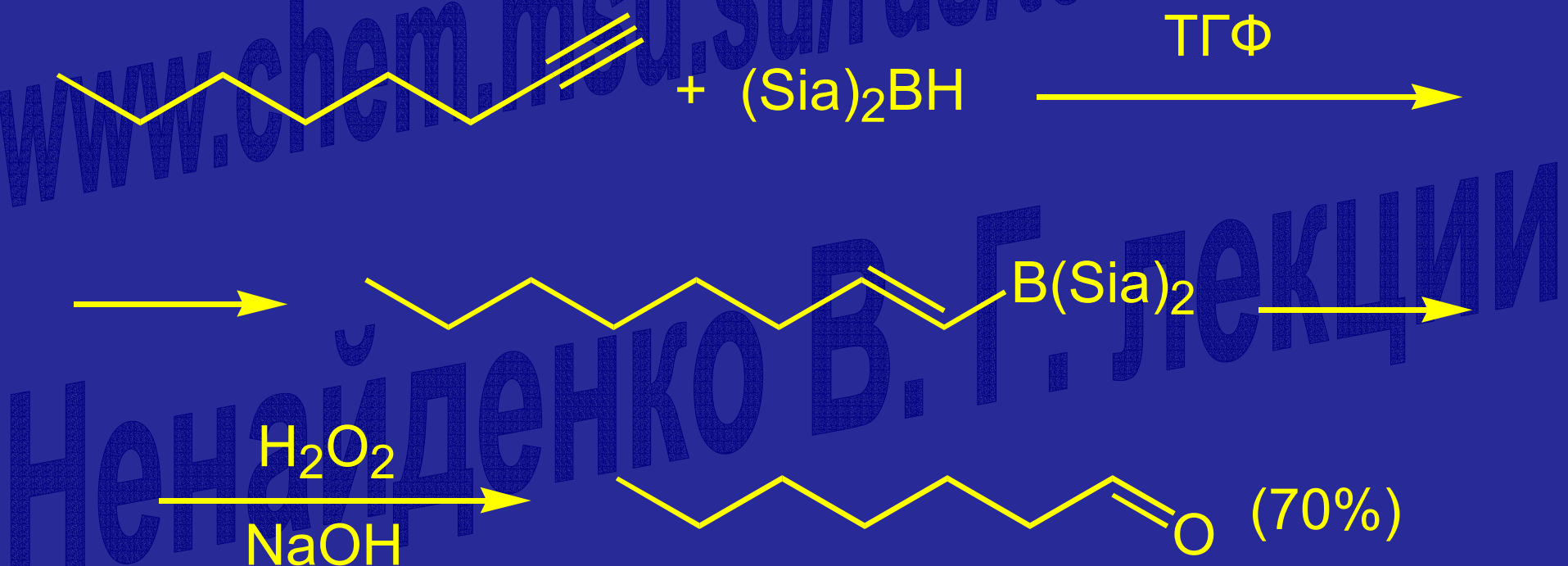
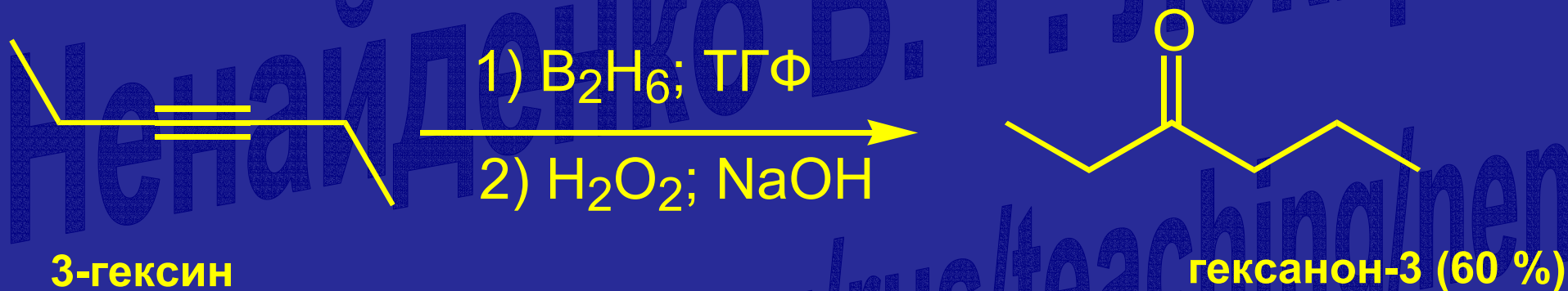
ундеканаль (68 %)

# Гидратация ацетиленов



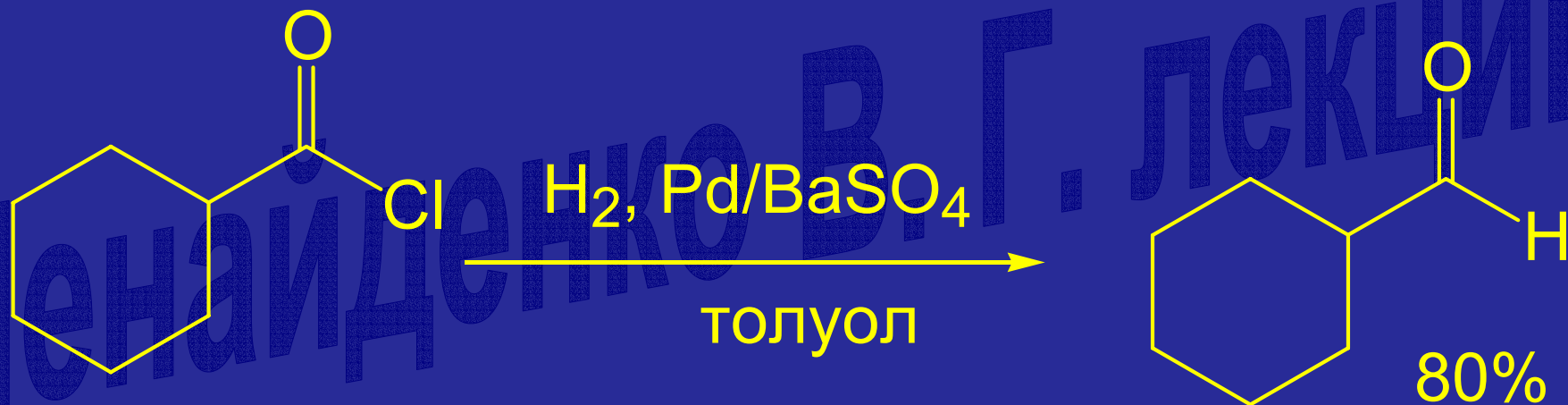
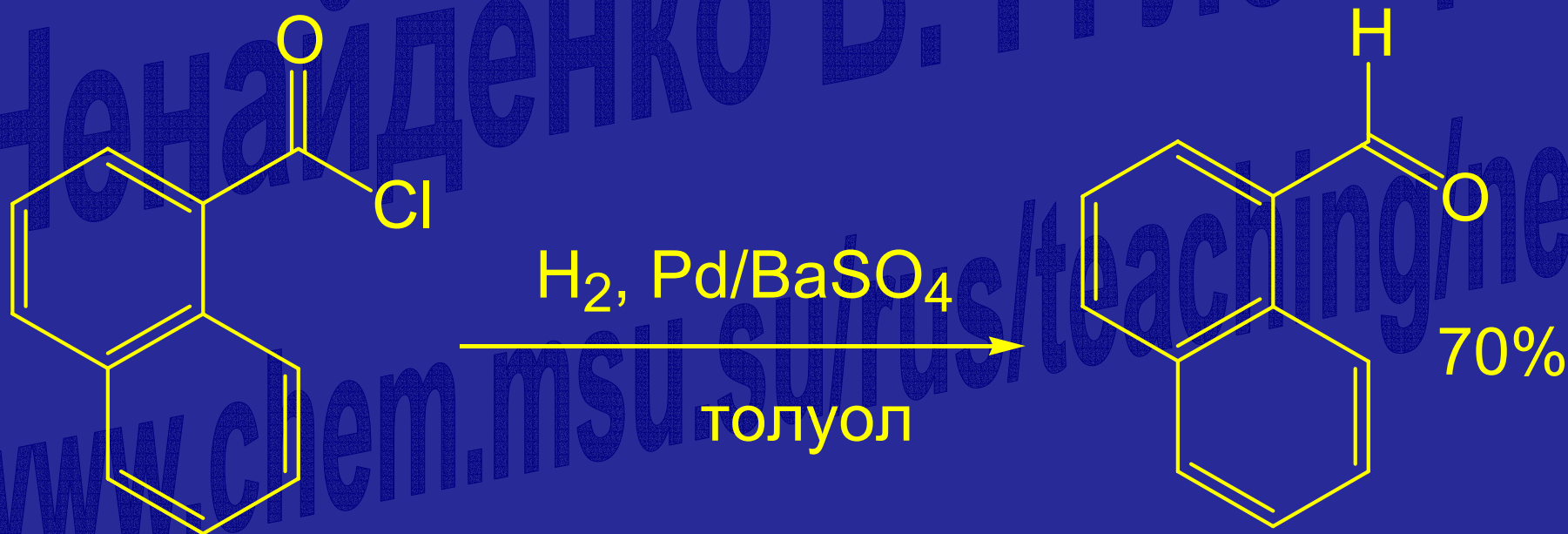


# Гидроборирование ацетиленов- окисление



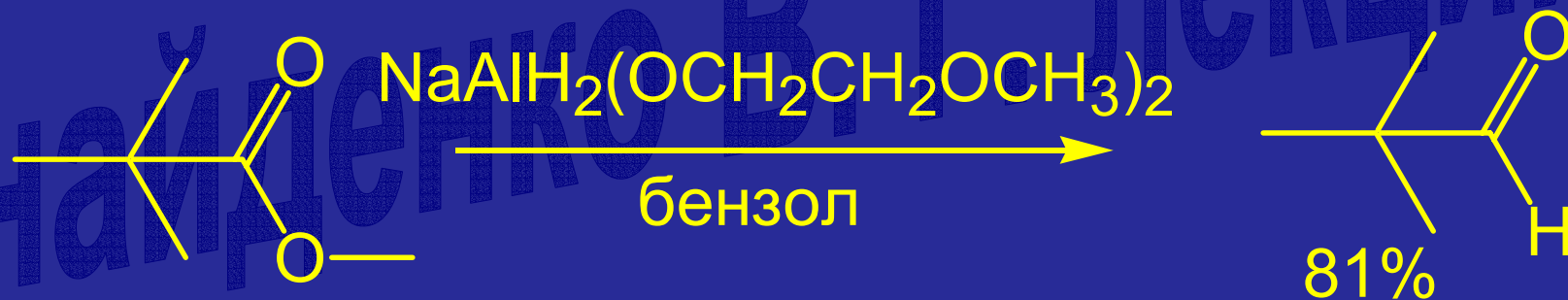
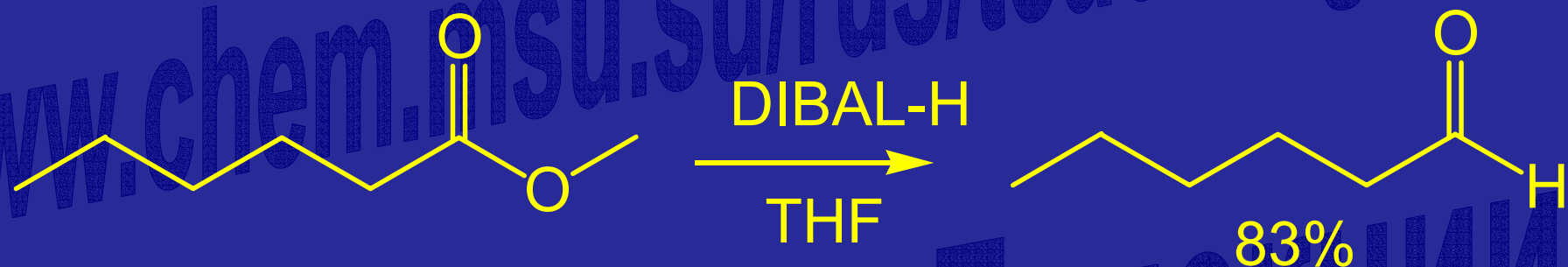
# Восстановление производных карбоновых кислот

