

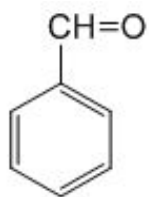
Органическая химия

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда
Валерьевна

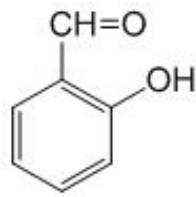
e-mail: nadejda_73@mail.ru

Тема лекции: Ароматические и ненасыщенные альдегиды и кетоны

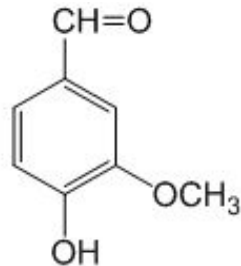
Ароматические альдегиды – соединения, в молекулах которых альдегидная группа связана непосредственно с бензольным ядром или с атомом углерода в боковой цепи.



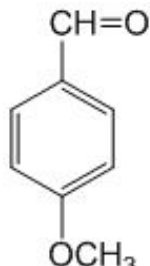
бензальдегид



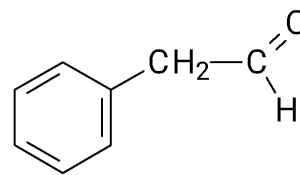
салициловый
альдегид



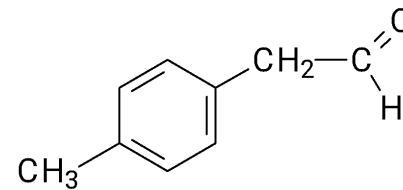
ванилин



анисовый
альдегид



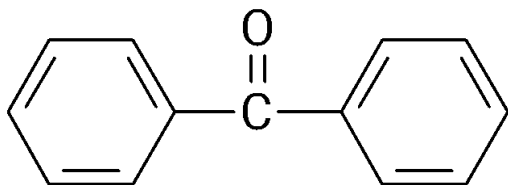
фенилуксусный
альдегид



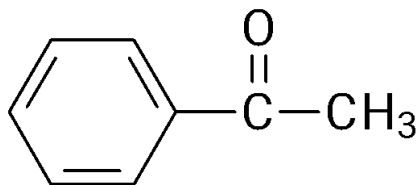
p-толилуксусный
альдегид

Ароматические кетоны

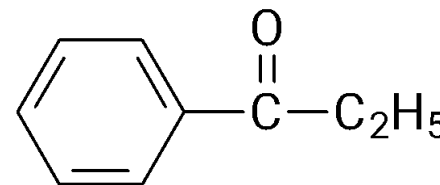
- Чисто ароматические
- Жирно-ароматические



дифенилкетон
(бензофенон)



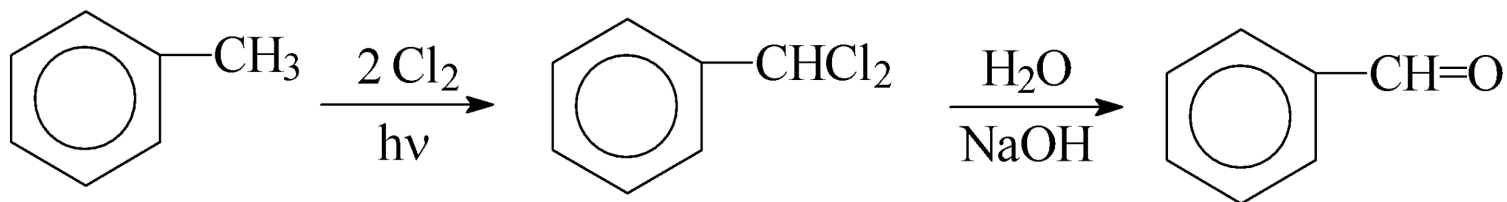
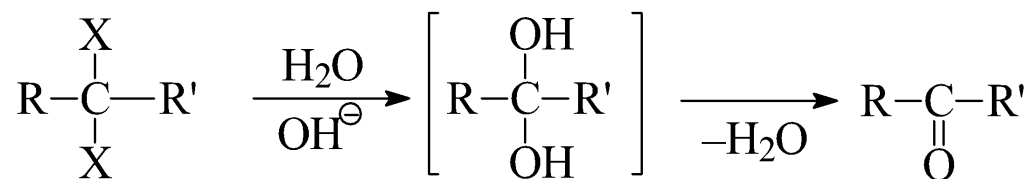
метилфенилкетон
(ацетофенон,
ацетилбензол)



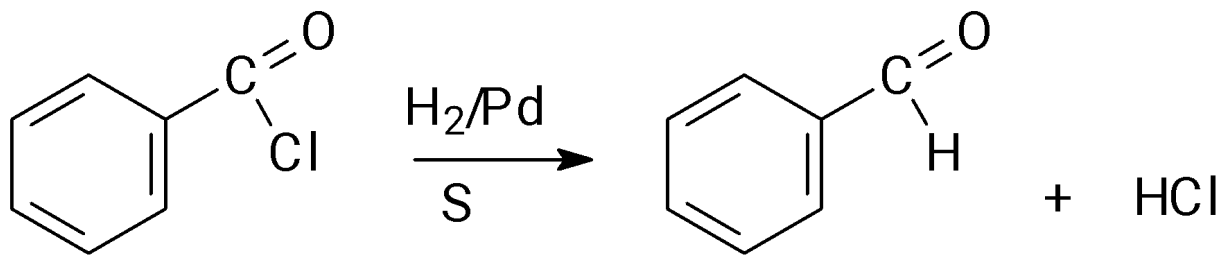
этилфенилкетон
(пропиофенон,
пропионилбензол)

