

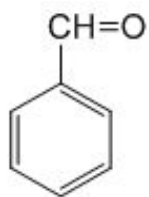
# Органическая химия

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда  
Валерьевна

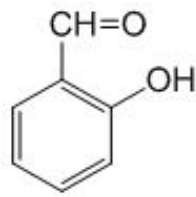
e-mail: [nadejda\\_73@mail.ru](mailto:nadejda_73@mail.ru)

# Тема лекции: Ароматические и ненасыщенные альдегиды и кетоны

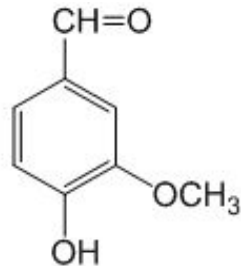
*Ароматические альдегиды* – соединения, в молекулах которых альдегидная группа связана непосредственно с бензольным ядром или с атомом углерода в боковой цепи.



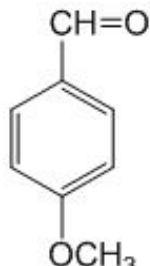
бензальдегид



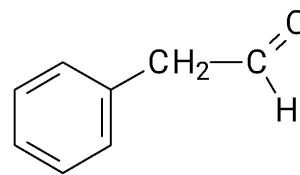
салициловый  
альдегид



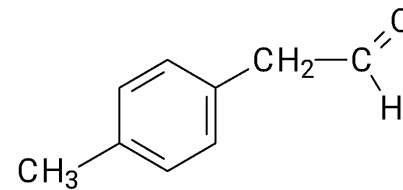
ванилин



анисовый  
альдегид



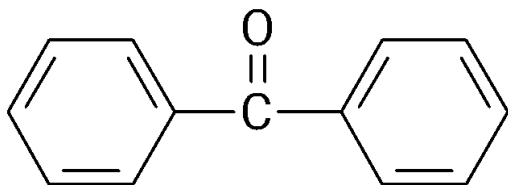
фенилуксусный  
альдегид



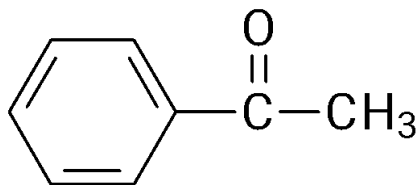
p-толилуксусный  
альдегид

## Ароматические кетоны

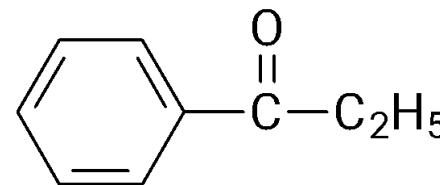
- Чисто ароматические
- Жирно-ароматические



дифенилкетон  
(бензофенон)



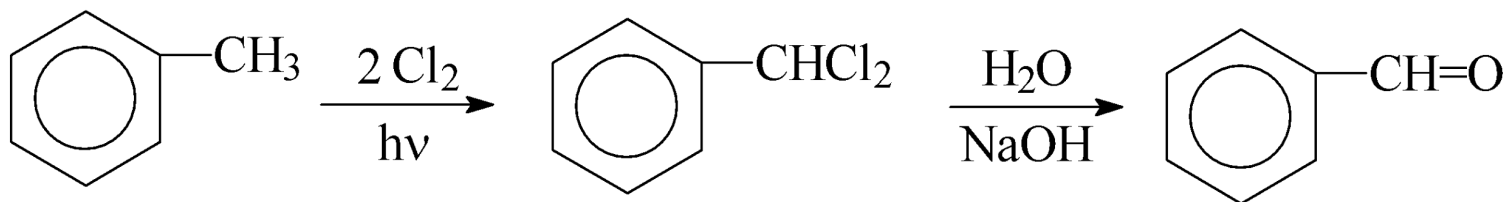
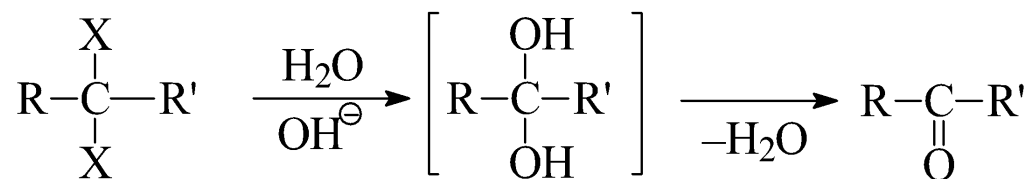
метилфенилкетон  
(ацетофенон,  
ацетилбензол)



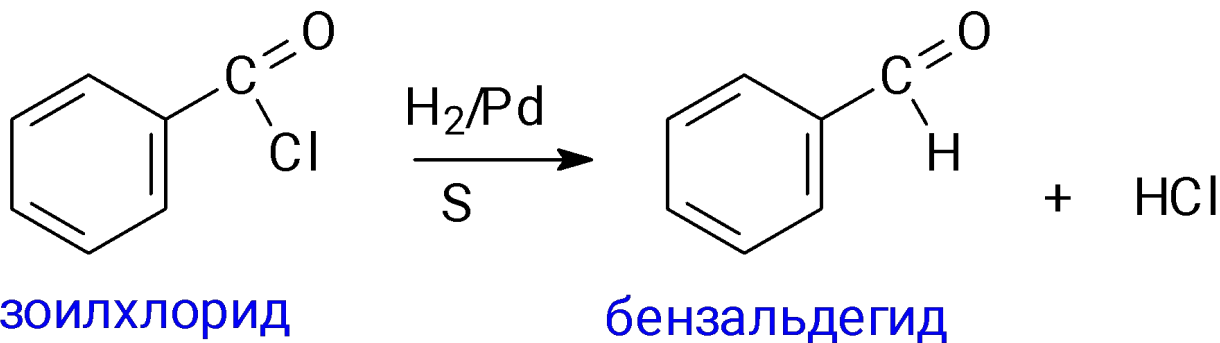
этилфенилкетон  
(пропиофенон,  
пропионилбензол)

## Способы получения

- Общие способы получения
- 1. Гидролиз геминальных дигалогенидов ароматического ряда



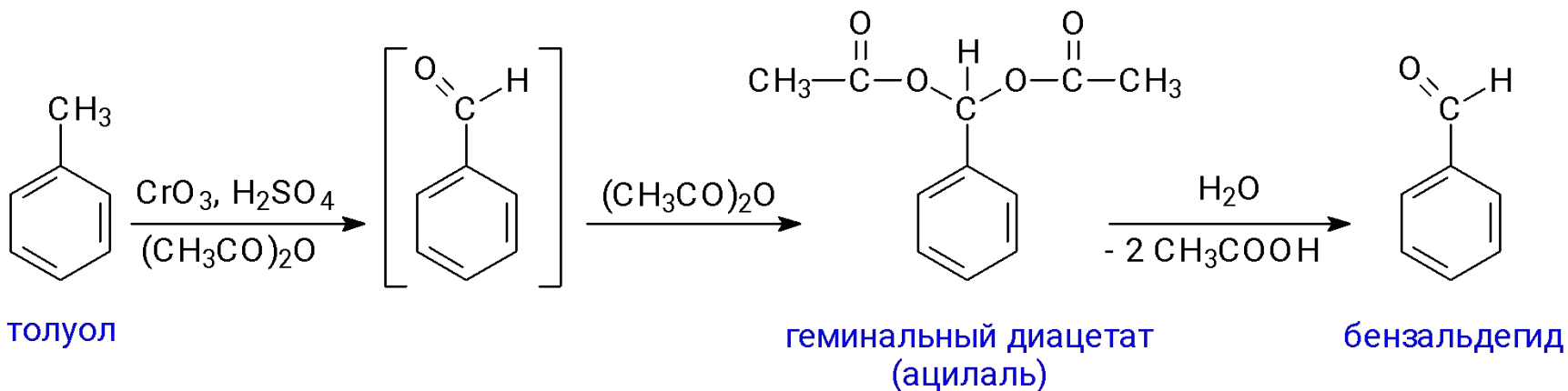
- 2. Восстановление ацилгалогенидов до альдегидов