## Восстановление по Розенмунду

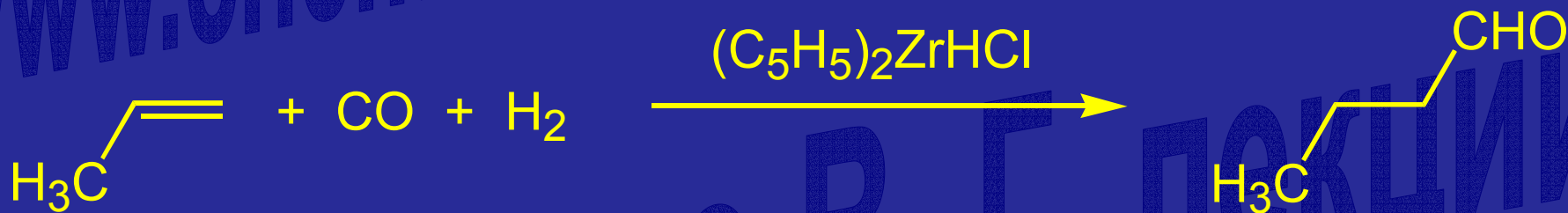
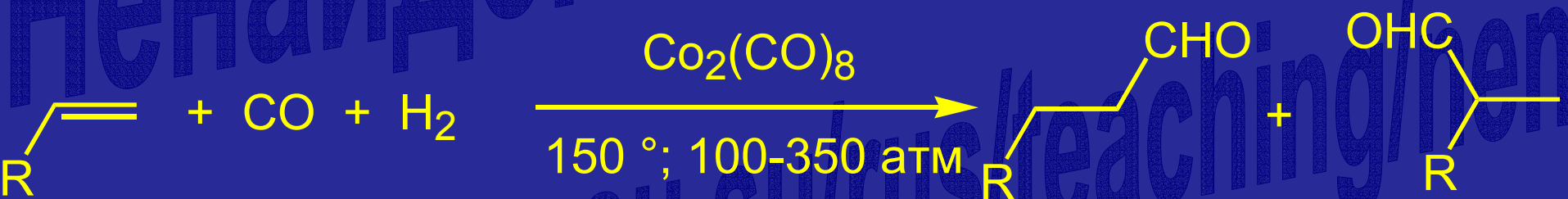




# Восстановление DIBAL-H и алкоксиалюмогидридами



# Гидроформилирование алкенов- промышленный метод получения альдегидов



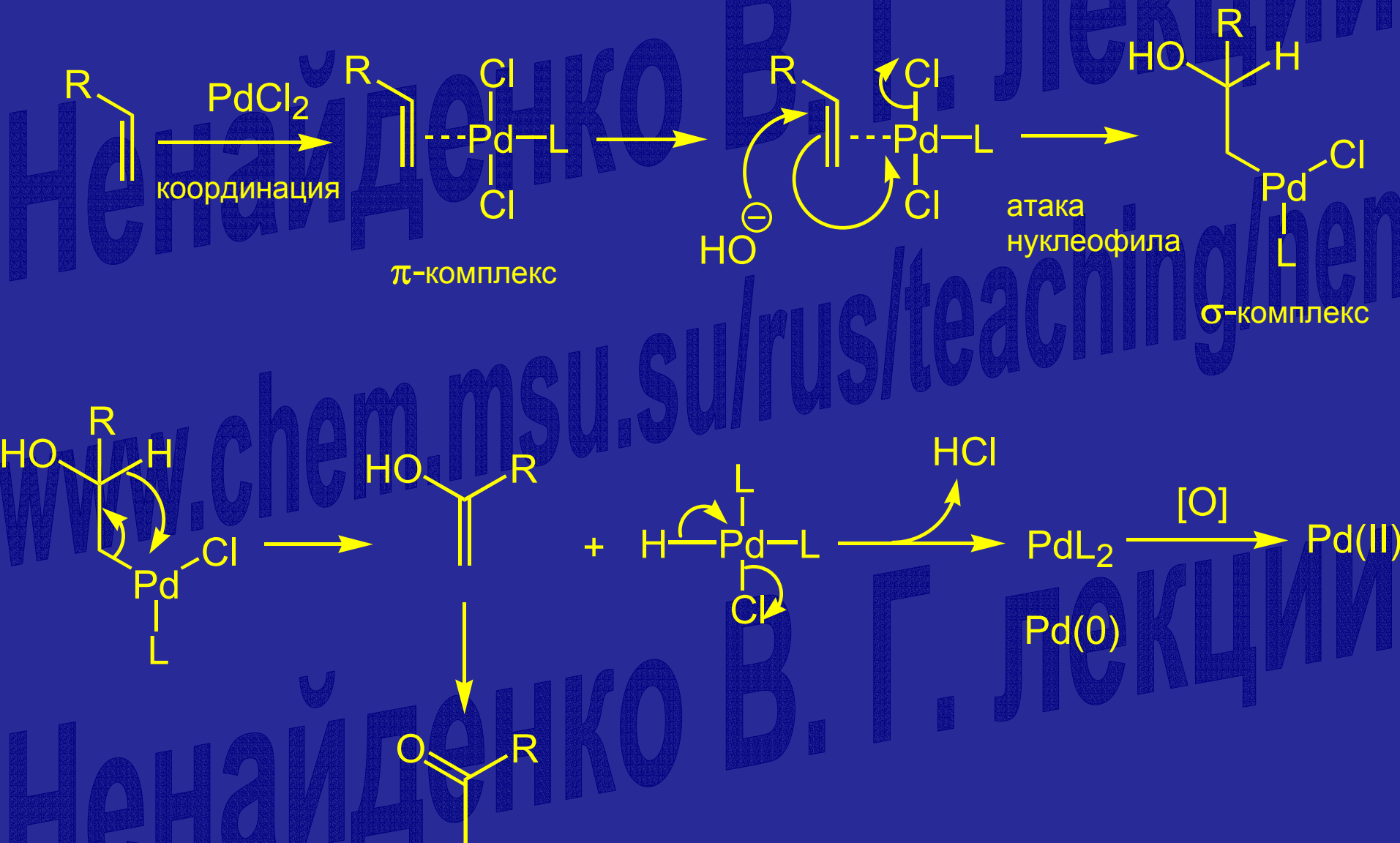
Вакер (Wacker) процесс –  
промышленный метод получения ацетальдегида



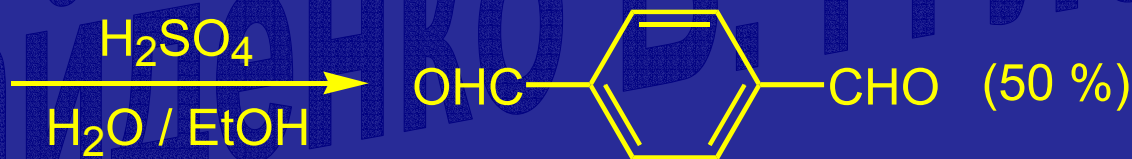
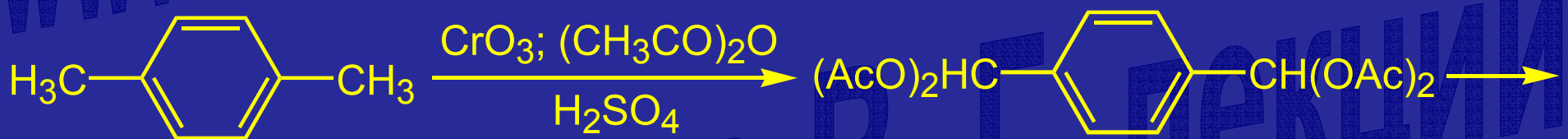
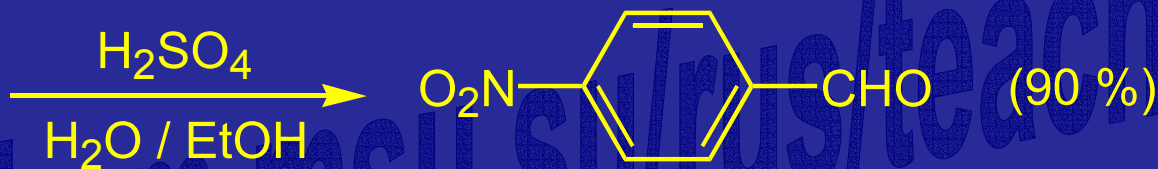
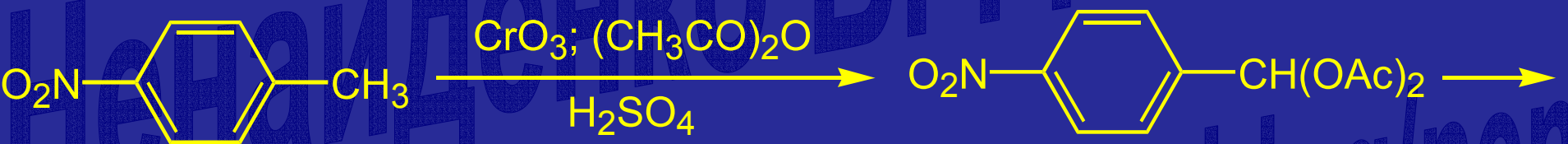
катализатор



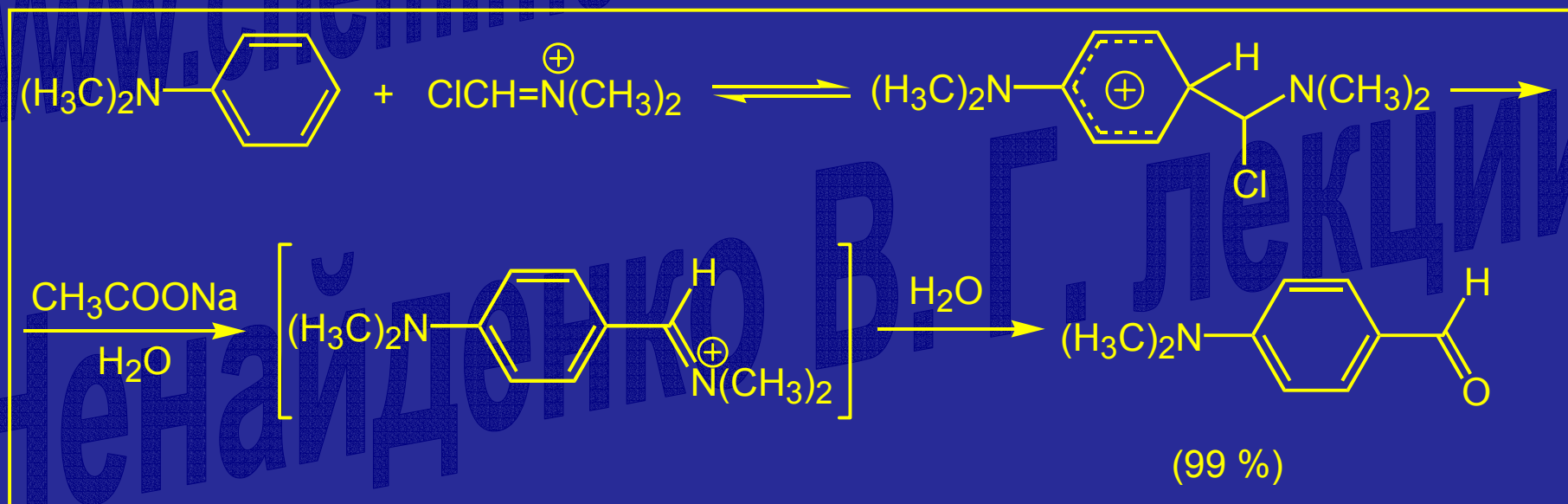
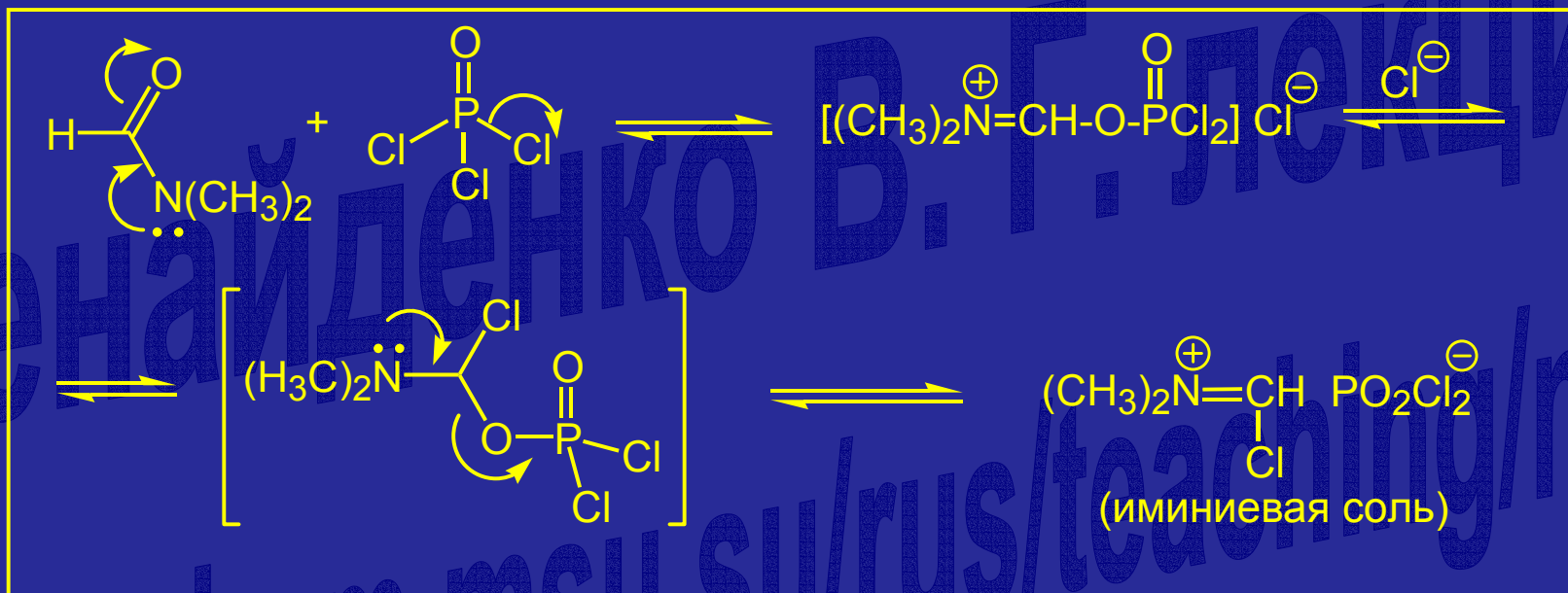