Способы получения

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



- 2. Восстановление ацилгалогенидов до альдегидов

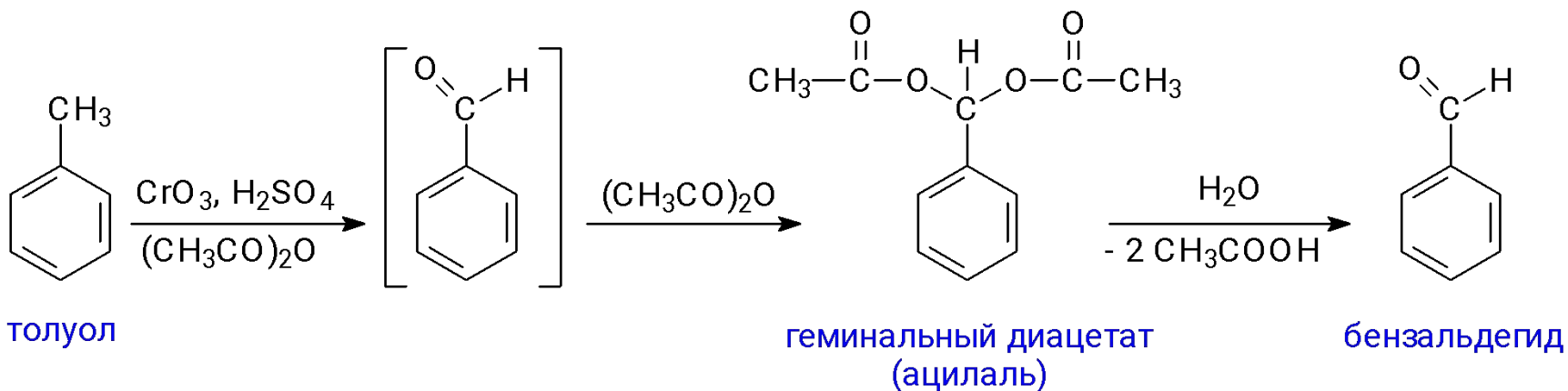


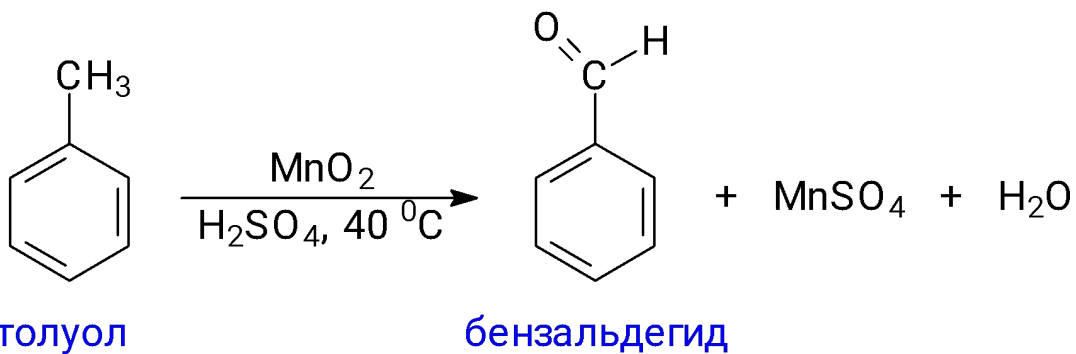
бензоилхлорид

бензальдегид

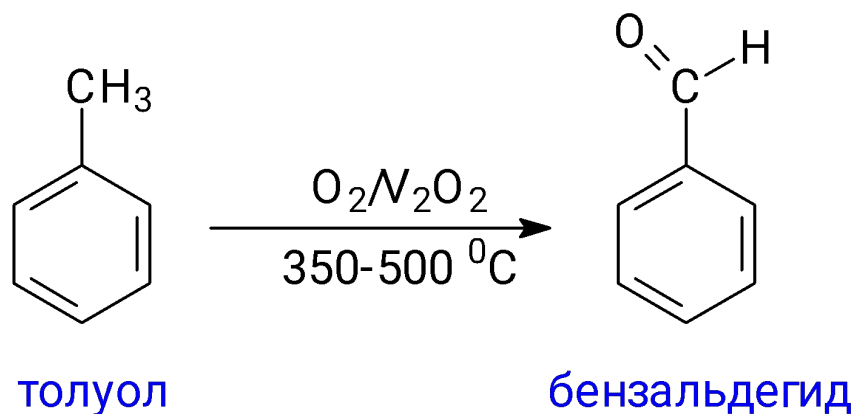
Специфические способы получения

- Синтез ароматических альдегидов
- 1. Окисление метиларенов (Ar-CH_3)



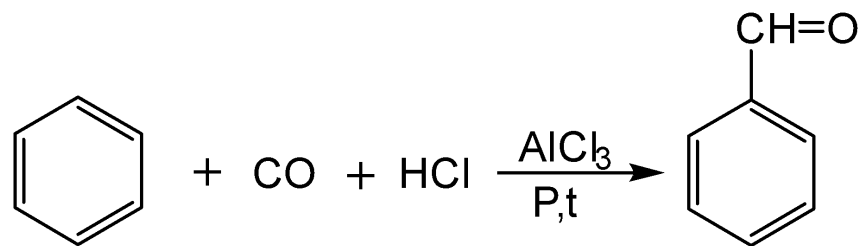


- Каталитическое окисление ароматических углеводородов кислородом воздуха в газовой фазе