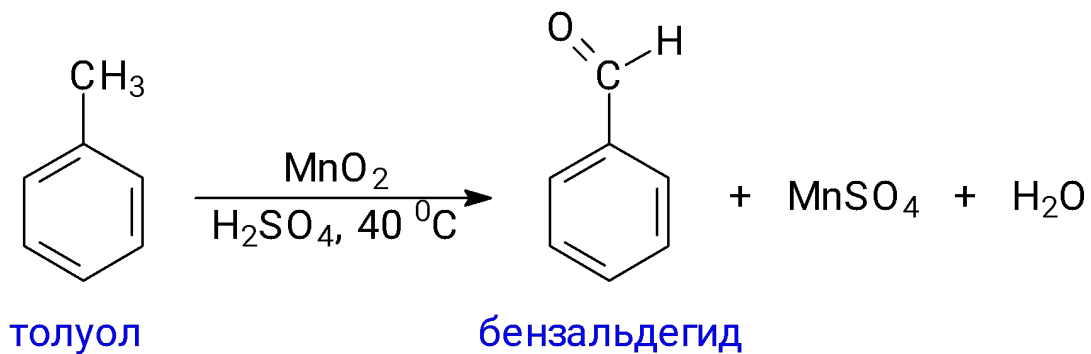


# Специфические способы

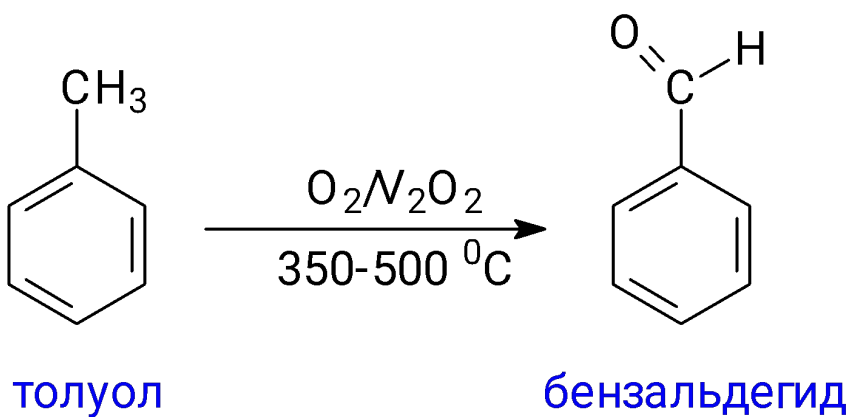
## получения

- Синтез ароматических альдегидов
- 1. Окисление метиларенов ( $\text{Ar-CH}_3$ )



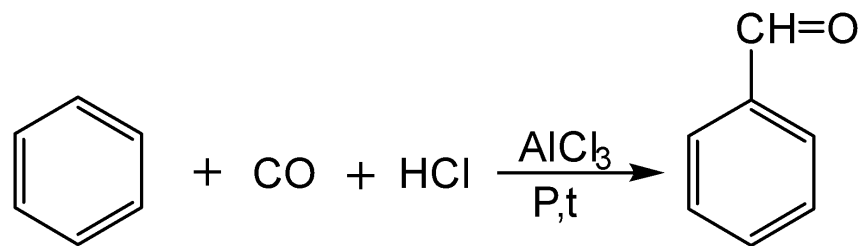


- Каталитическое окисление ароматических углеводородов кислородом воздуха в газовой фазе