## Окисление боковой цепи аренов

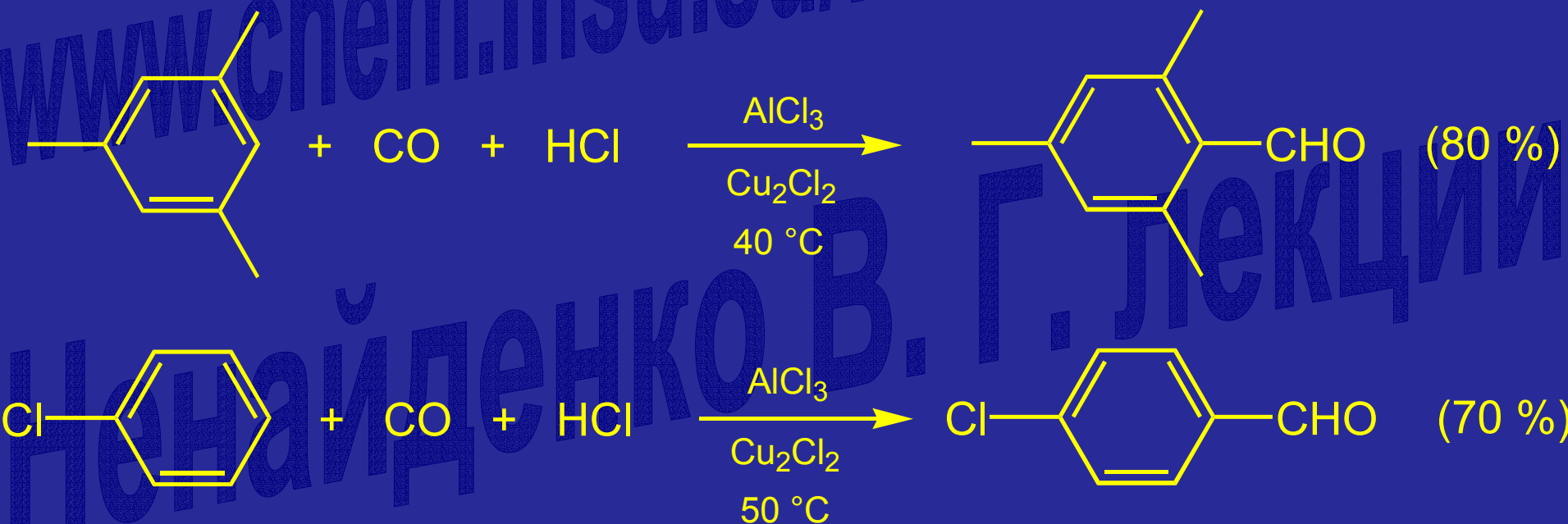
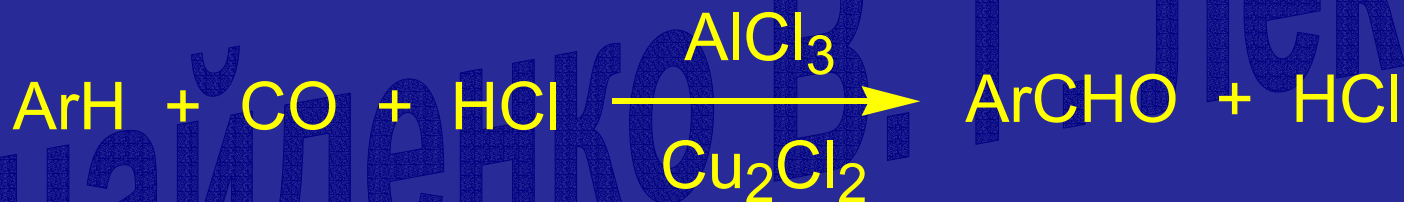


# Реакция Вильсмейера-Хаака

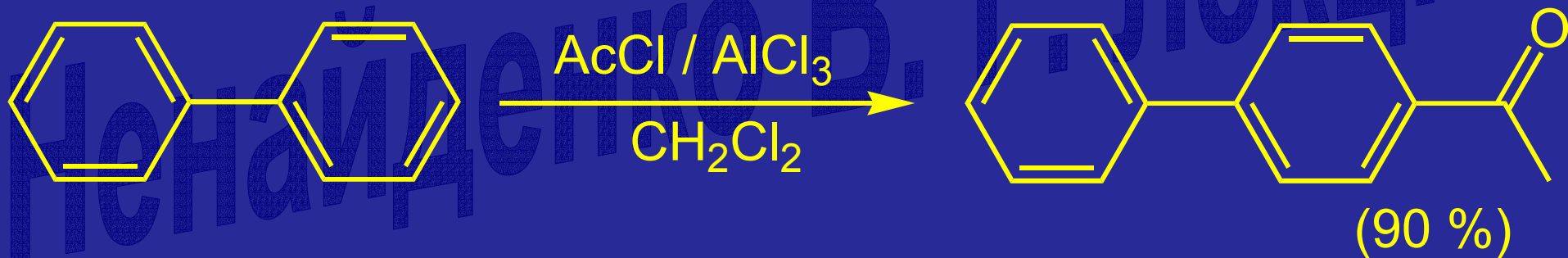
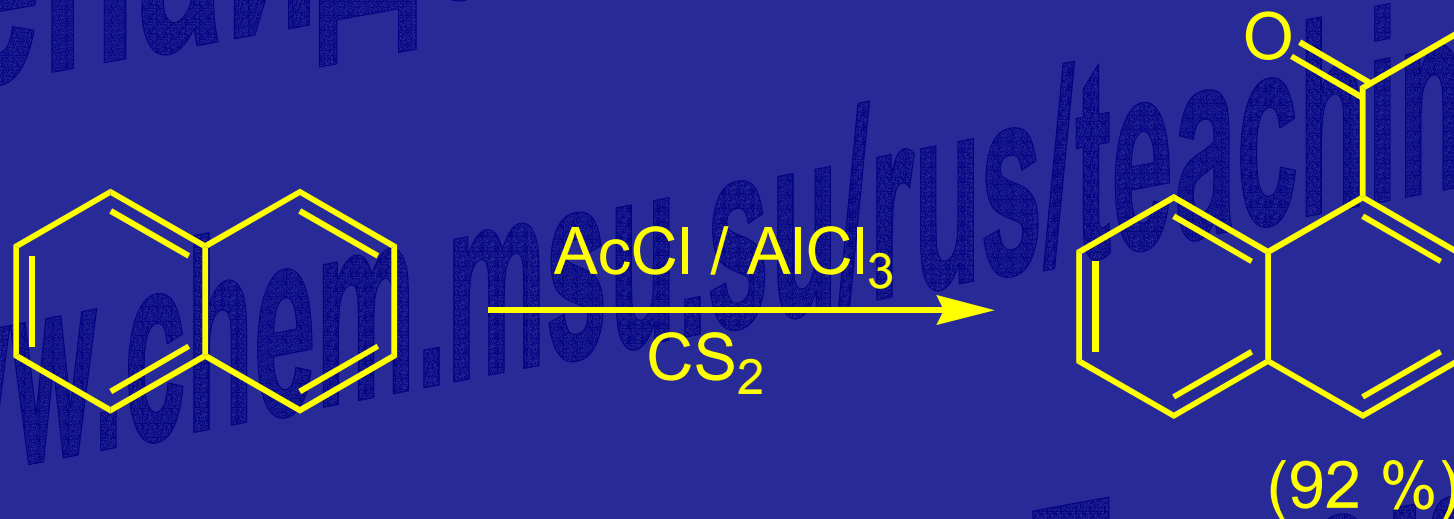
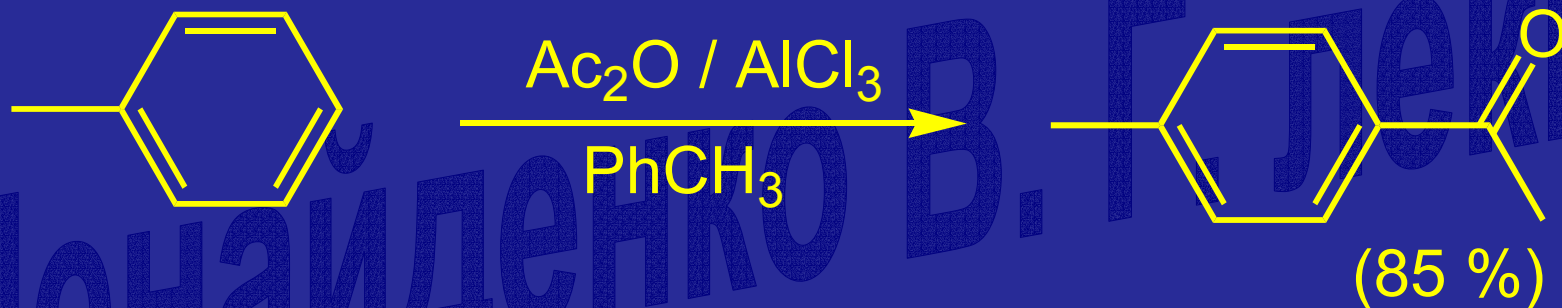