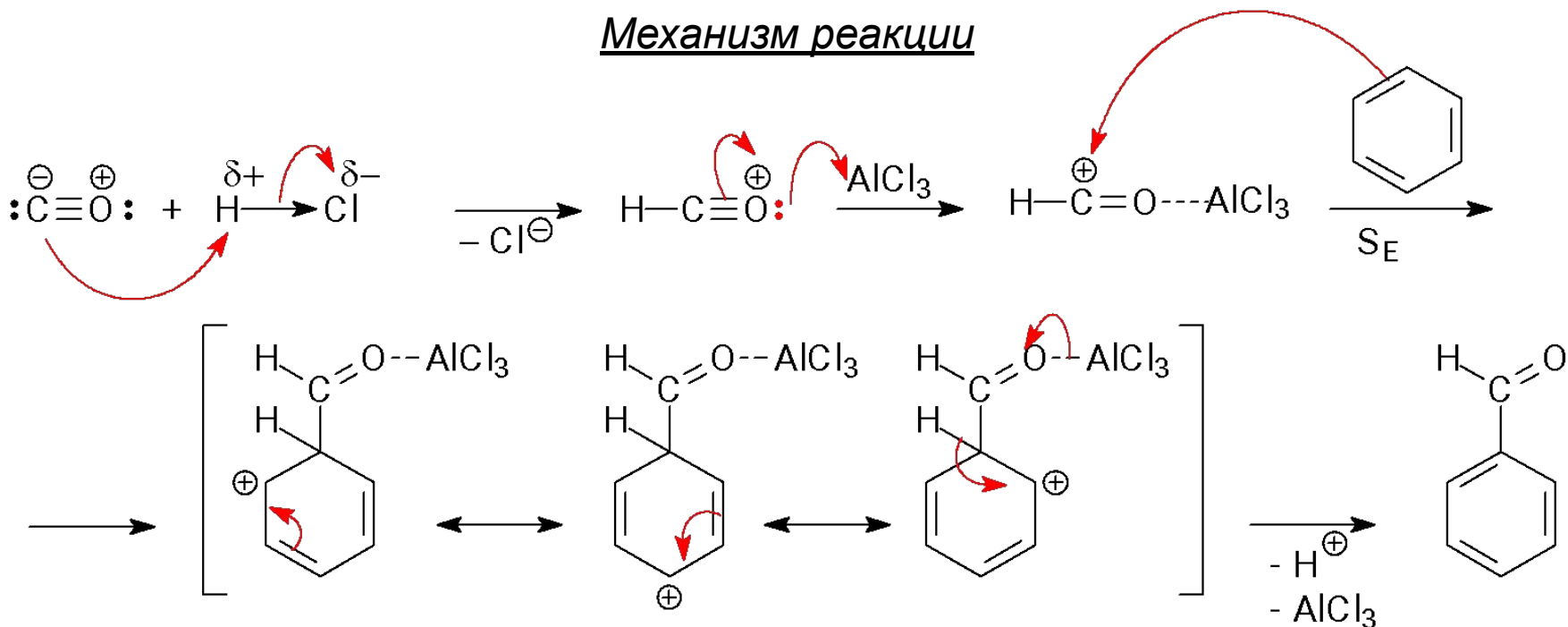


2. Формилирование аренов

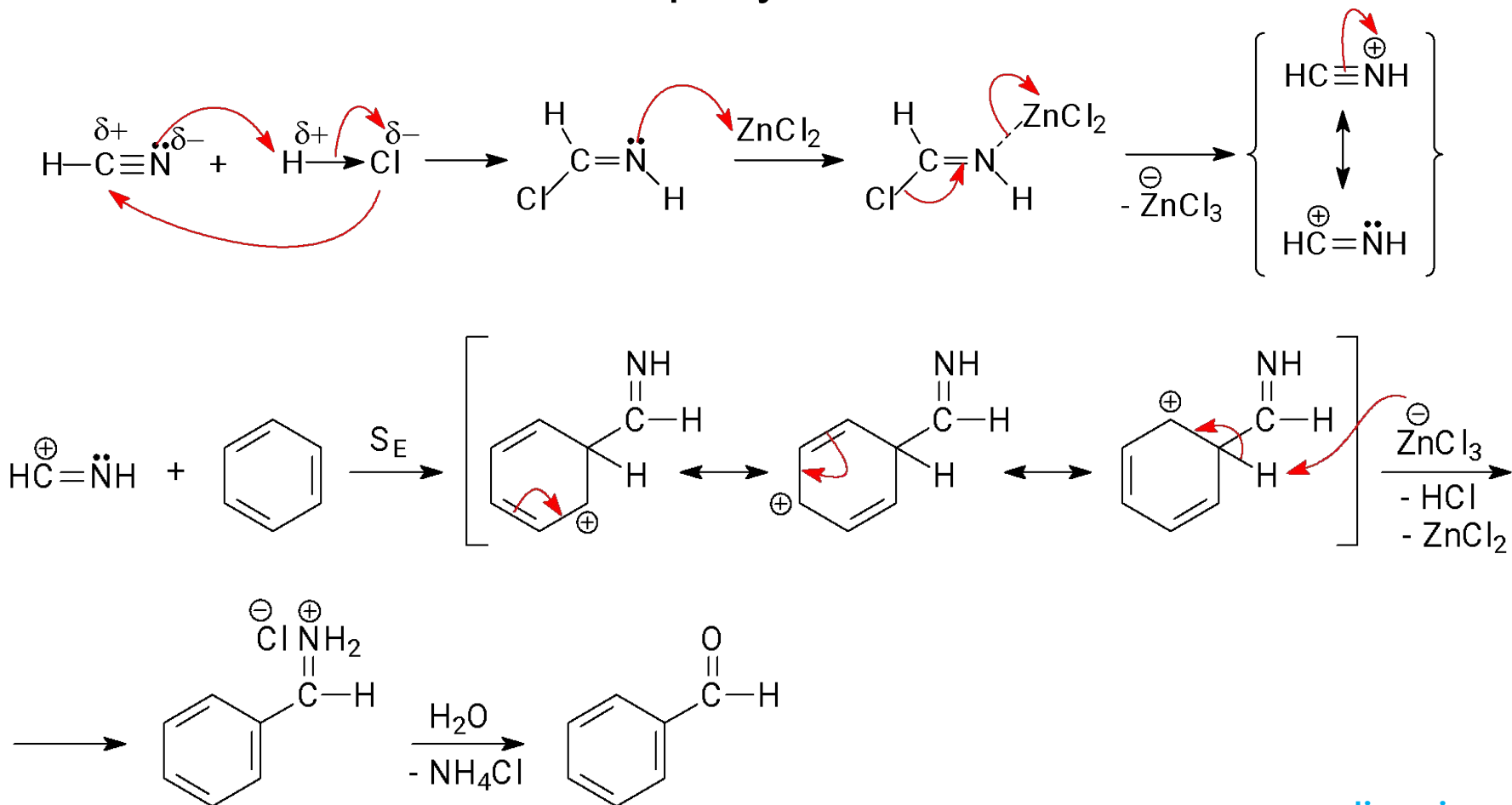
- Реакция Гаттермана-Коха



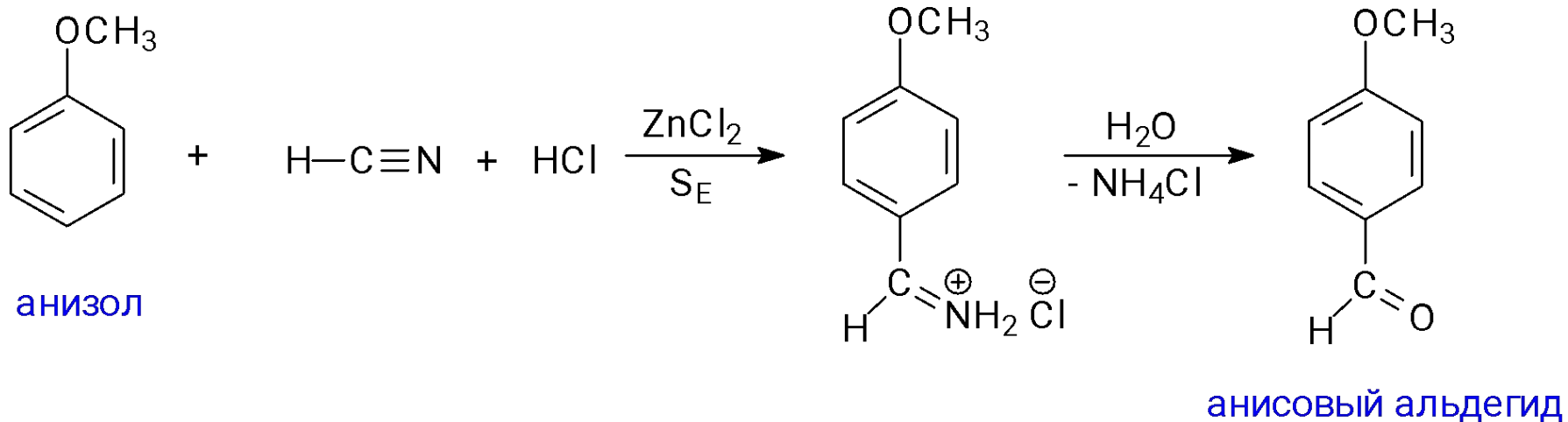
Механизм реакции



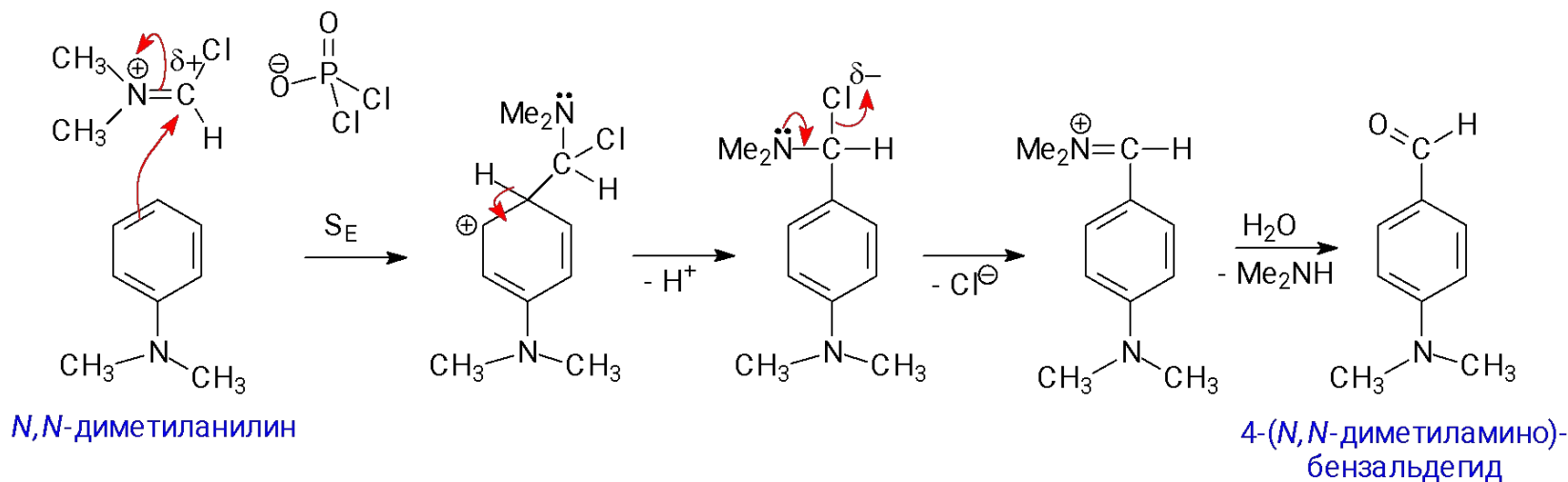
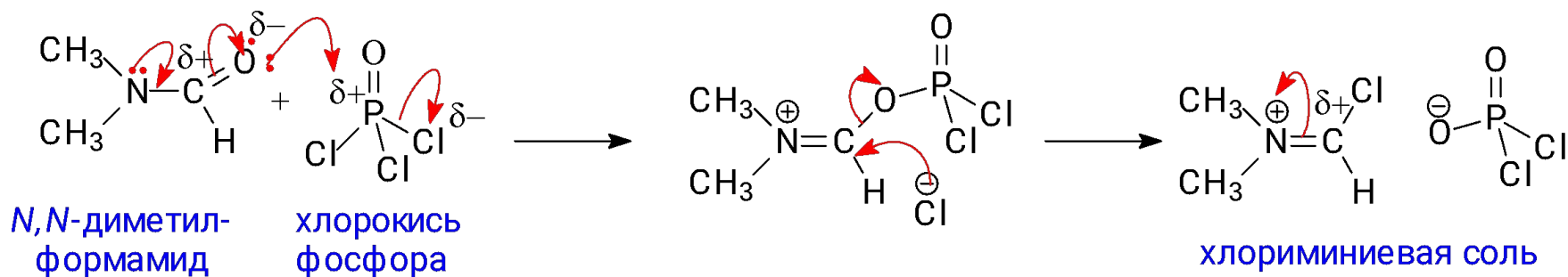