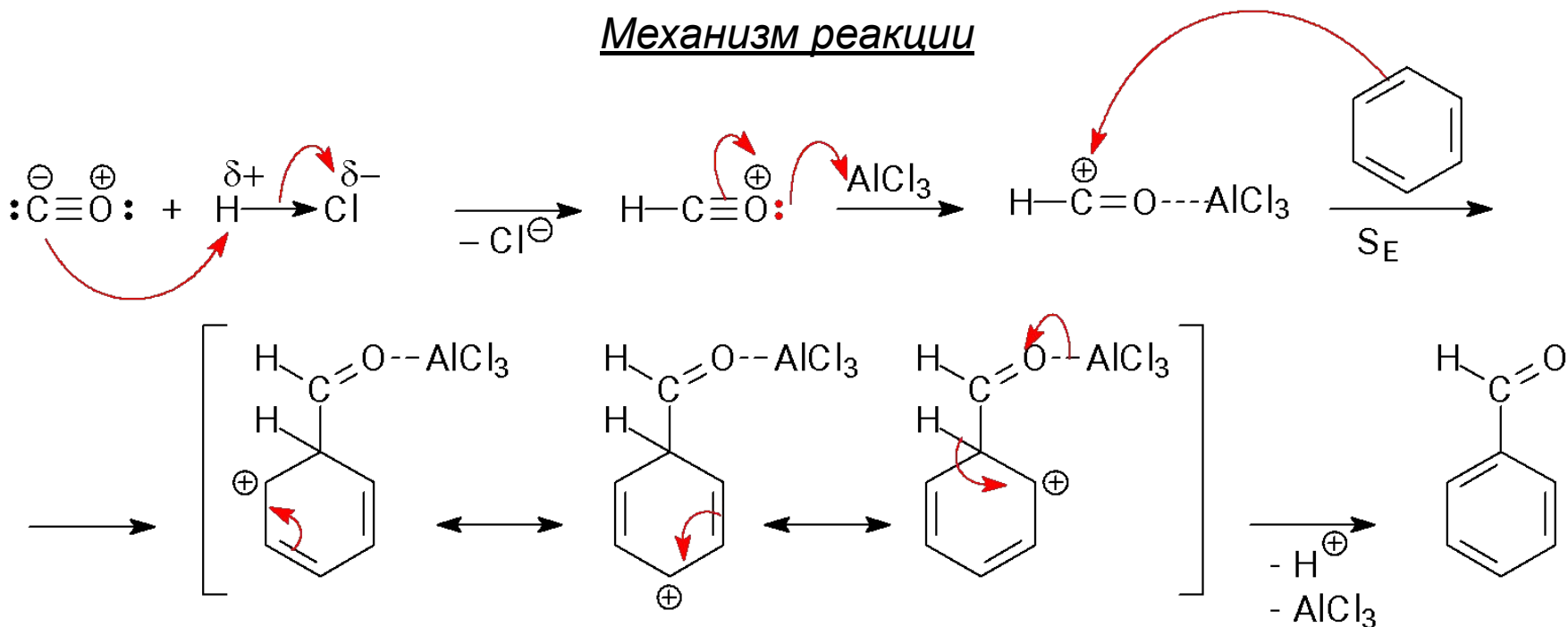


## 2. Формилирование аренов

- Реакция Гаттермана-Коха

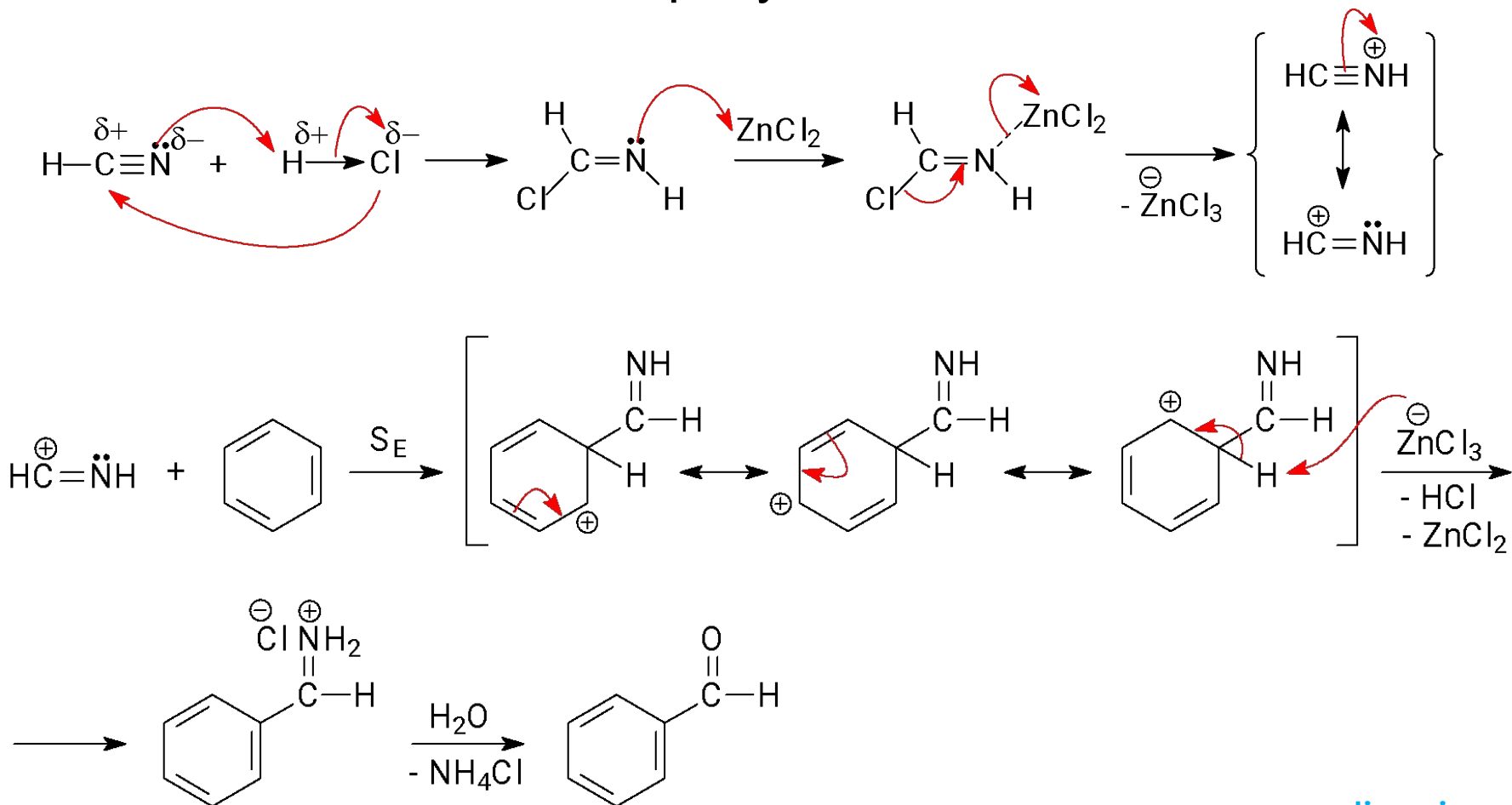


### Механизм реакции

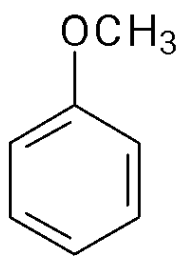




## • Реакция Гаттермана - формилирование аренов действием HCN и HCl в присутствии кислот Льюиса

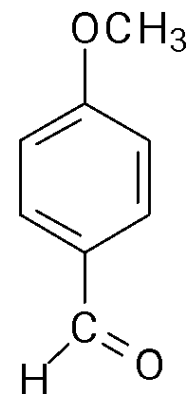
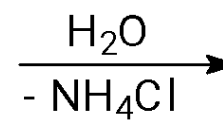
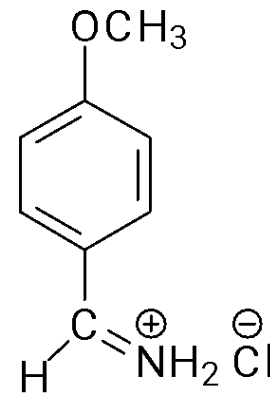
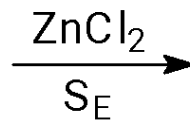


## • Реакция Гаттермана



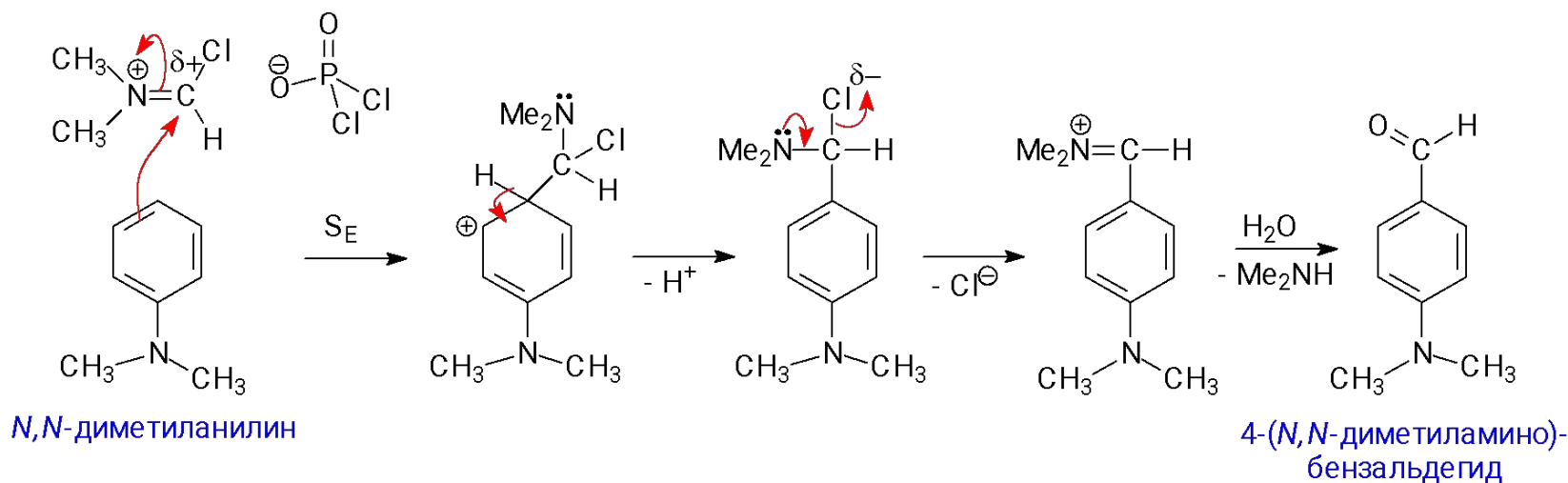
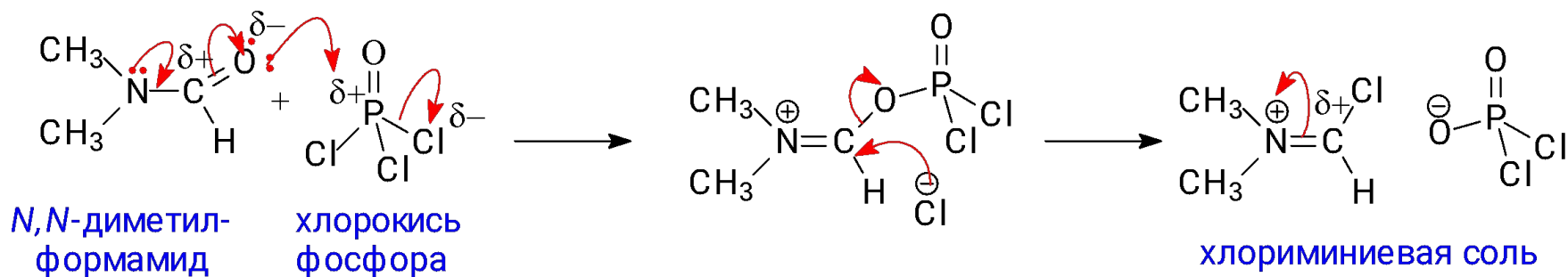
анизол

+



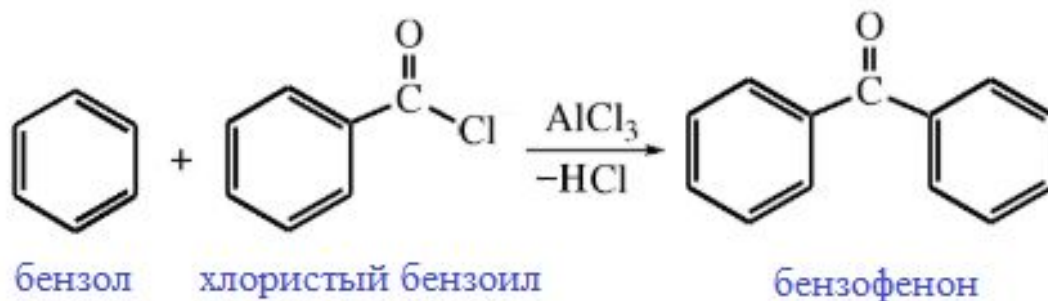
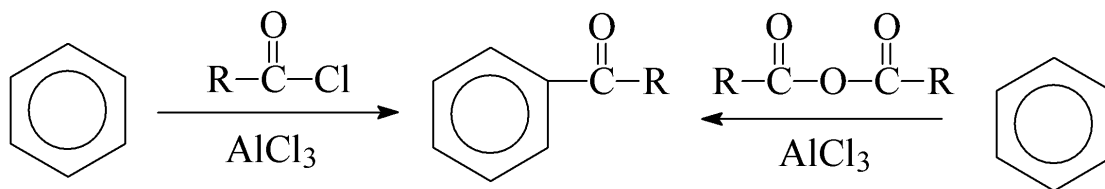
анисовый альдегид