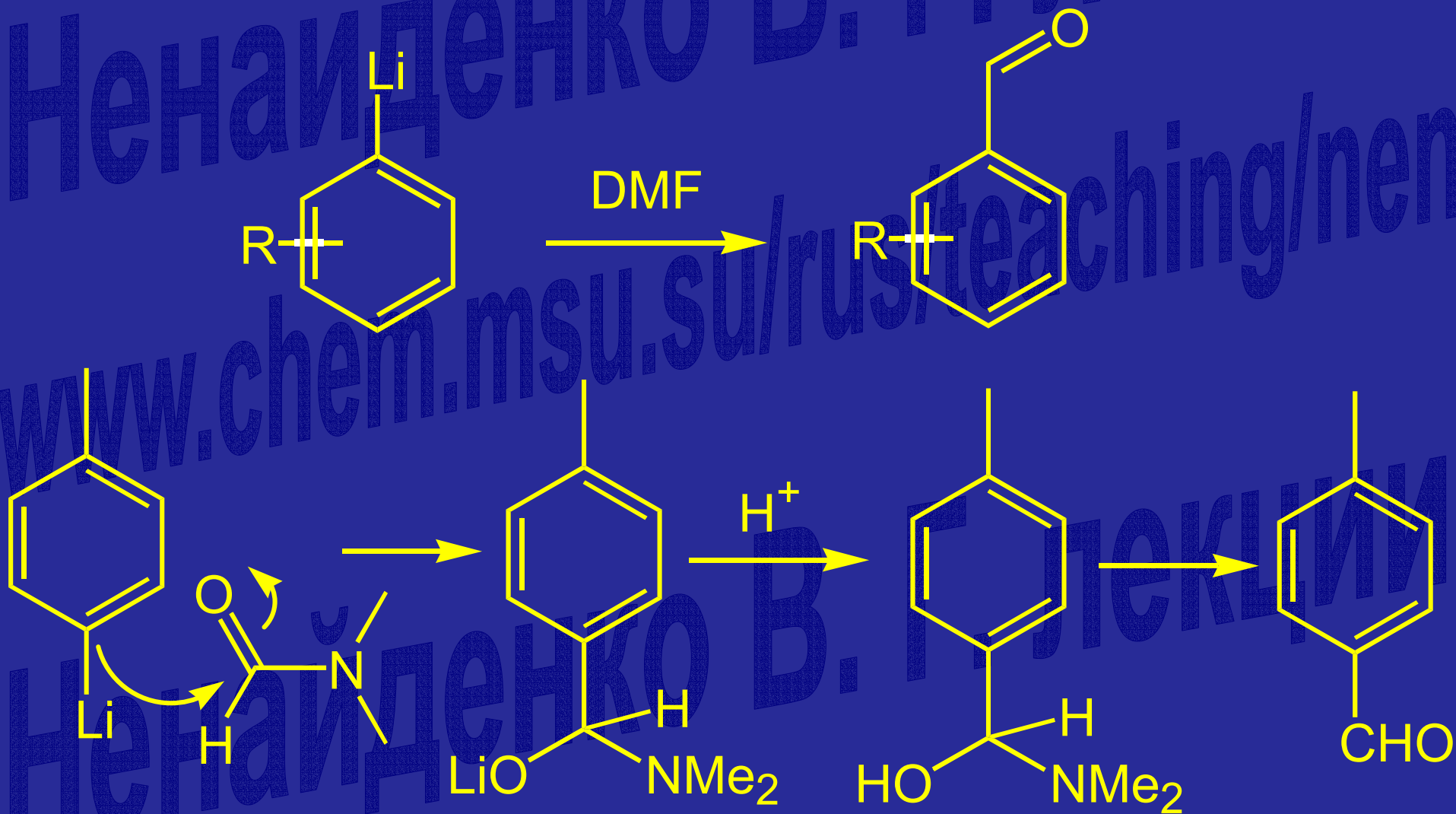
# Формилирование по Гаттерману-Коху



# Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

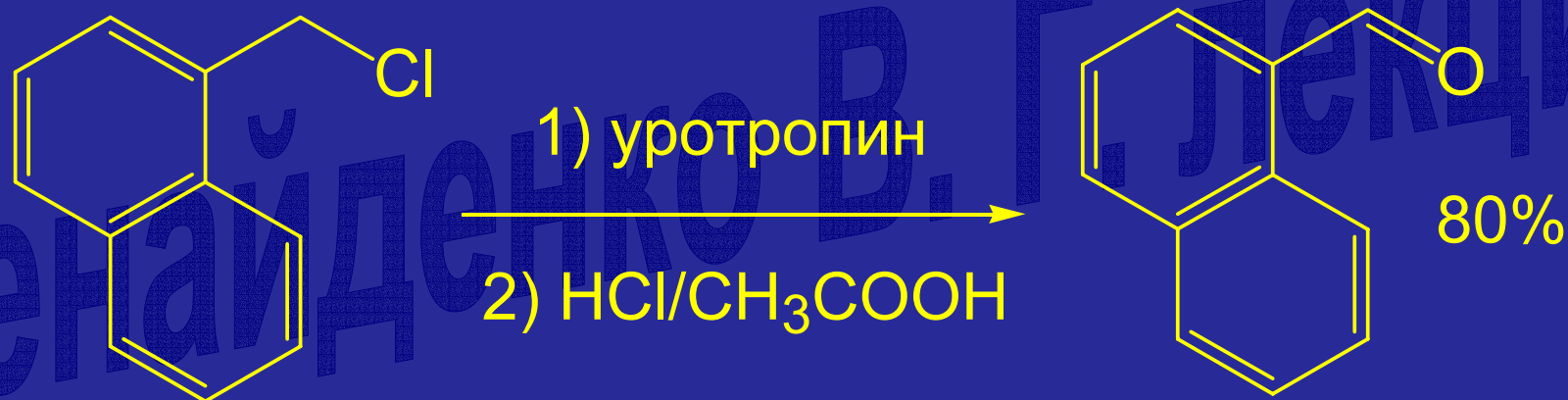
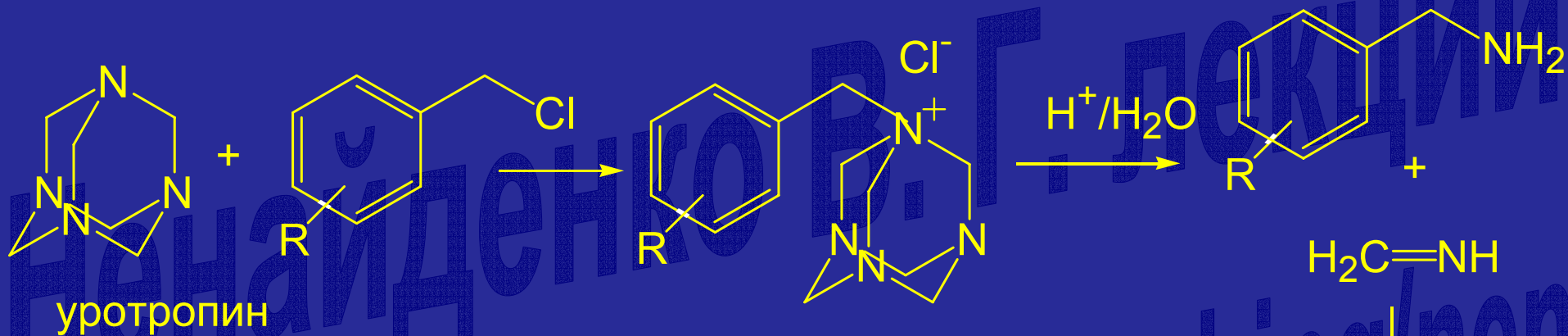


# Формилирование литийорганических соединений

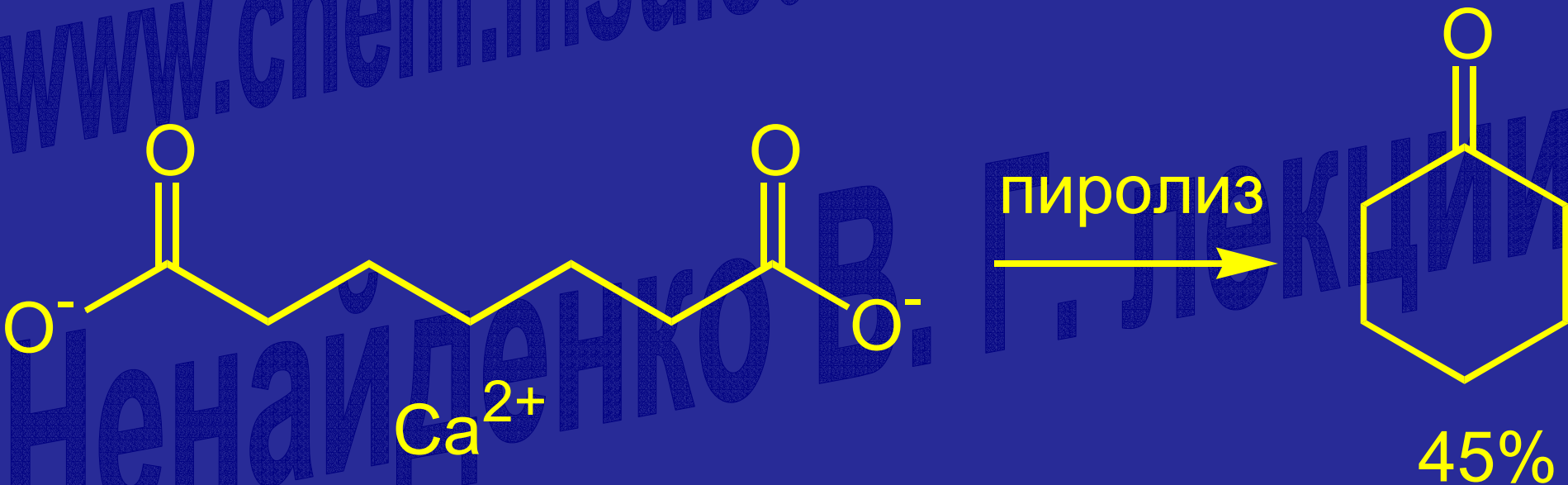
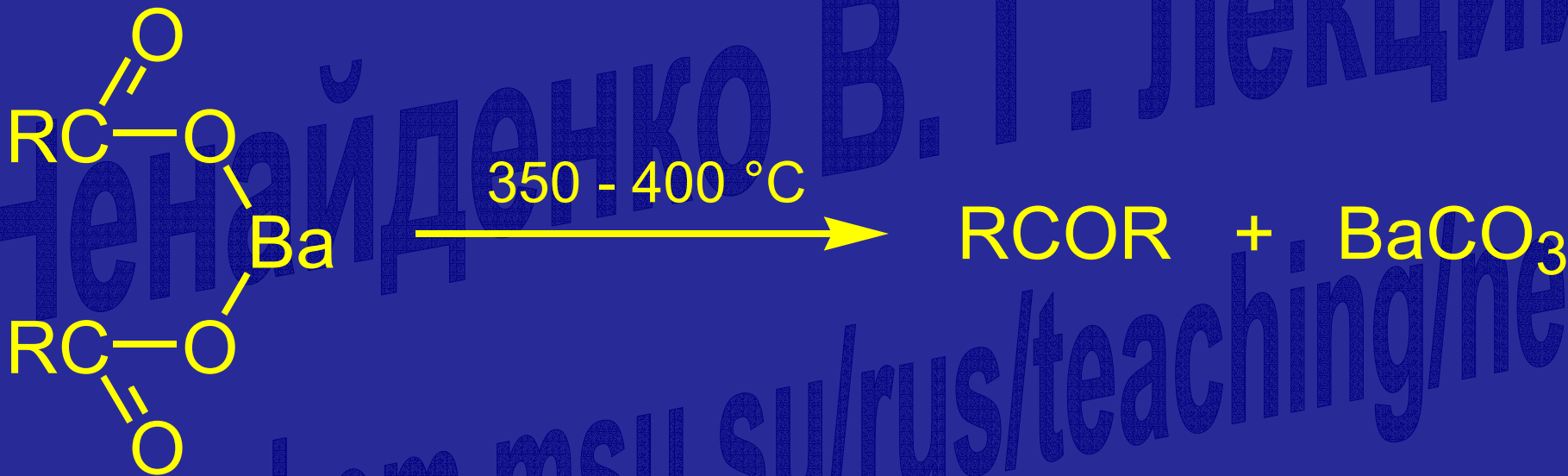