• Реакция Гаттермана - формилирование аренов действием HCN и HCl в присутствии кислот Льюиса



• Реакция Гаттермана

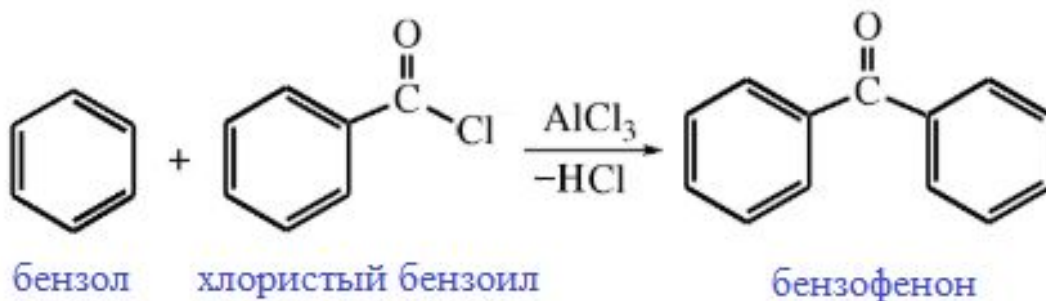
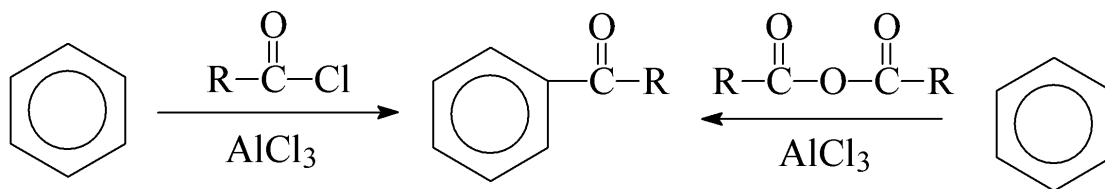


• Формилирование по Вильсмейеру - формилирование при действии на арены хлориминиевой соли - реагента Вильсмейера