# • Формилирование по Вильсмейеру - формилирование при действии на арены хлориминиевой соли - реагента Вильсмейера

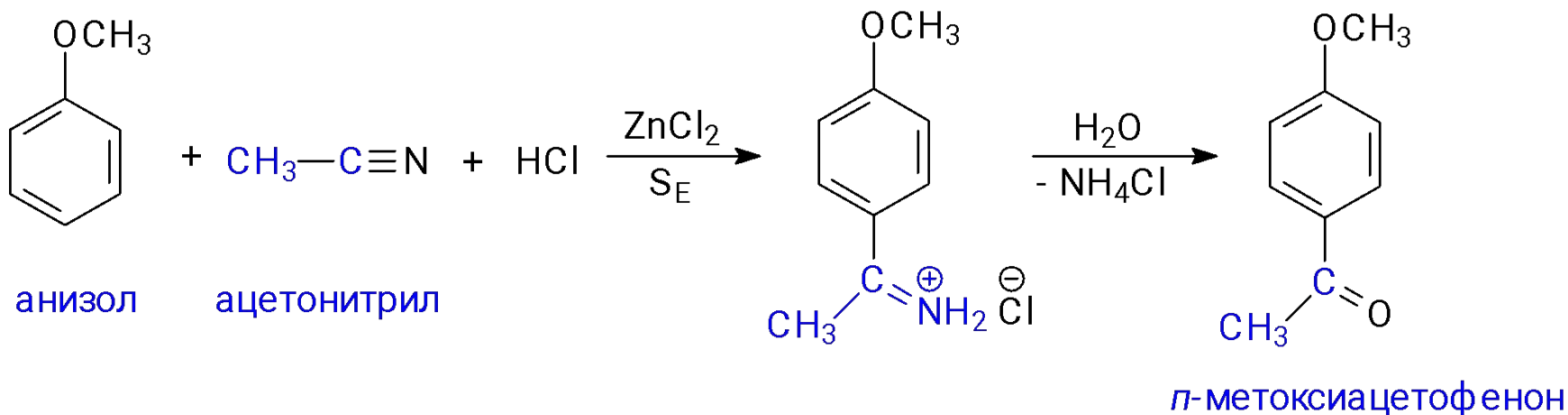


## Синтез ароматических кетонов

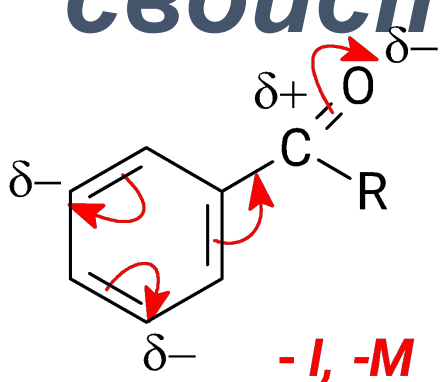
- Ацилирование аренов по реакции Фриделя-Крафтса



- **Реакция Гёша** - ацилирование электроноизбыточных ароматических соединений нитрилами в присутствии кислот Льюиса и хлороводорода

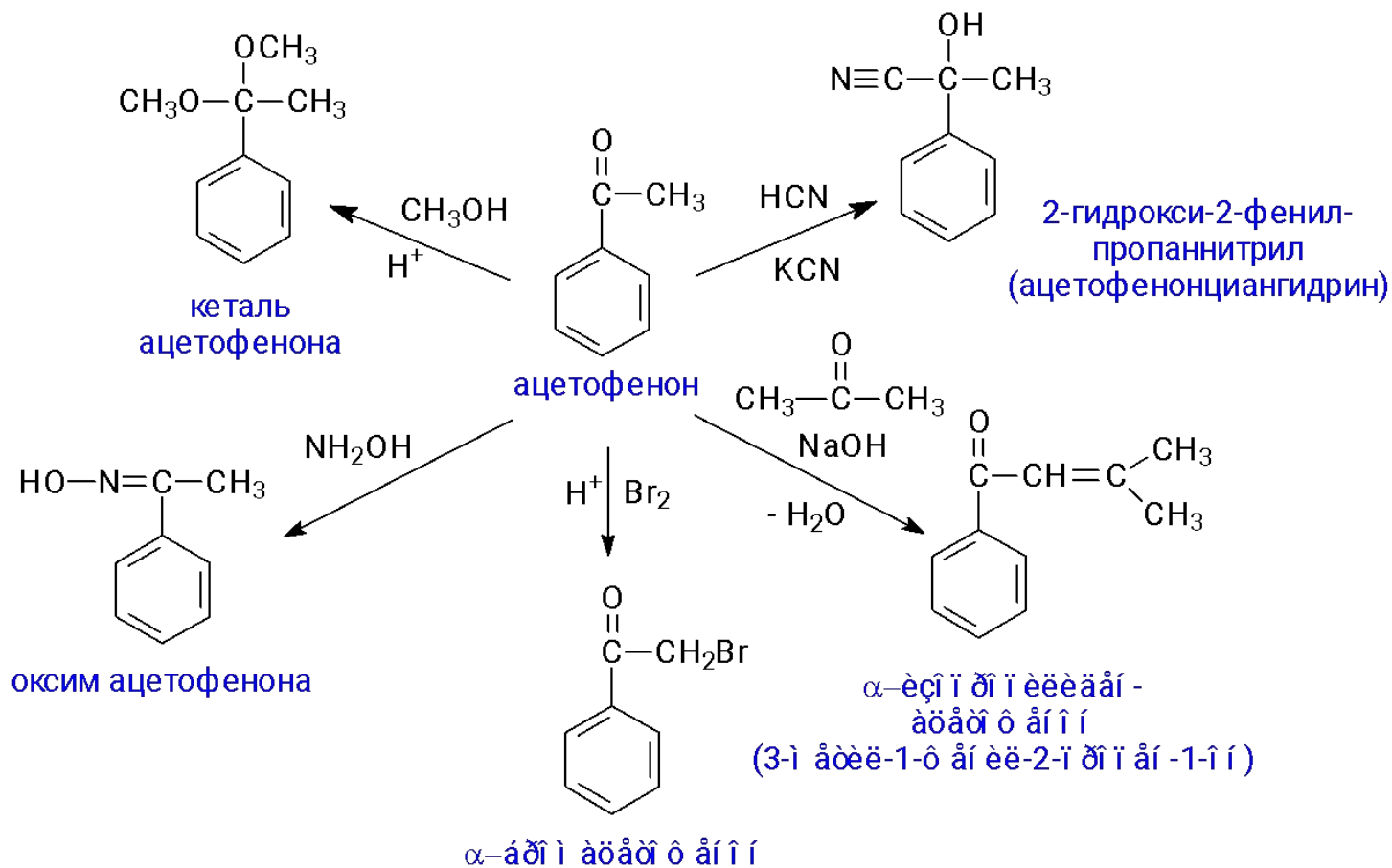


# Строение и химические свойства

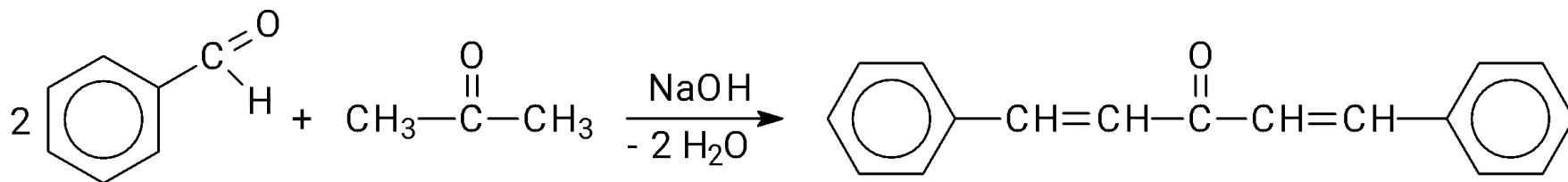


- Уменьшается электрофильность карбонильного атома углерода из-за наличия  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения ( $-I$  и  $-M$ -эффекты  $C=O$  группы);
- Скорость реакций с нуклеофильными реагентами ниже, чем для алифатических альдегидов и кетонов;
- Электрофильные реагенты атакуют бензольное ядро в *мета*-положения, но скорость реакции ниже, чем для незамещенного бензола из-за уменьшения электронной плотности в кольце