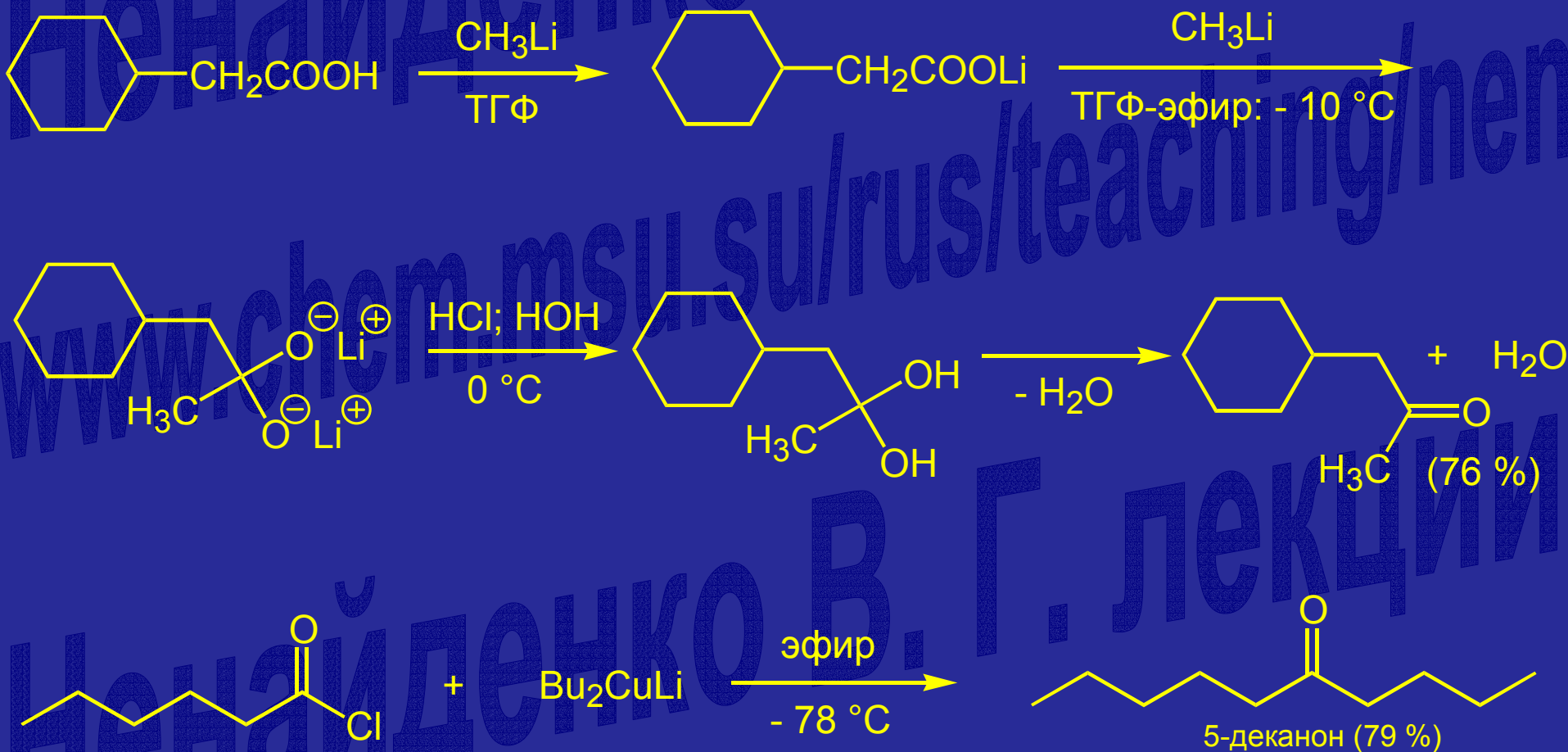
# Реакция Коммле



# Пиролиз солей дикарбоновых кислот



# Взаимодействие карбоновых кислот с литийорганическими соединениями

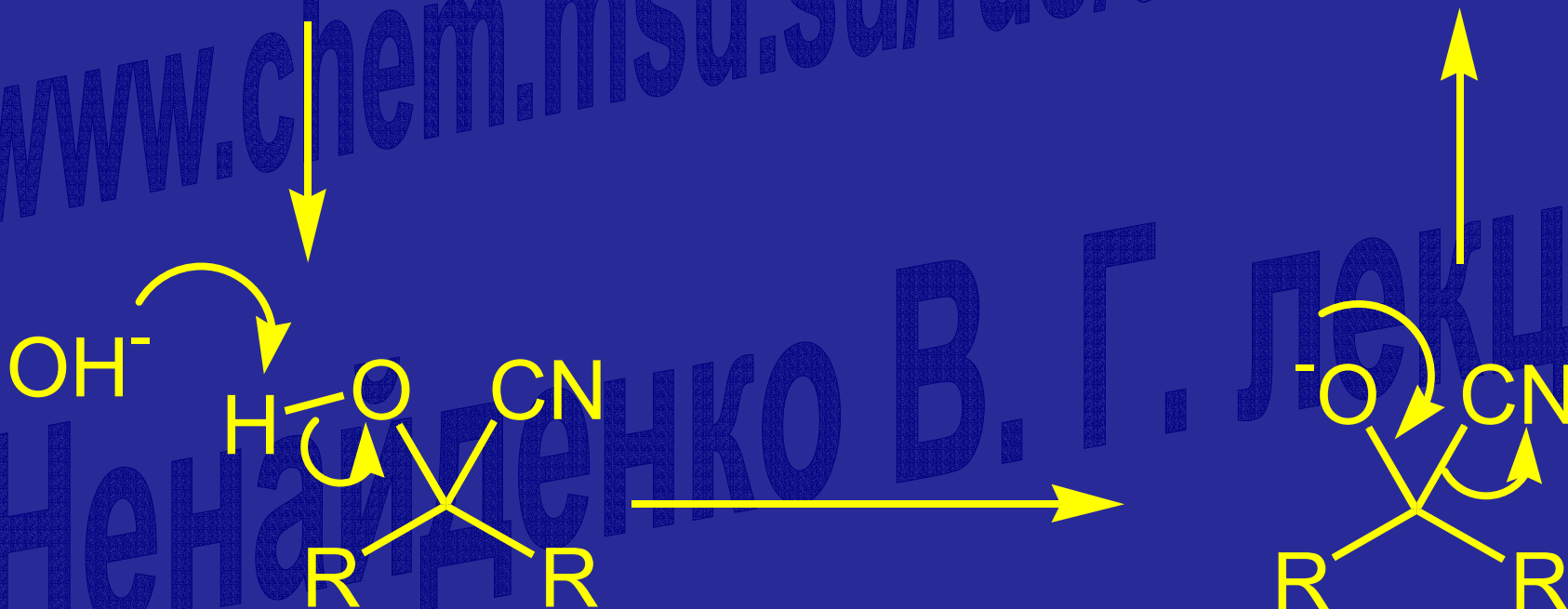
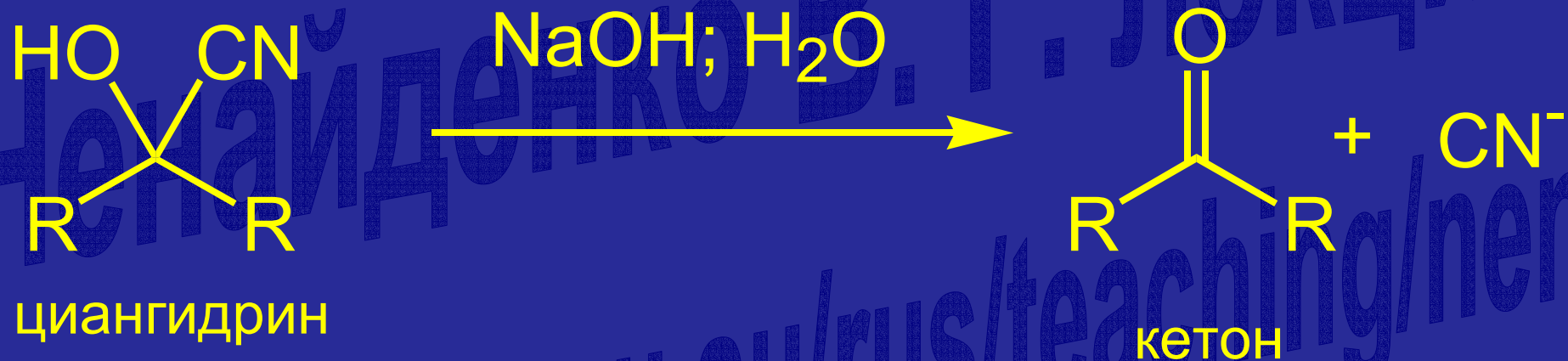




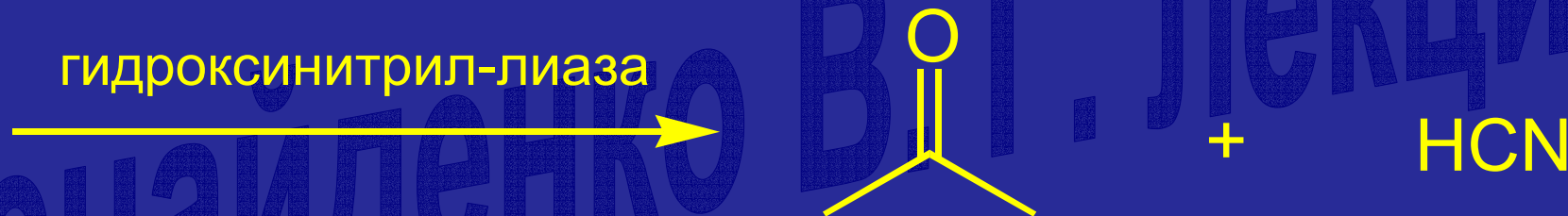
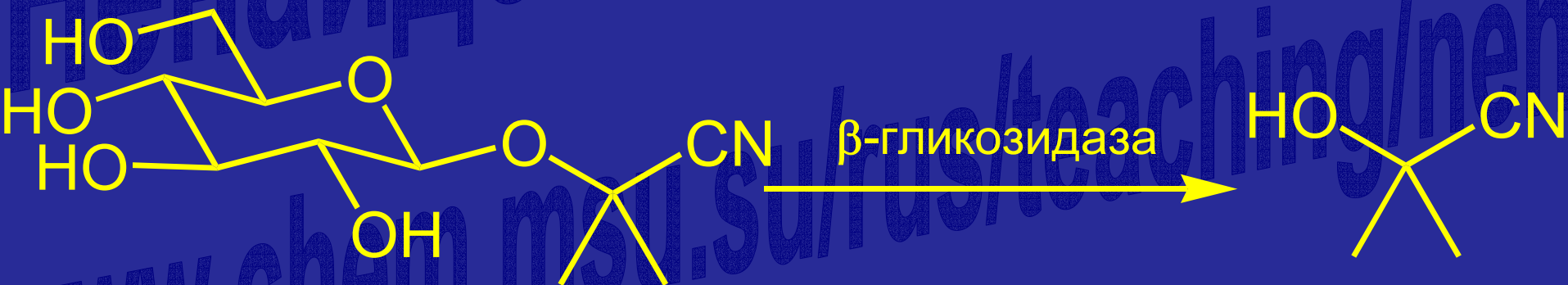
# Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе



# Образование циангидринов обратимо

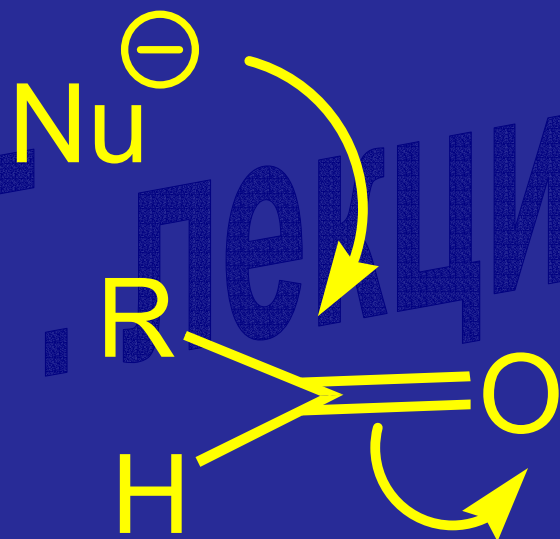
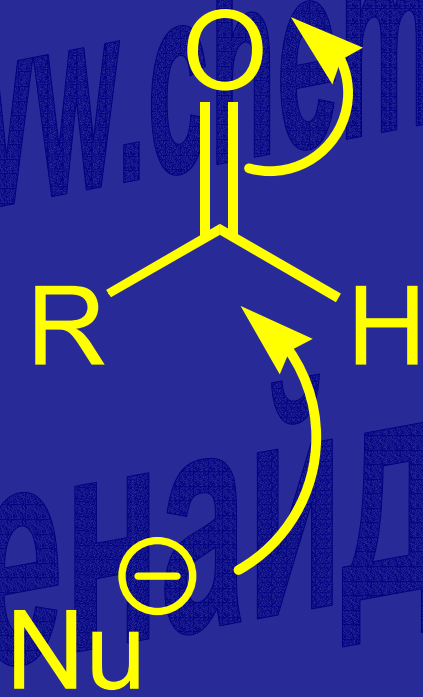