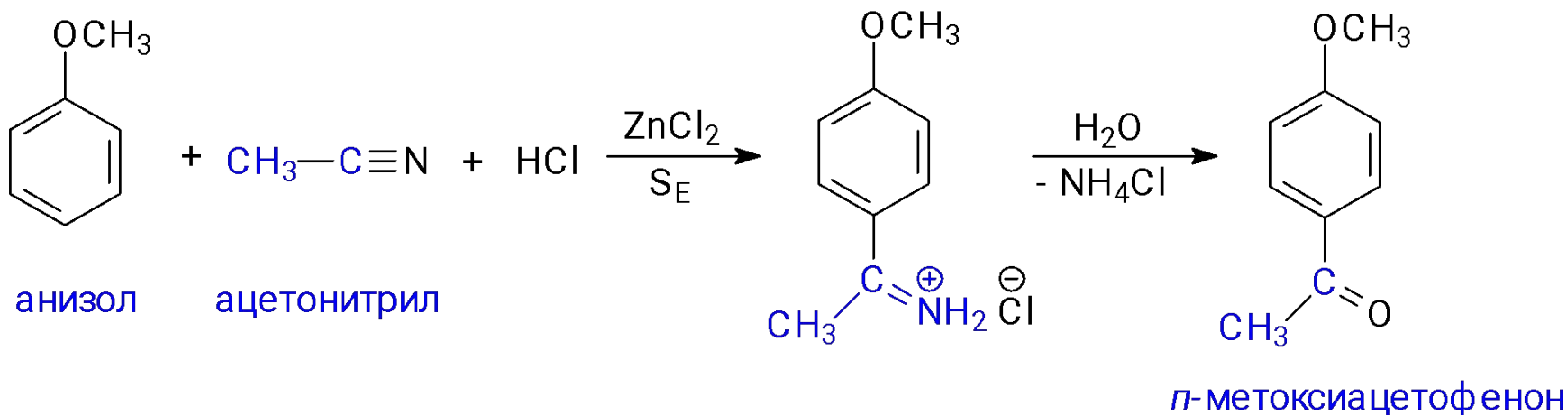


Синтез ароматических кетонов

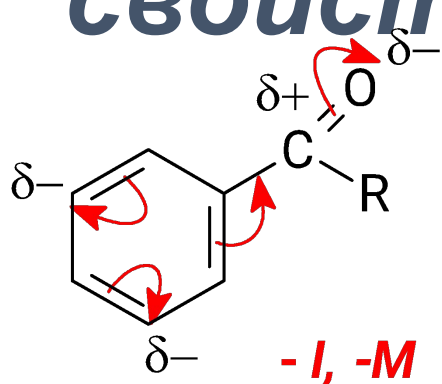
- Ацилирование аренов по реакции Фриделя-Крафтса



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

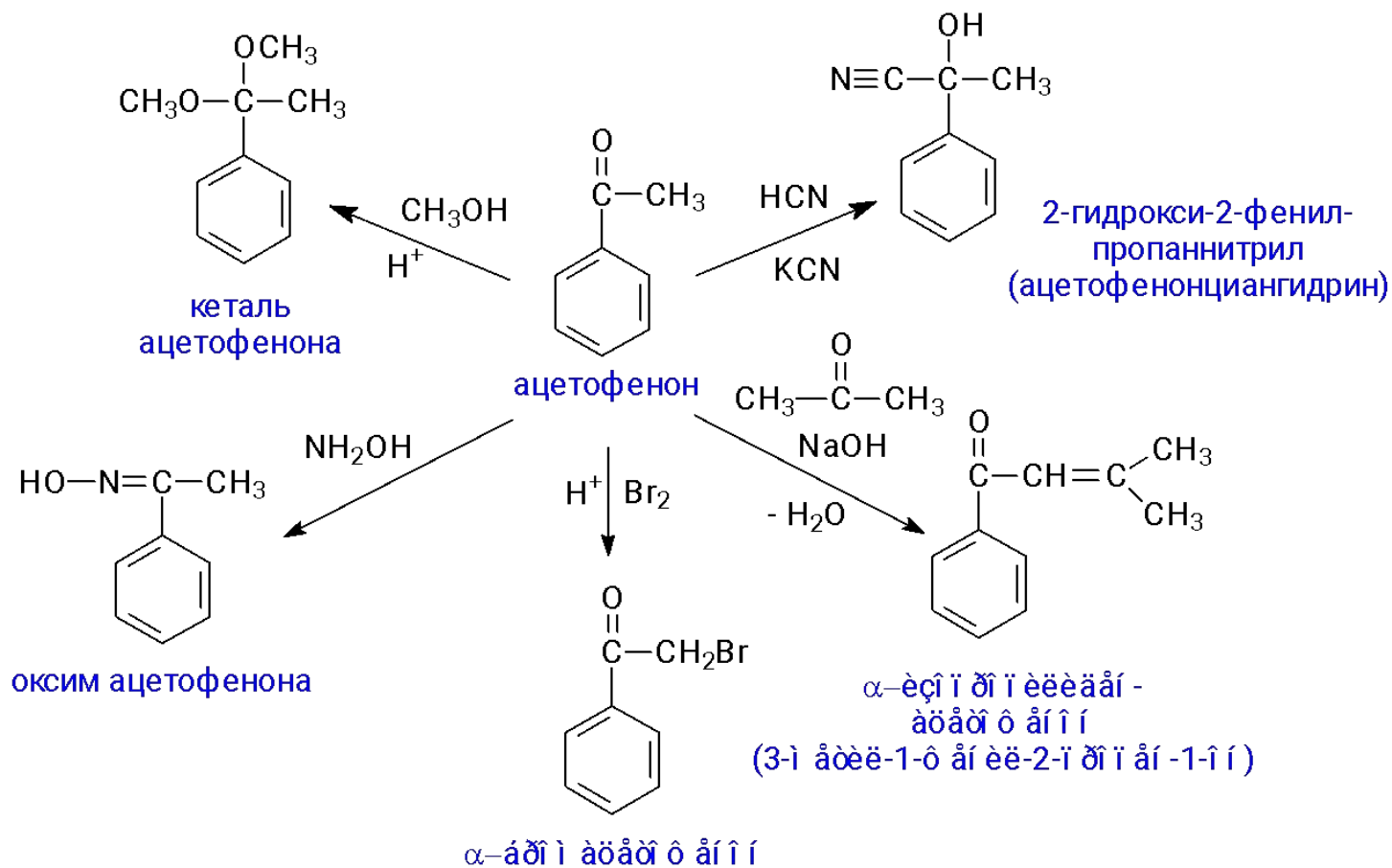


Строение и химические свойства

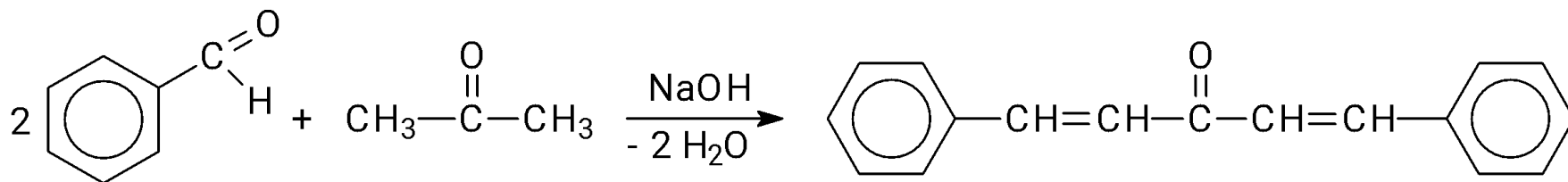


- Уменьшается электрофильность карбонильного атома углерода из-за наличия π - π -сопряжения ($-I$ и $-M$ -эффекты $C=O$ группы);
- Скорость реакций с нуклеофильными реагентами ниже, чем для алифатических альдегидов и кетонов;
- Электрофильные реагенты атакуют бензольное ядро в *мета*-положения, но скорость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