# • Общие свойства, аналогичные алифатическим альдегидам и кетонам



- реакция Кляйзена–Шмидта - конденсация ароматических альдегидов с алифатическими карбонильными соединениями**

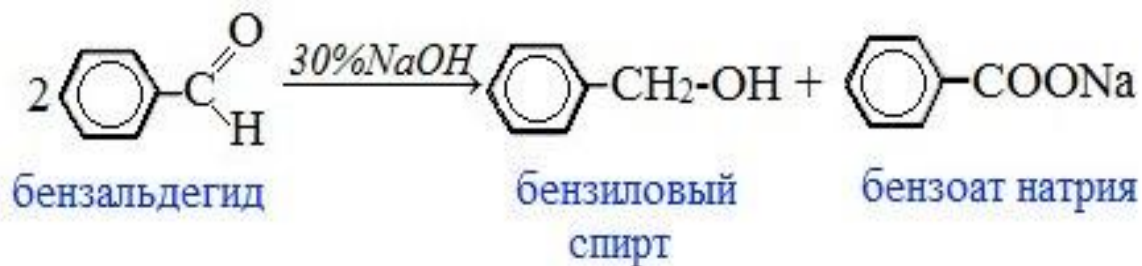


1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он

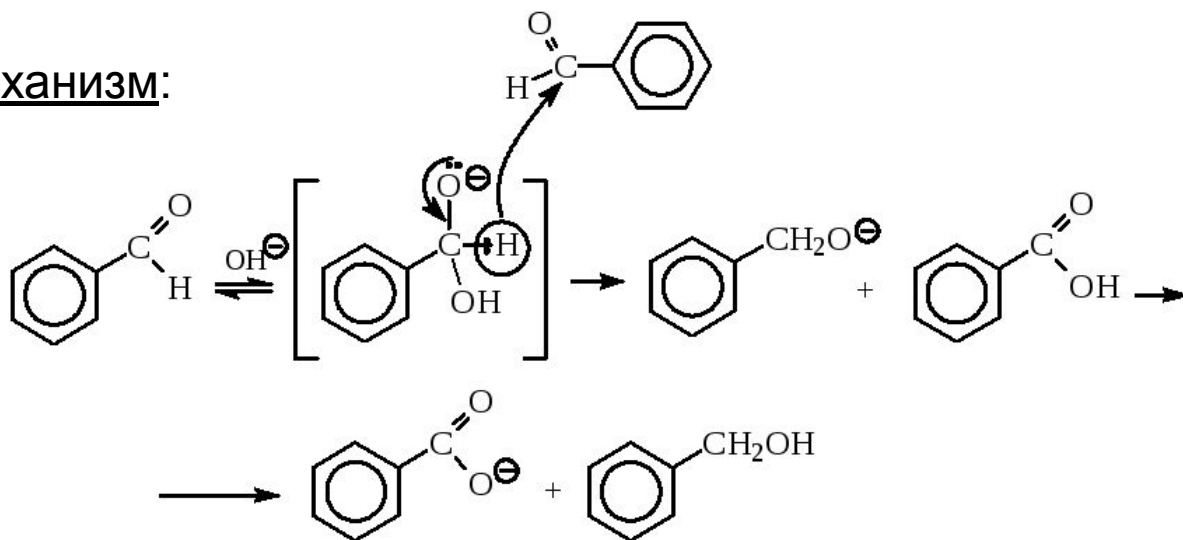


# Специфические реакции ароматических альдегидов и кетонов

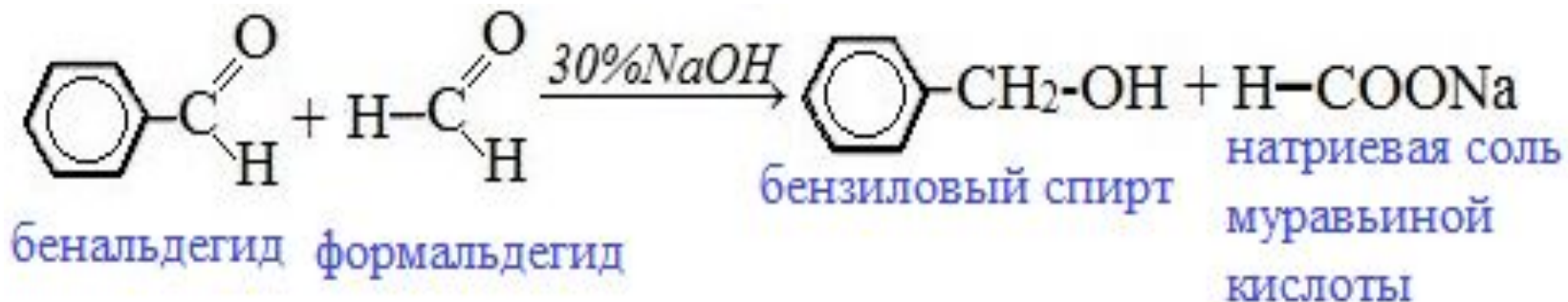
## • Реакция Канниццаро



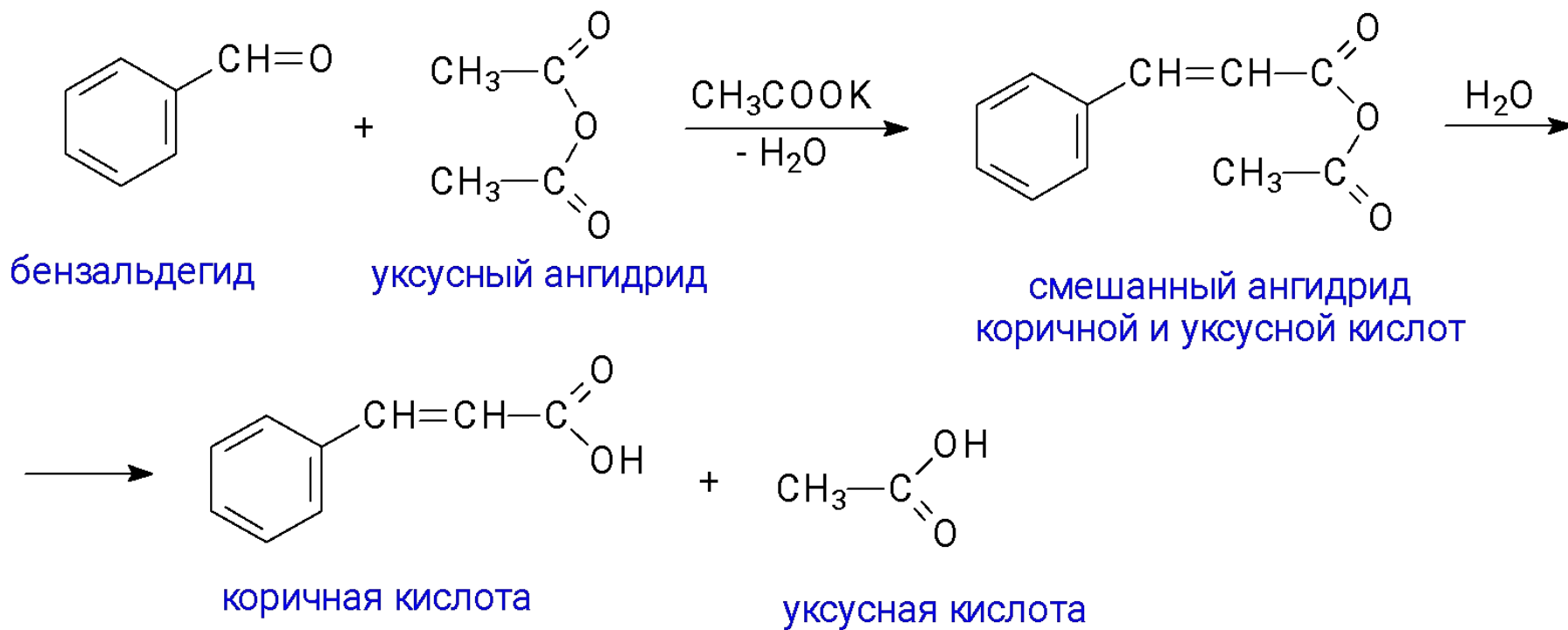
Механизм:



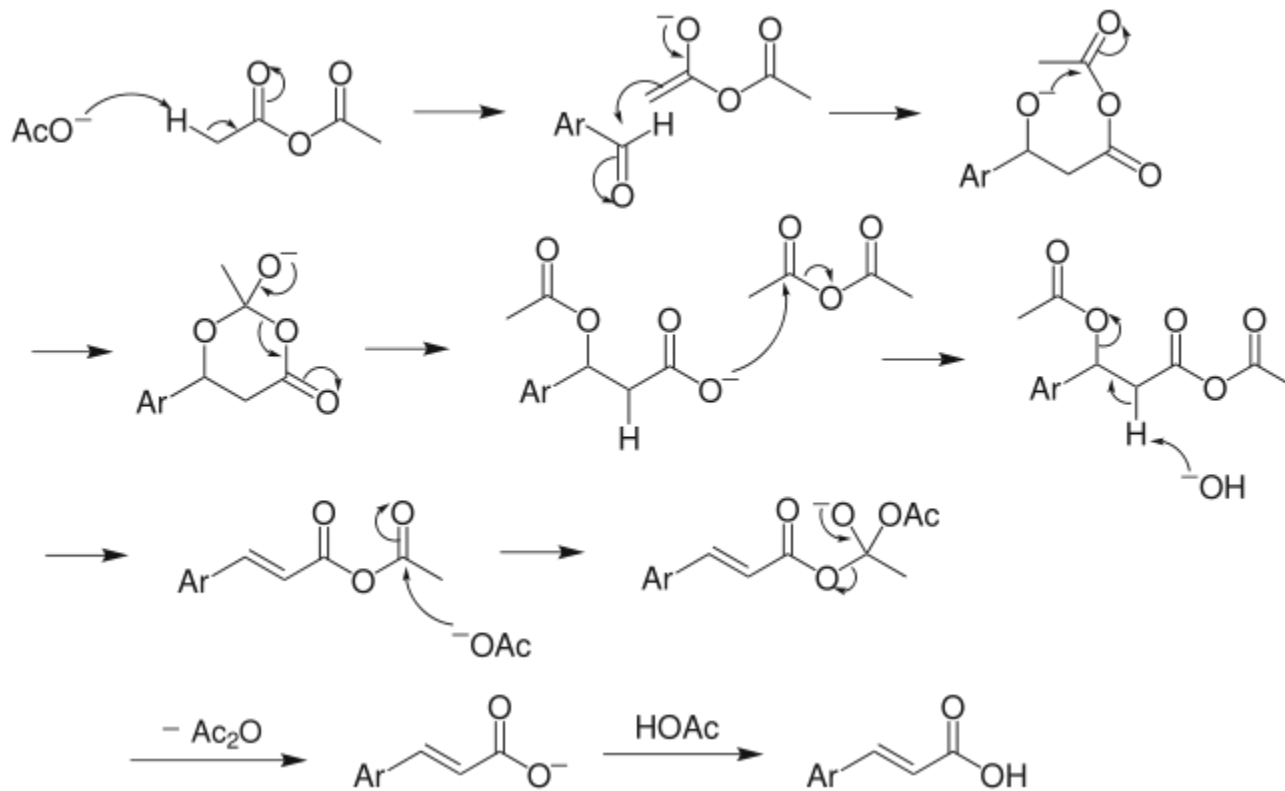
## • Перекрестная реакция Канниццаро



## • 2. Реакция Перкина

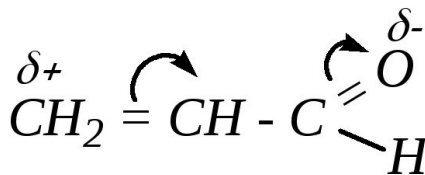


## • Механизм реакции

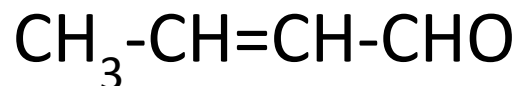


# α,β-Ненасыщенные альдегиды и кетоны

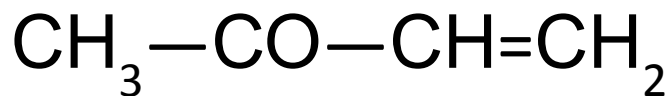
- Акролеин



- кротоновый альдегид

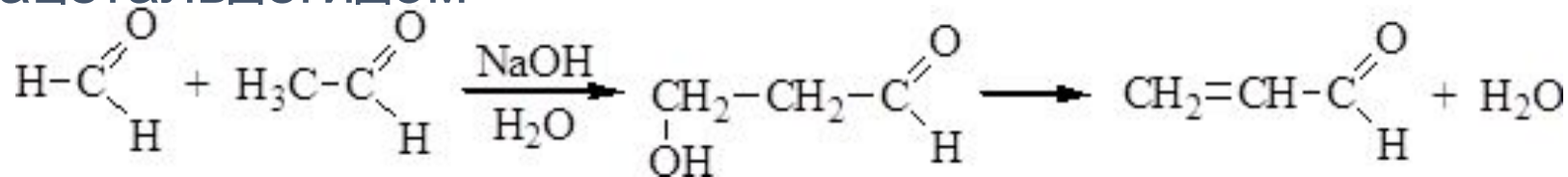


- Метилвинилкетон

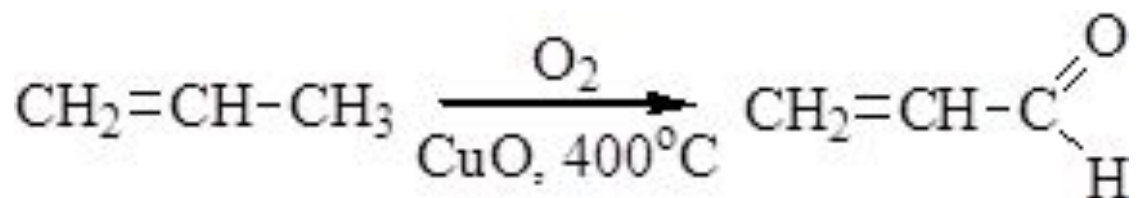


## Способы получения акролеина:

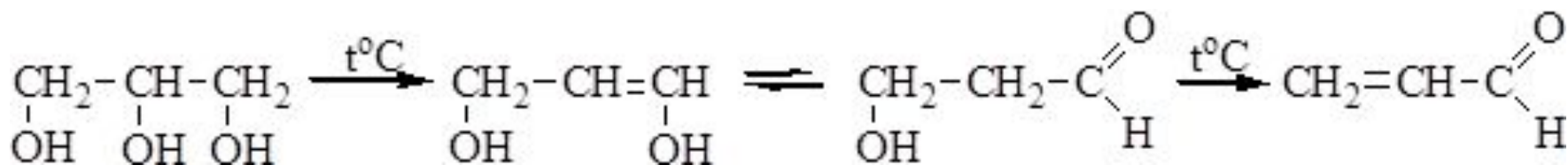
а) альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом



- прямое каталитическое окисление пропилена

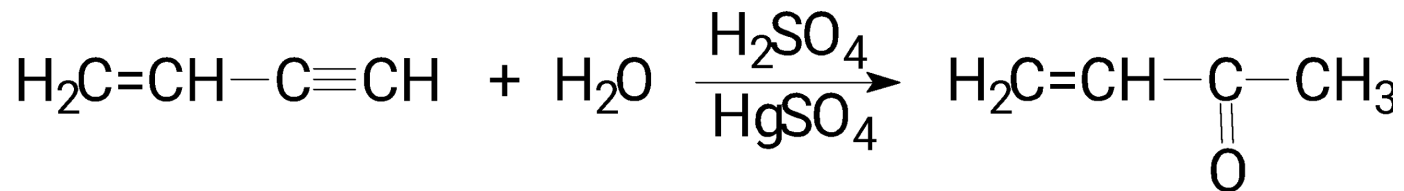


- дегидратация глицерина

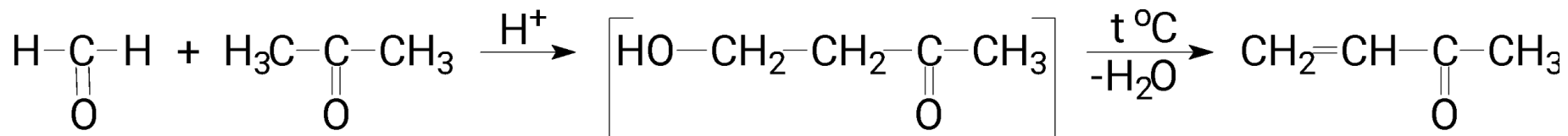


## Способы получения метилвинилкетона:

1) гидратацией винилацетилена:



2) конденсацией формальдегида с ацетоном

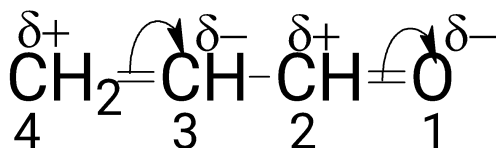


## Химические свойства

- Свойства алкенов (реакции  $Ad_E$  – 1,4-присоединение)

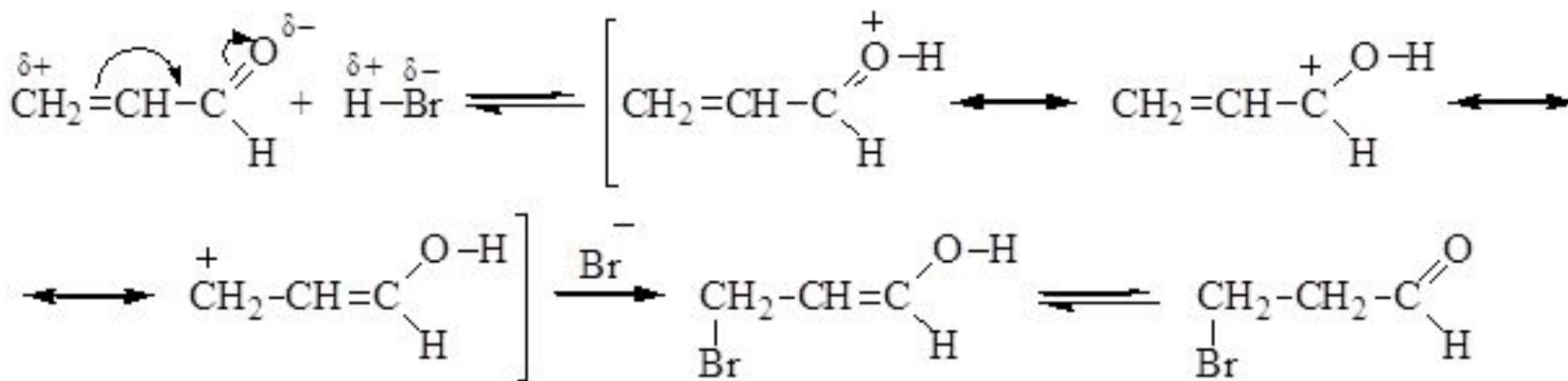
- Свойства альдегидов

(реакции  $Ad_N$  – 1,2- и 1,4-присоединение)

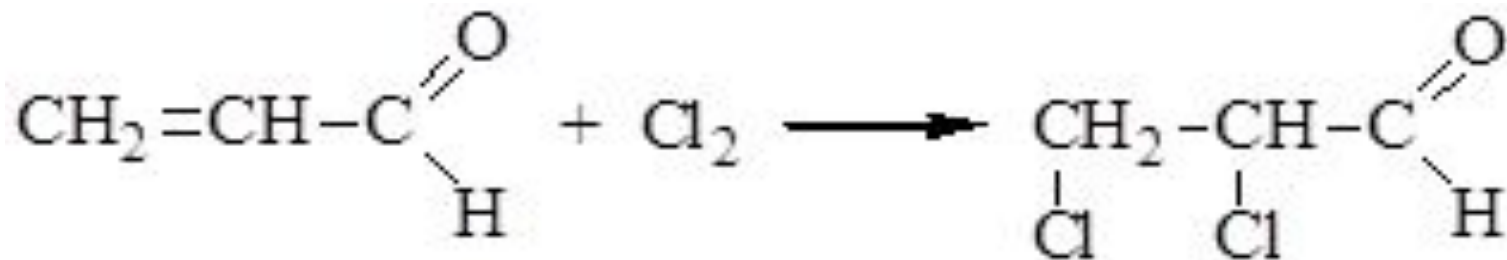




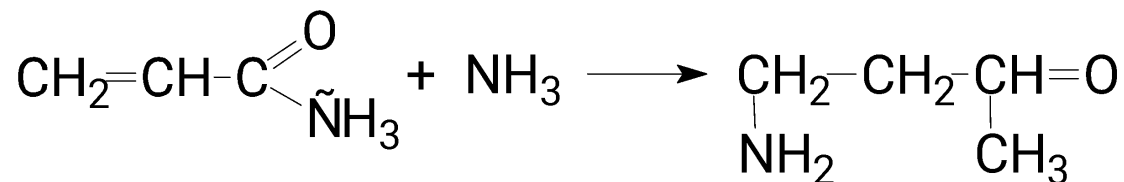
- а) взаимодействие с HBr (Ad<sub>E</sub>) -1,4-присоединение



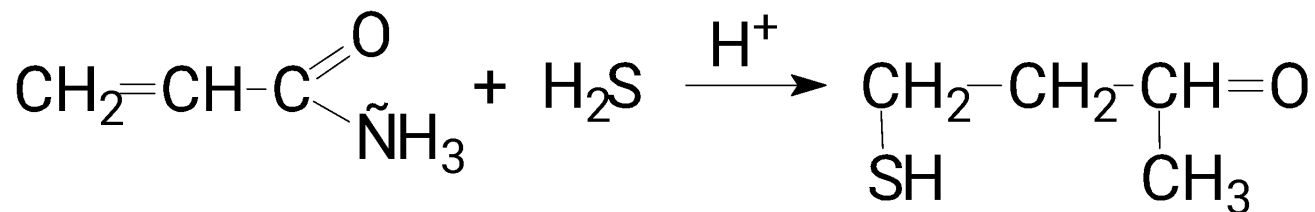
- б) взаимодействие с галогенами – аналогично алкенам ( $Ad_E$ )



• в) взаимодействие с аммиаком (Ad<sub>N</sub>) – 1,4-

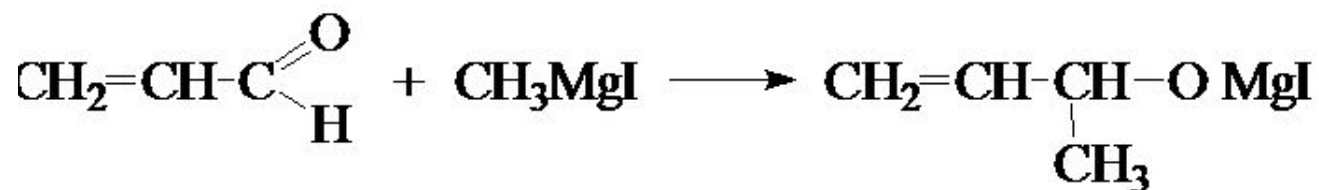


• г) взаимодействие с сероводородом (Ad<sub>N</sub>) – 1,4-

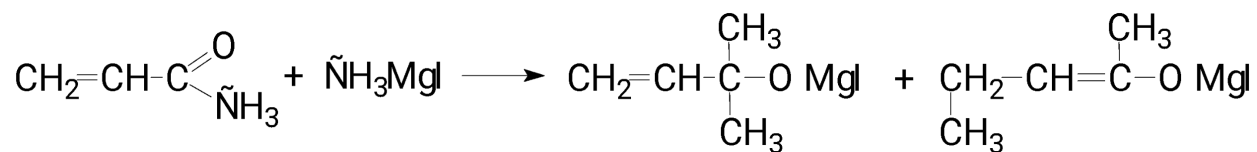


• д) взаимодействие с  $\text{CH}_3\text{MgI}$

Альдегиды – 1,2-присоединение:

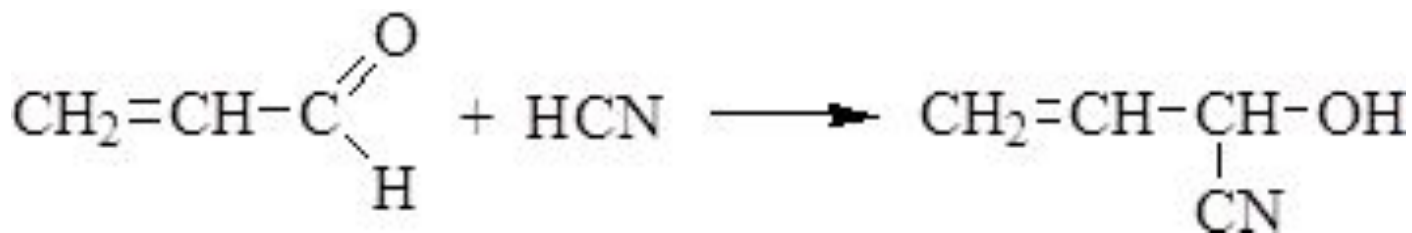


Кетоны – 1,2- и 1,4-присоединение:



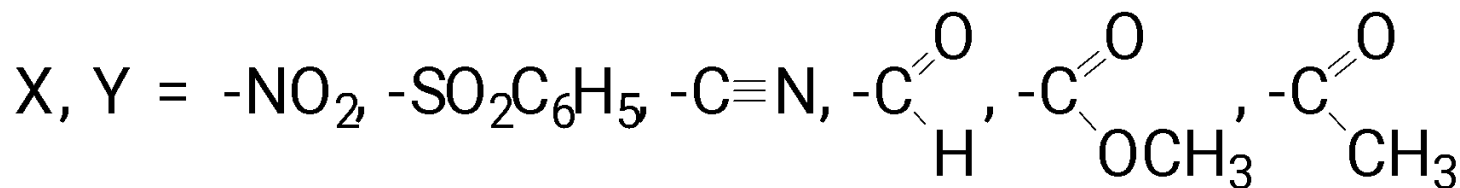
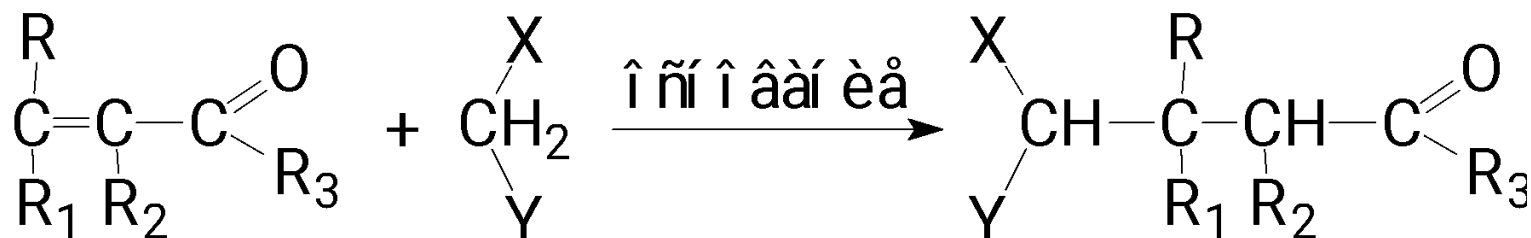
- е) взаимодействие с HCN (Ad<sub>N</sub>)

Альдегиды – 1,2-присоединение:

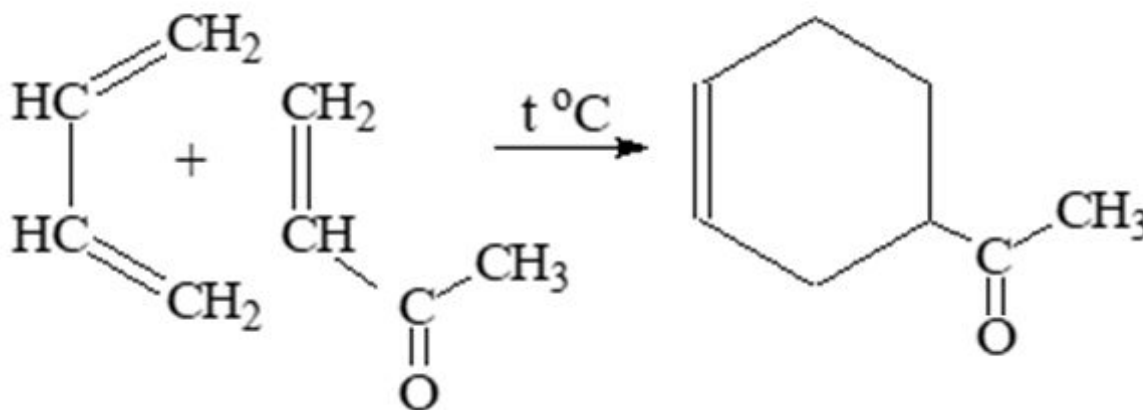
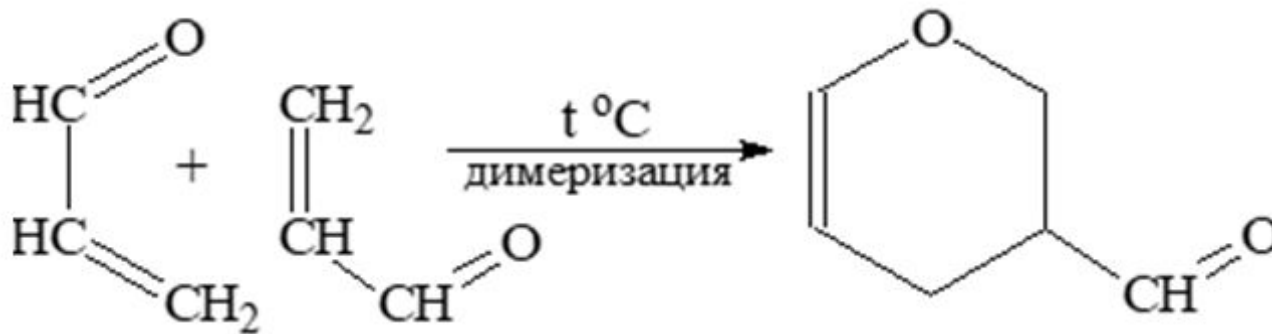


Кетоны – 1,4-присоединение

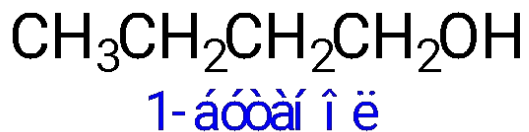
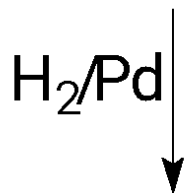
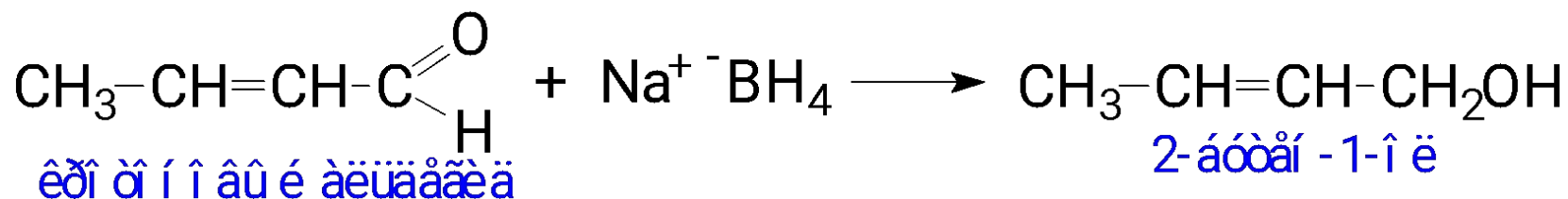
• ж) реакция Михаэля – с СН-кислотами:



- реакция Дильса-Альдера – как алкены



## • Реакции восстановления





# Список литературы

- Электронный конспект лекции на сайте учебного портала МИРЭА <https://online-edu.mirea.ru/course/view.php?id=1628>
- Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 6-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, [б. г.]. — Часть 3 — 2017. — 547 с. — ISBN 978-5-00101-508-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94166> (дата обращения: 07.04.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

**Спасибо за  
внимание!**