# Ядовитые фрукты

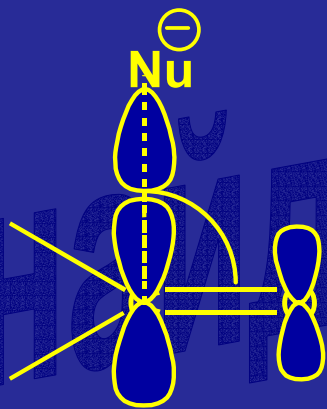




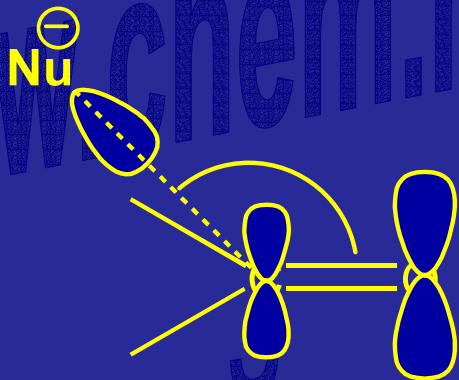
# Геометрия присоединения нуклеофилов



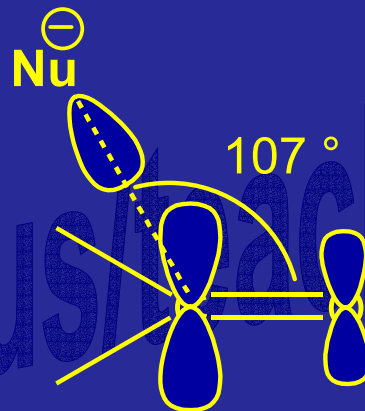
# Траектория Бурги-Дунитца



притягивание к незаполненной  $\pi^*$  орбитали связи C=O

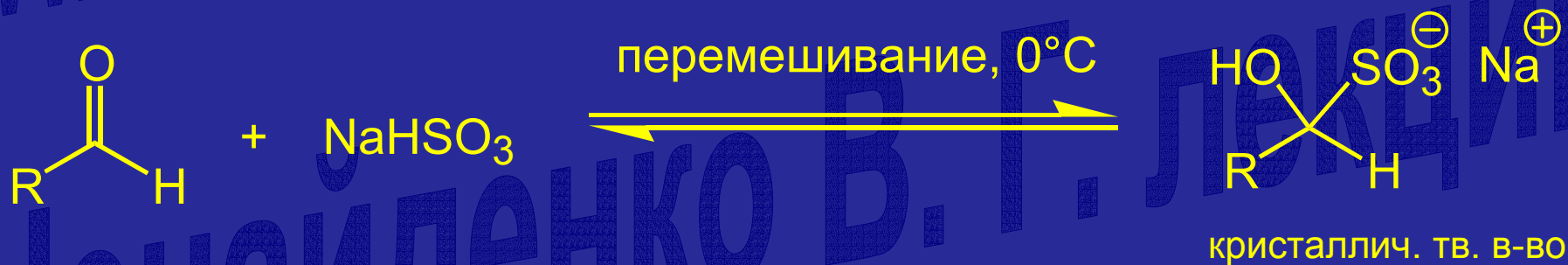
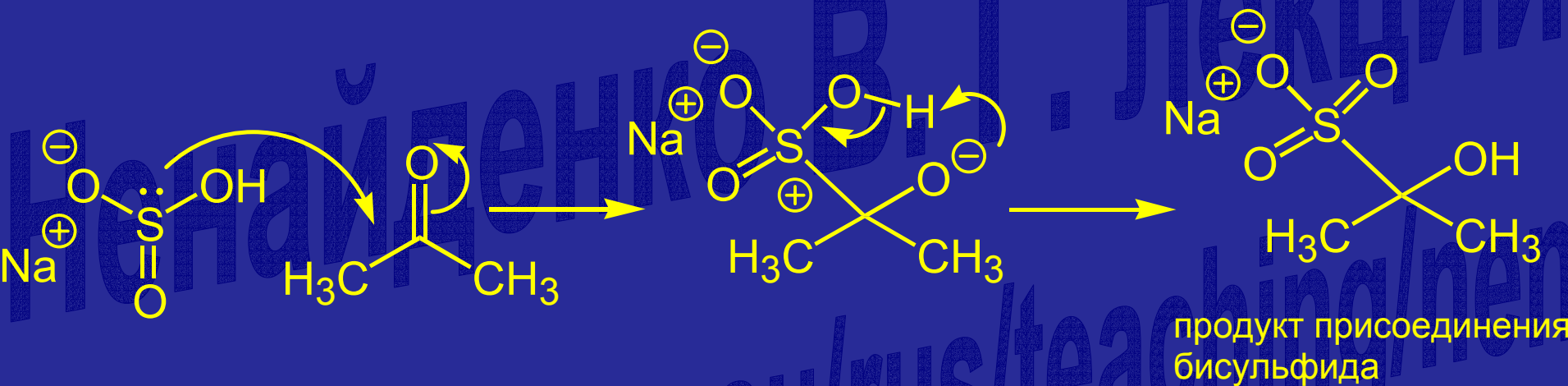


отталкивание от заполненной  $\pi$  орбитали связи C=O

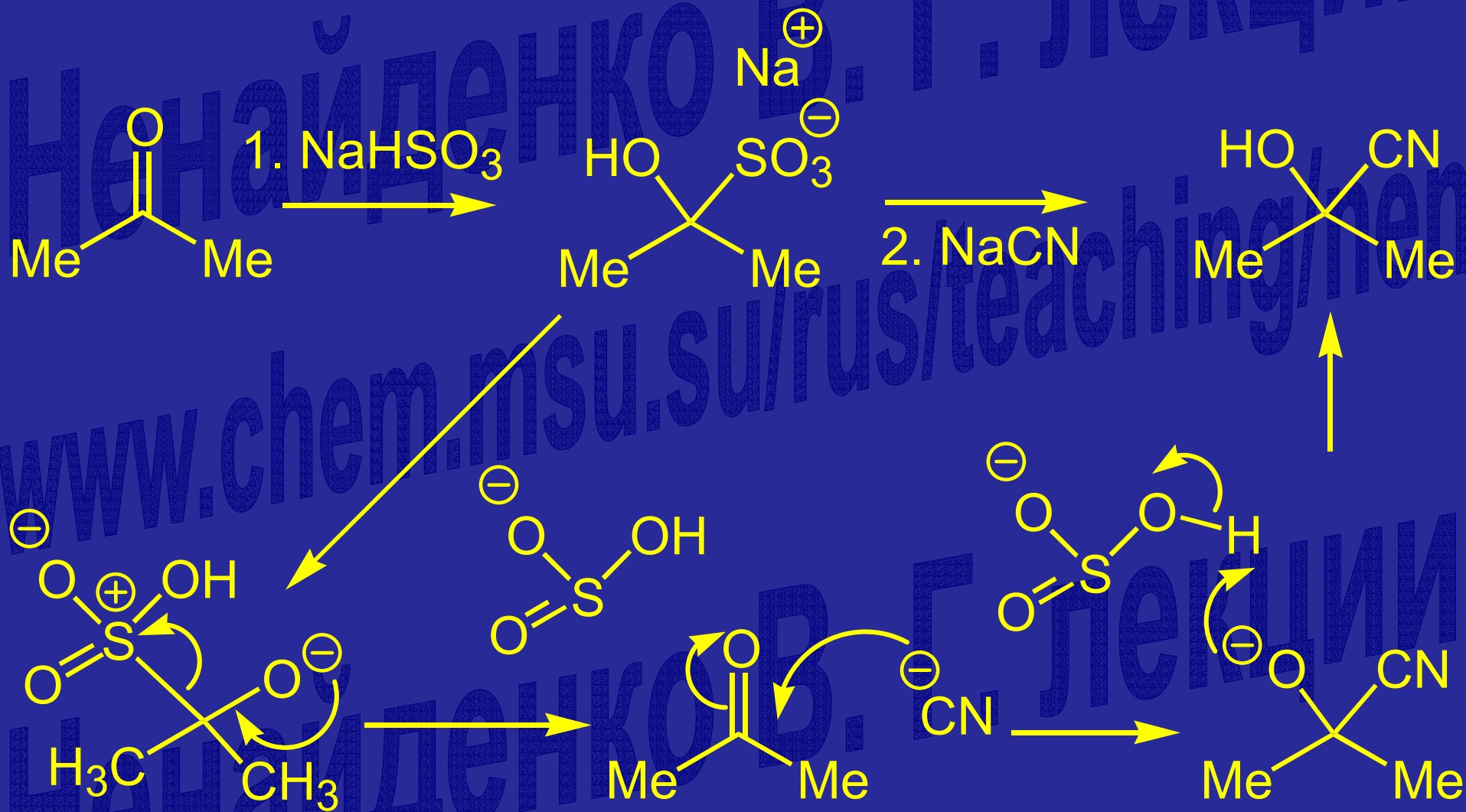


нуклеофильная атака происходит под углом  $107^\circ$  к связи C=O

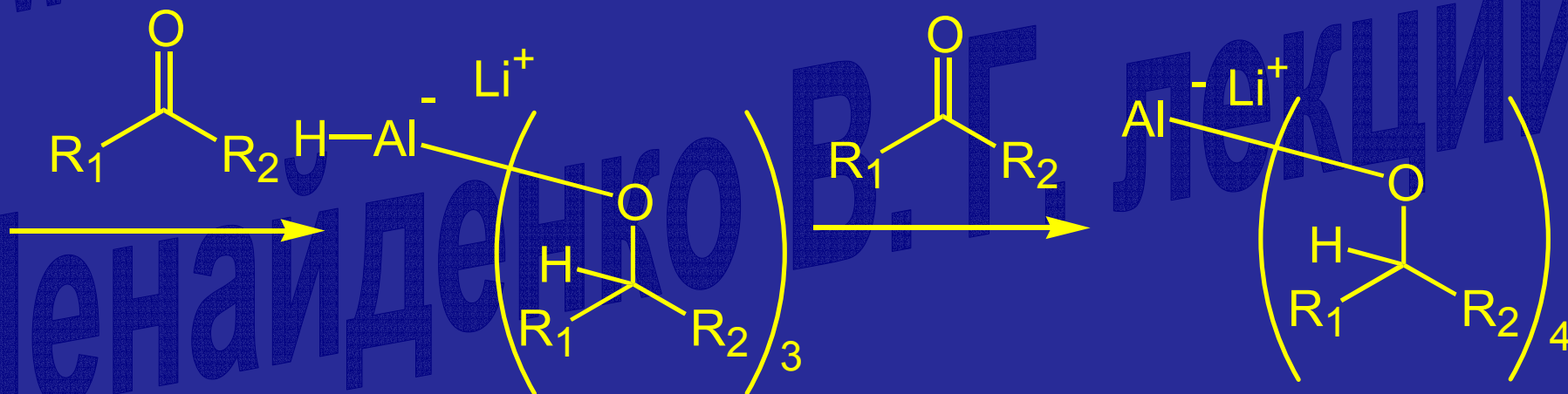
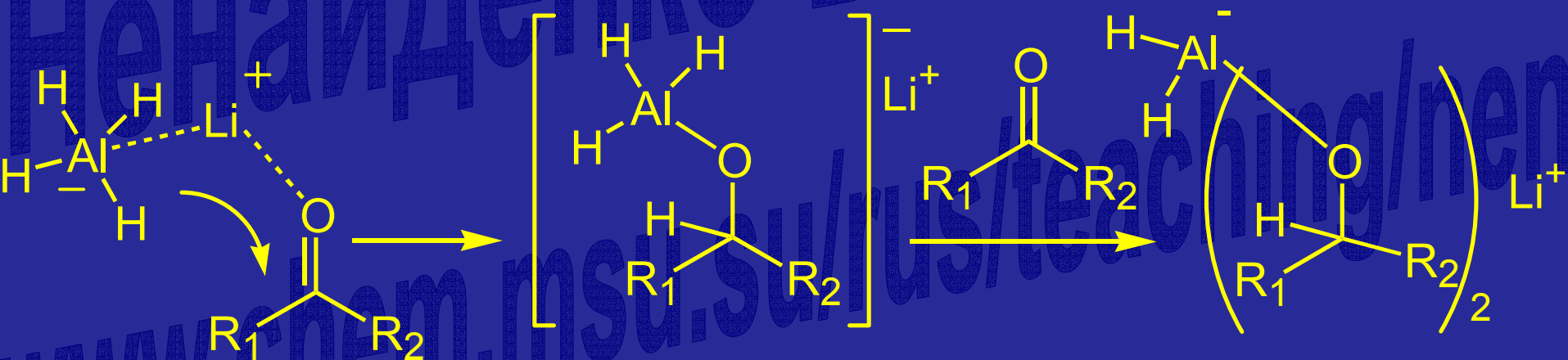
## Присоединение бисульфит аниона



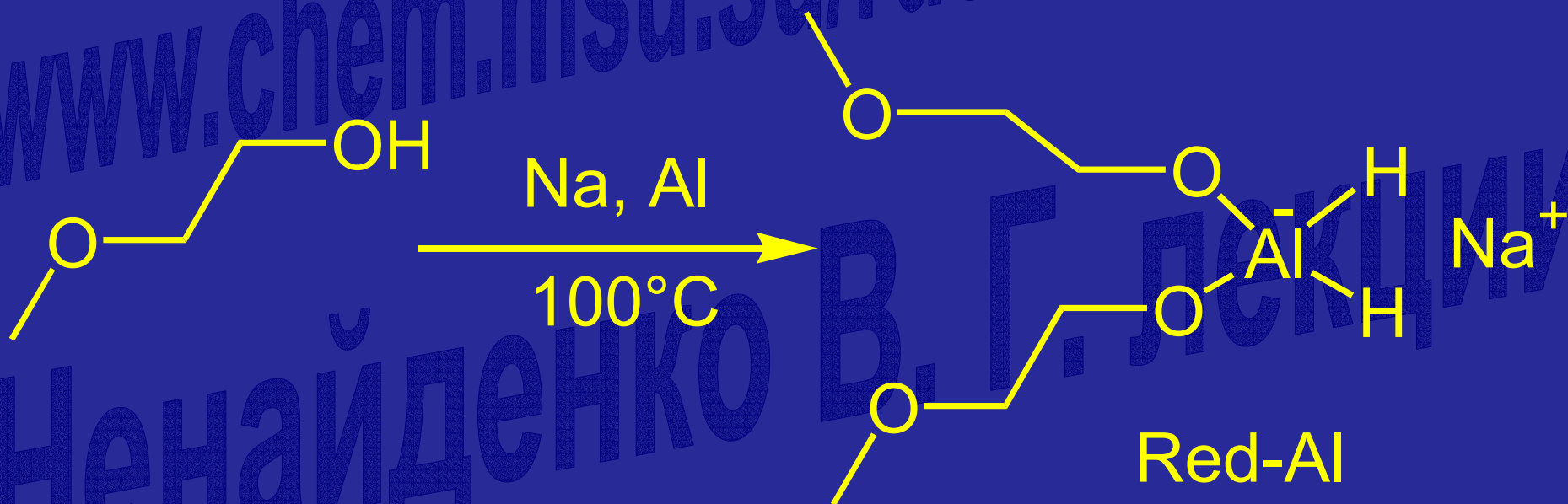
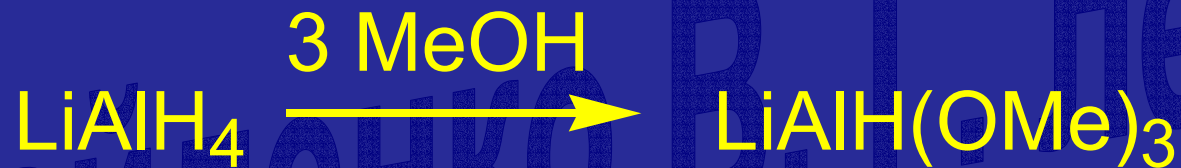




# Восстановление карбонильной группы



# Алкоксиалюмогидриды

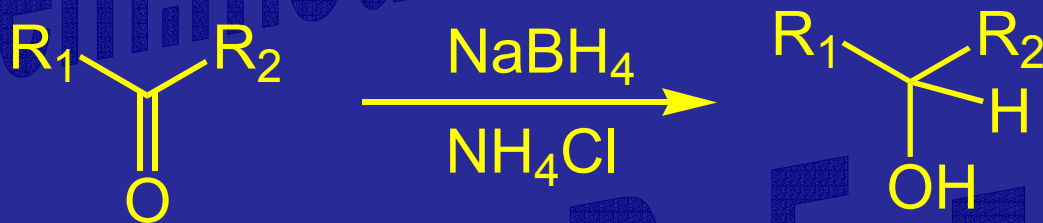




# Боргидрид натрия



хорошо растворим в воде, метаноле, этаноле, мало в эфире, ТГФ, диглиме, обычно восстановление проходит с высокими выходами. Не затрагивает другие функциональные группы (сложноэфирную, нитро, нитрилы, эпоксиды)



селективный восстановитель альдегидов в присутствии кетонов

## Другие боргидриды



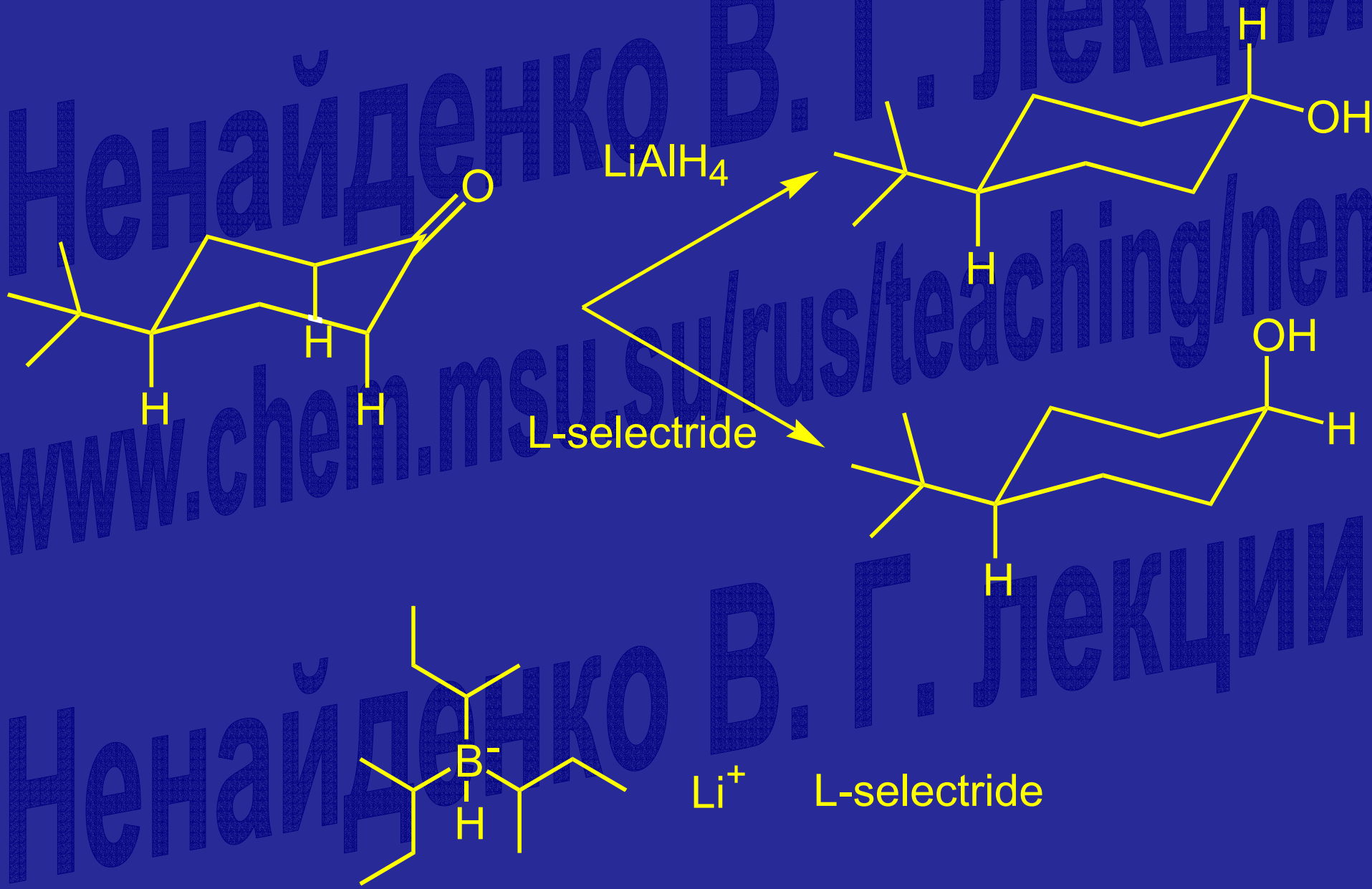
растворим в эфире и ТГФ,  
более активный восстановитель чем боргидрид натрия  
(восстанавливает сложные эфиры, лактоны, эпоксиды)

### Super Hydride

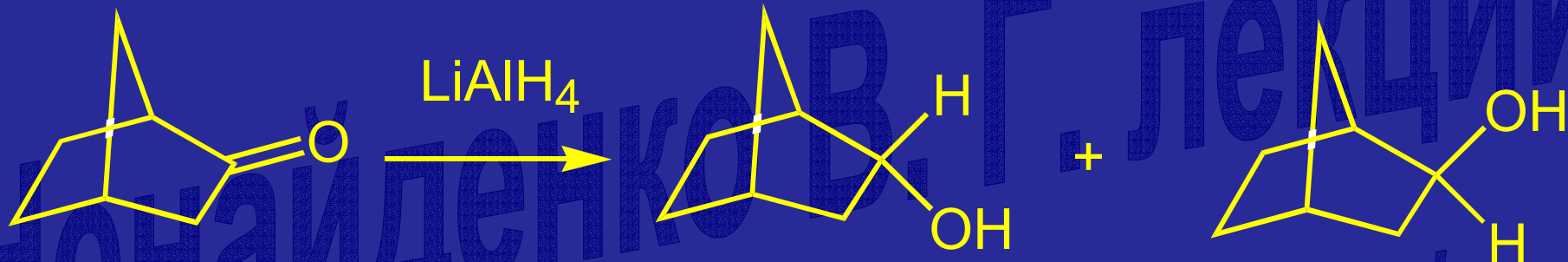


один из самых сильных известных нуклеофилов  
(в 10000 раз более активен чем  $\text{NaBH}_4$  в 40 раз чем  $\text{LiAlH}_4$ )  
Восстановление непредельных кетонов

# Стереоселективность восстановления





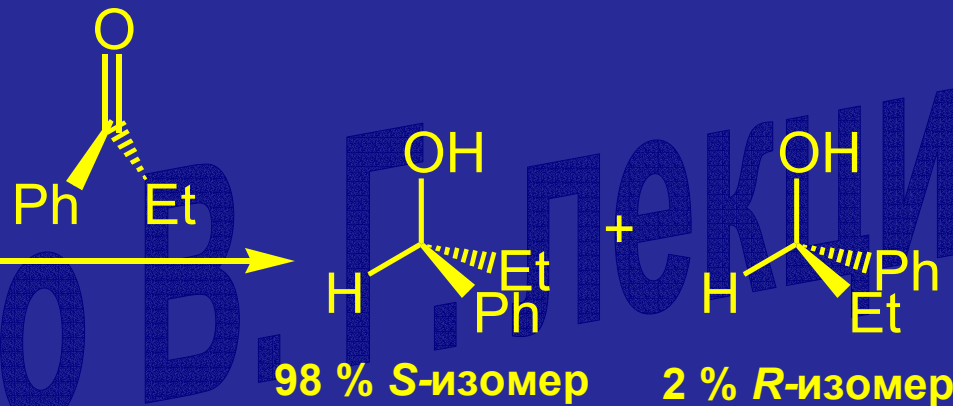
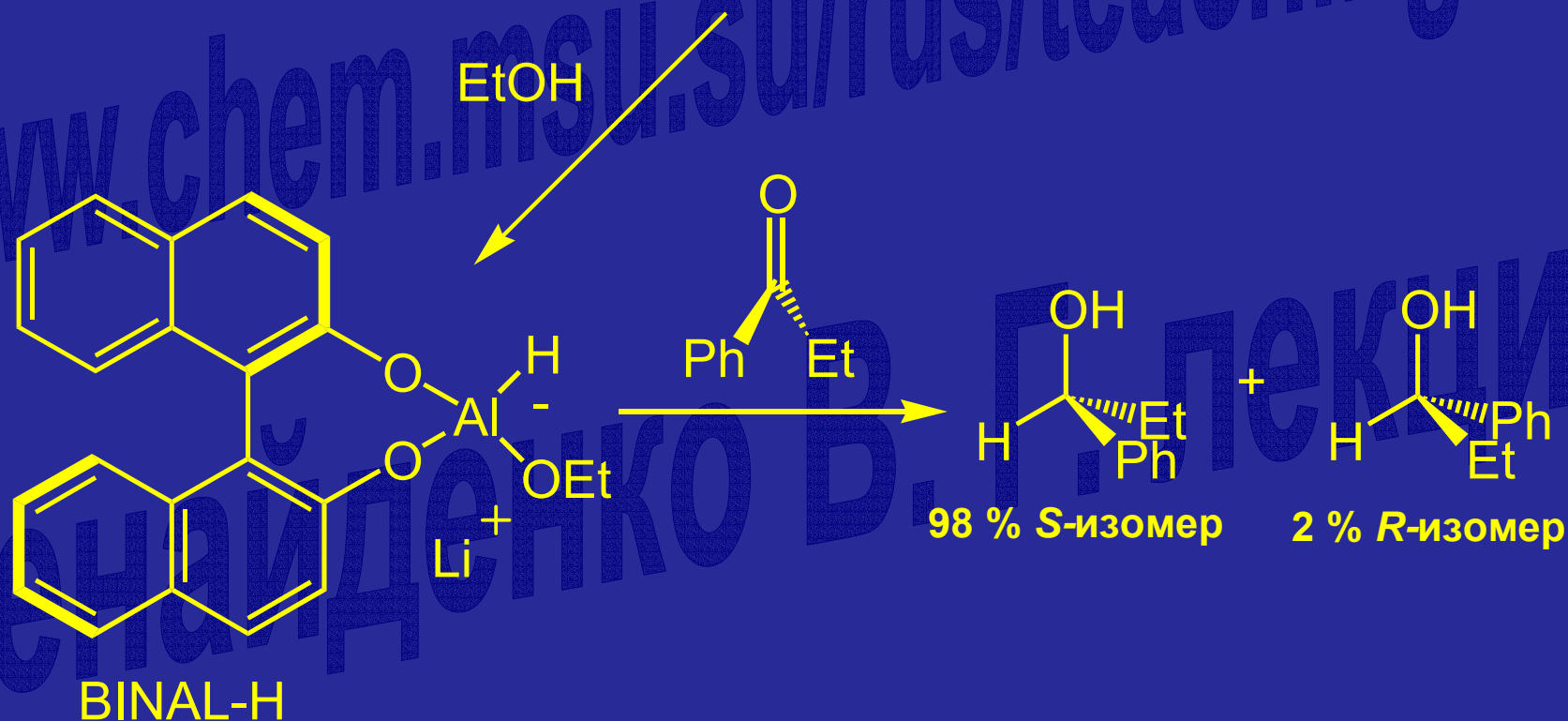
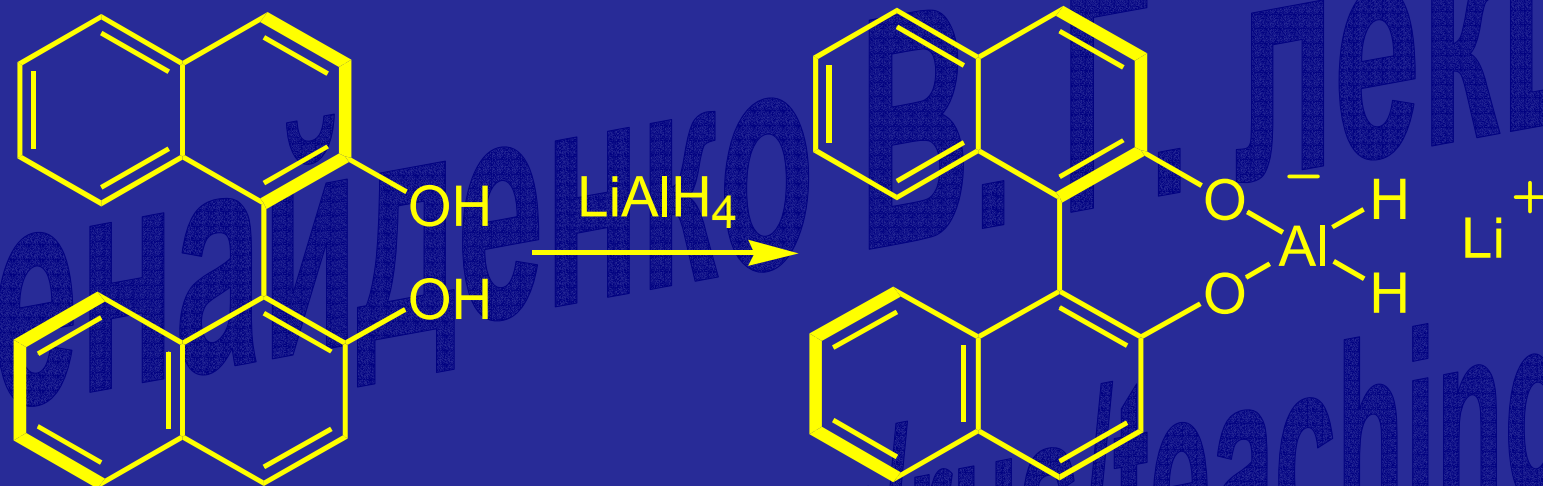


ОСНОВНОЙ  
изомер



ОСНОВНОЙ  
изомер

# Энантиостереоселективное восстановление



98 % S-изомер

2 % R-изомер

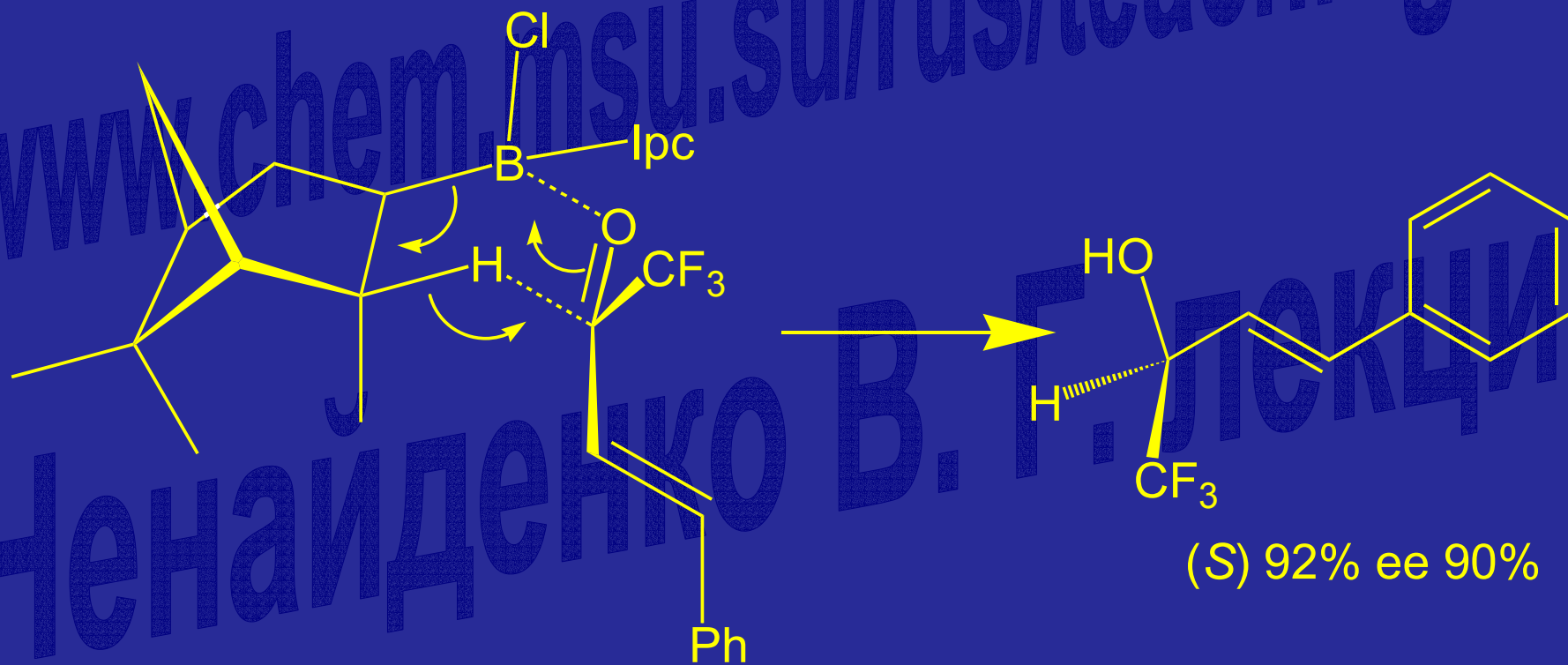
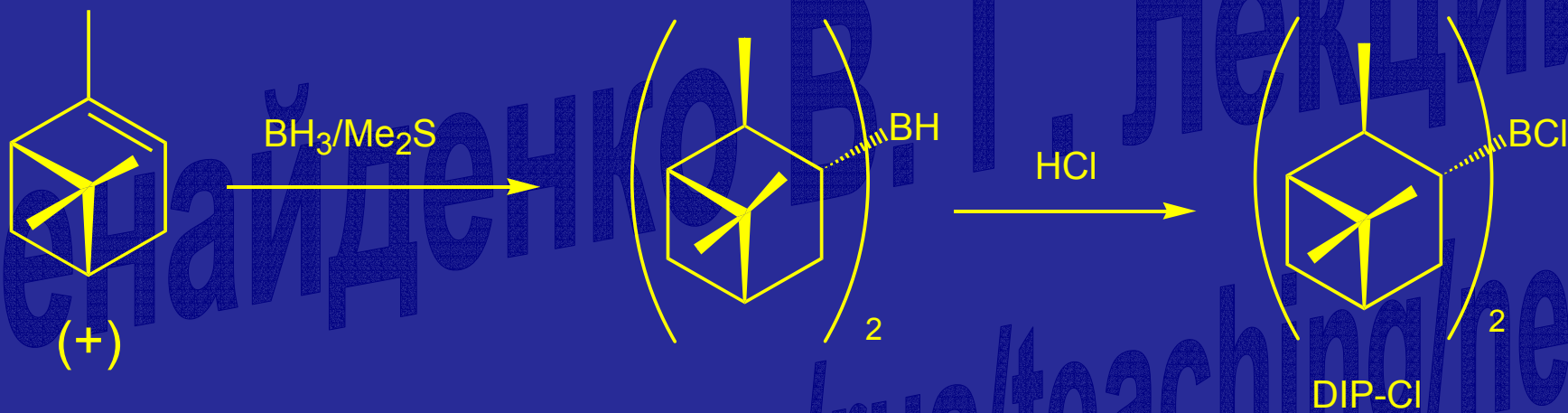
BINAL-H

# Р.Нойори (R. Nojori) Нобелевская премия 2001г.





# Г.Браун DIP-Cl



# Э.Кори - оксазаборолидины