• Общие свойства, аналогичные алифатическим альдегидам и кетонам



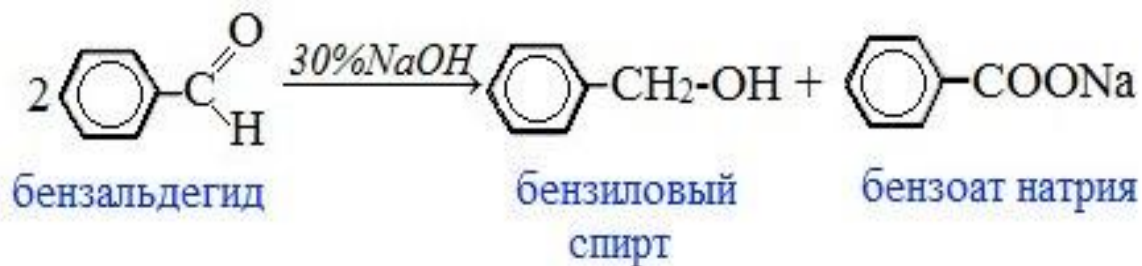
- **реакция Кляйзена–Шмидта** - конденсация ароматических альдегидов с алифатическими карбонильными соединениями



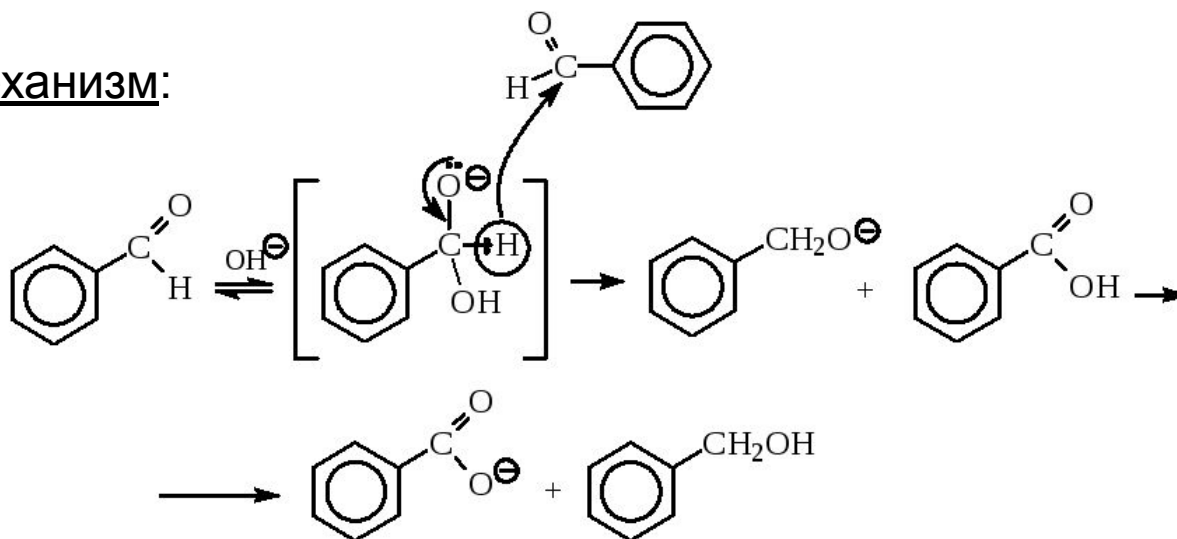
1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он

Специфические реакции ароматических альдегидов и кетонов

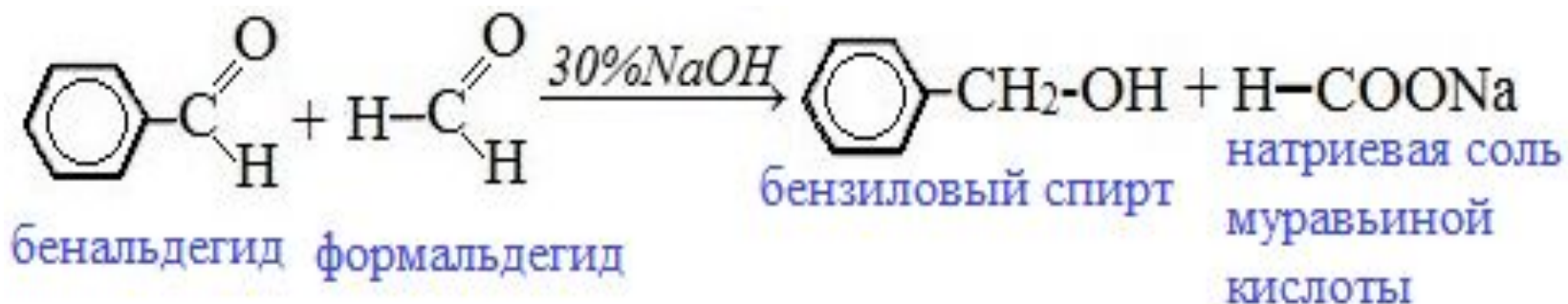
• Реакция Канниццаро



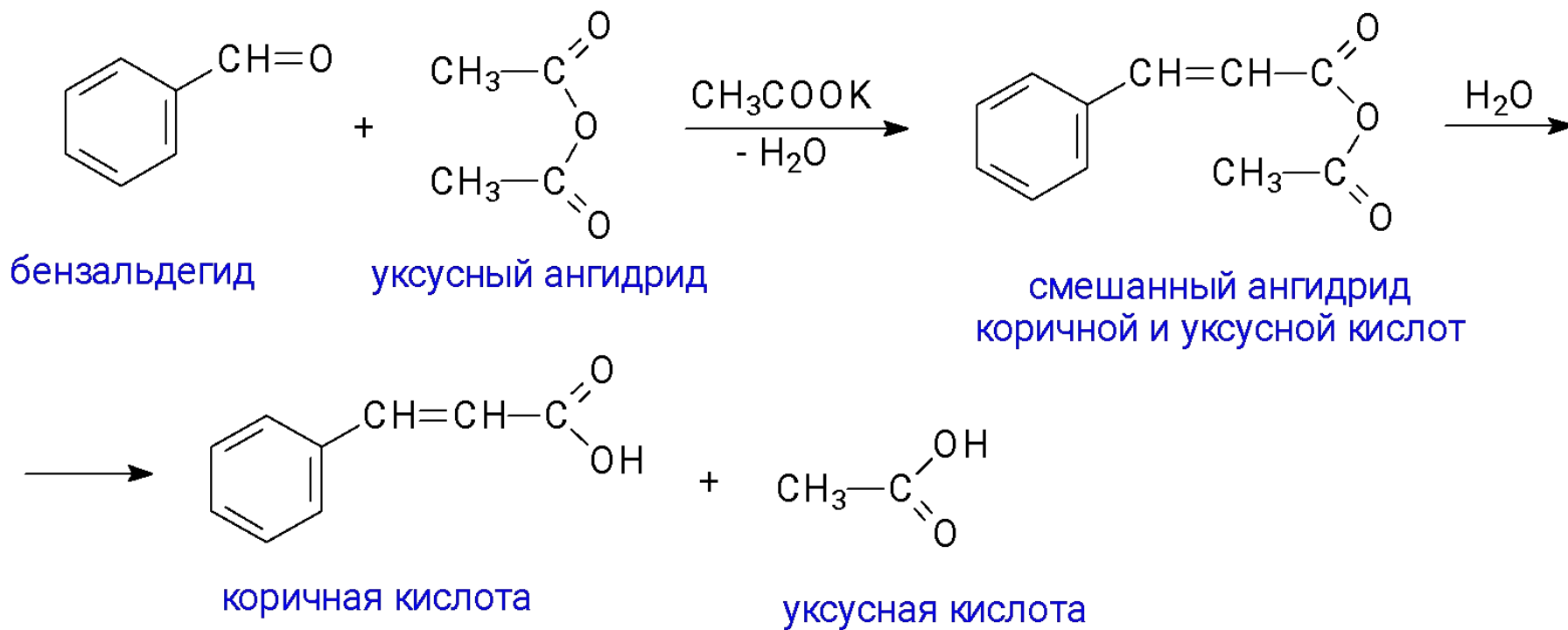
Механизм:



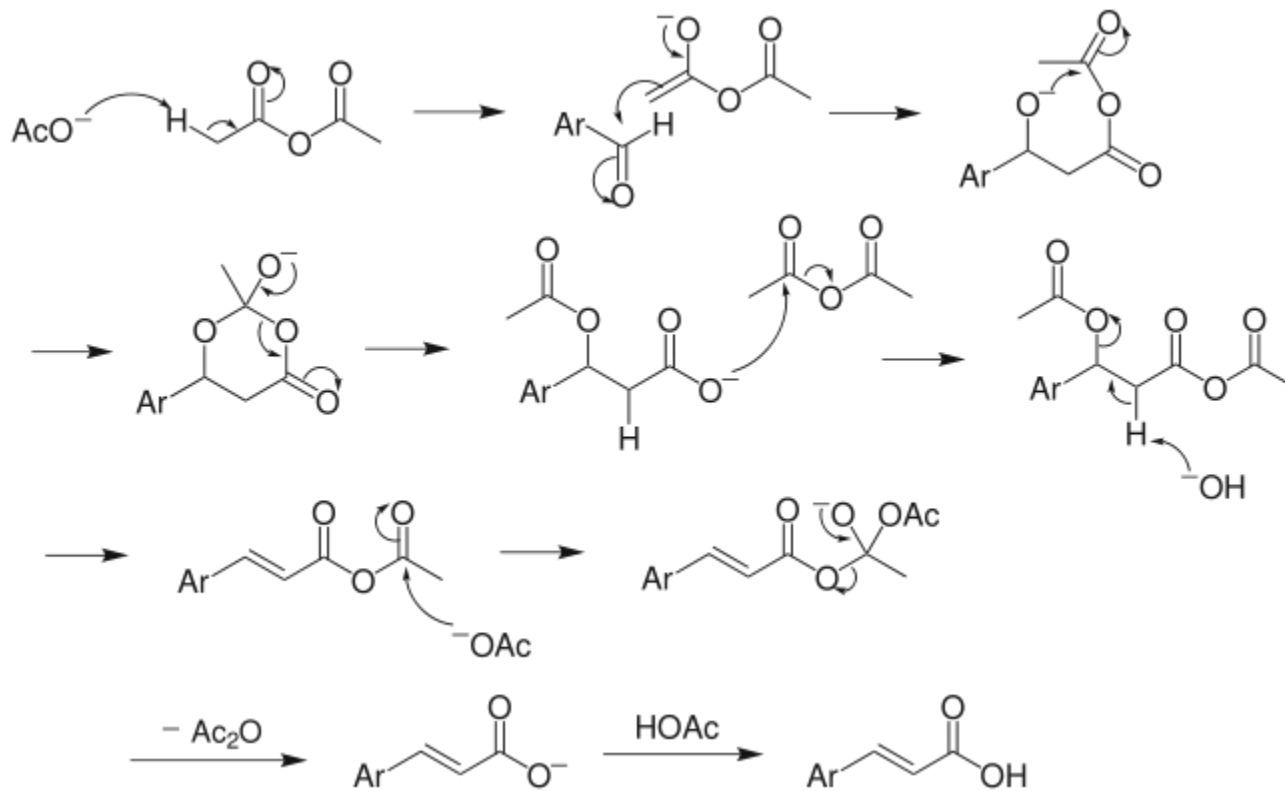
• Перекрестная реакция Канниццаро



• 2. Реакция Перкина

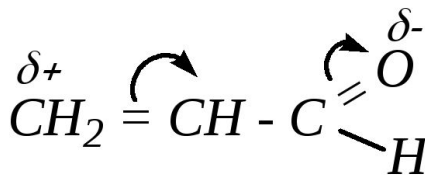


• Механизм реакции

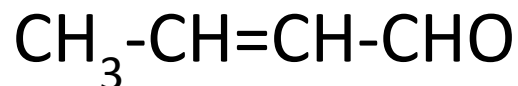


α,β-Ненасыщенные альдегиды и кетоны

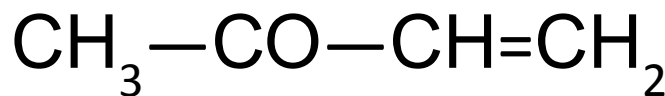
- Акролеин



- кротоновый альдегид

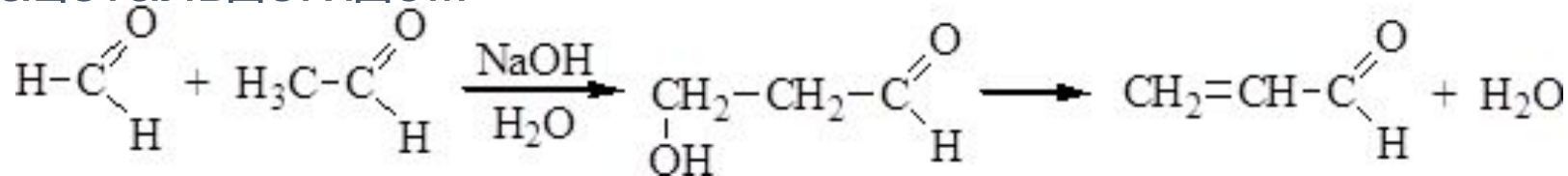


- Метилвинилкетон

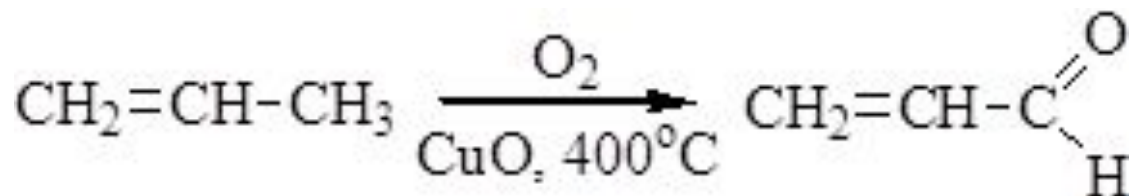


Способы получения акролеина:

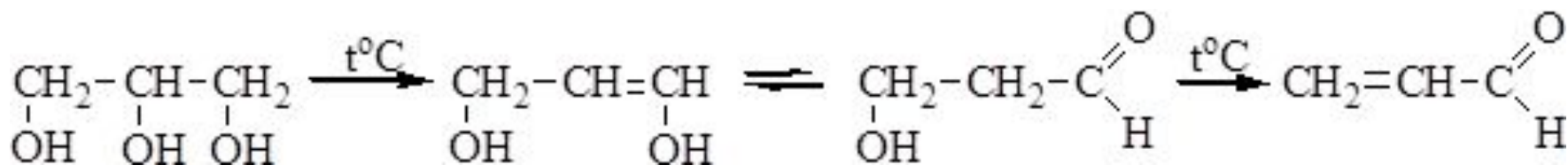
а) альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом



- прямое каталитическое окисление пропилена

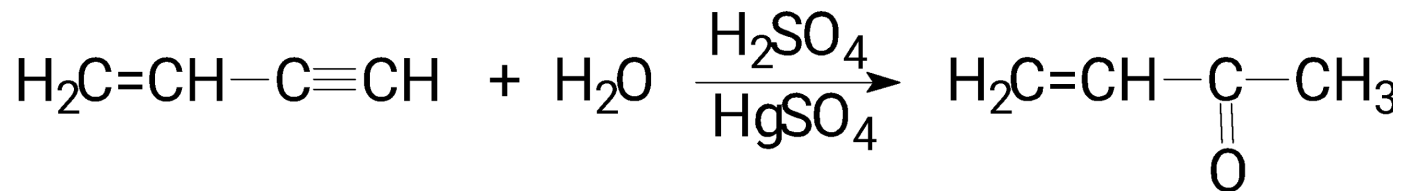


- дегидратация глицерина

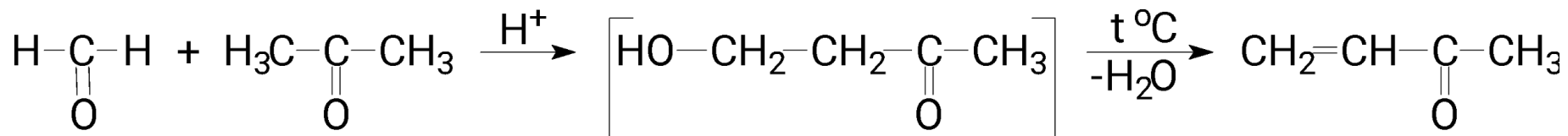


Способы получения метилвинилкетона:

1) гидратацией винилацетилена:



2) конденсацией формальдегида с ацетоном

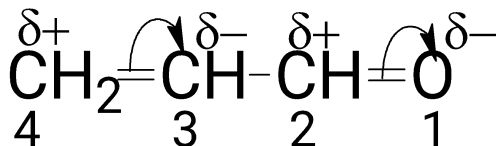


Химические свойства

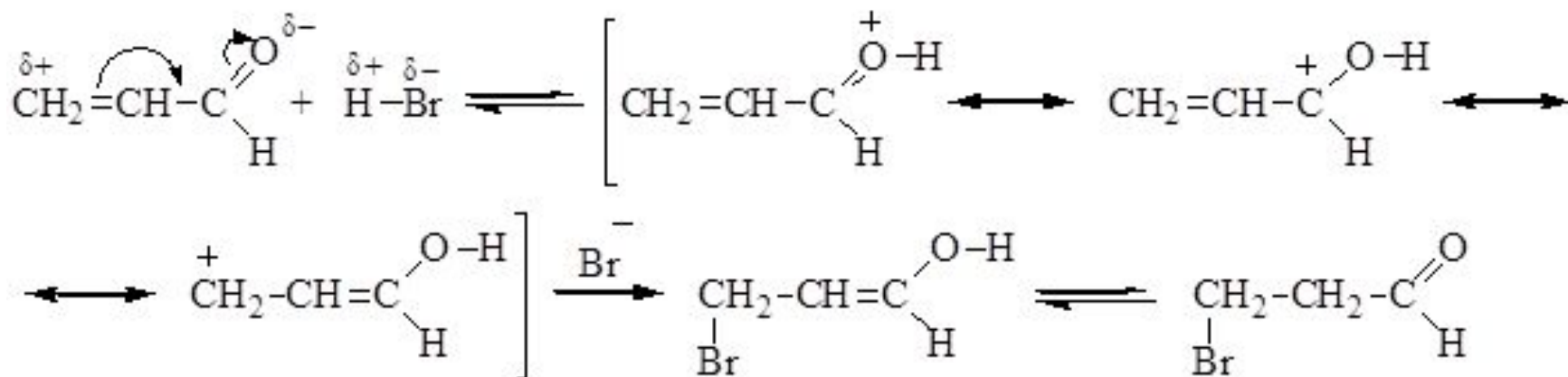
- Свойства алкенов (реакции Ad_E – 1,4-присоединение)

- Свойства альдегидов

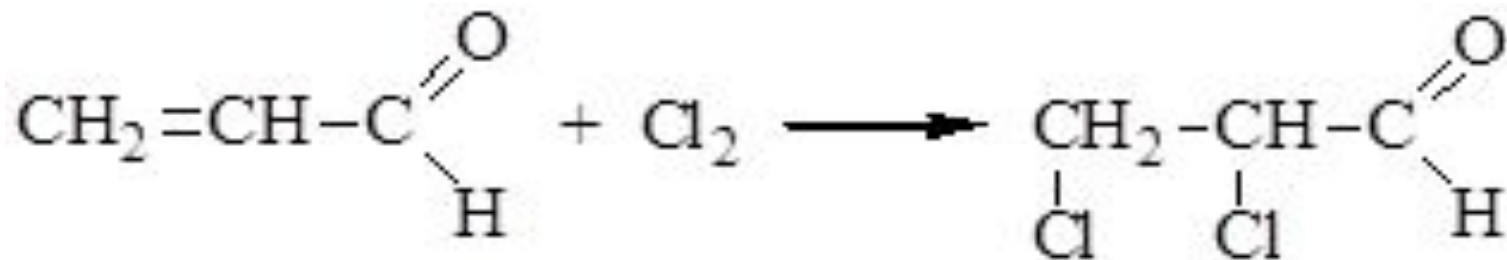
(реакции Ad_N – 1,2- и 1,4-присоединение)



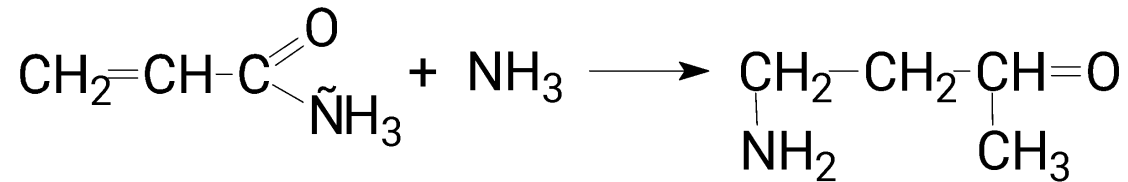
- а) взаимодействие с HBr (Ad_E) -1,4-присоединение



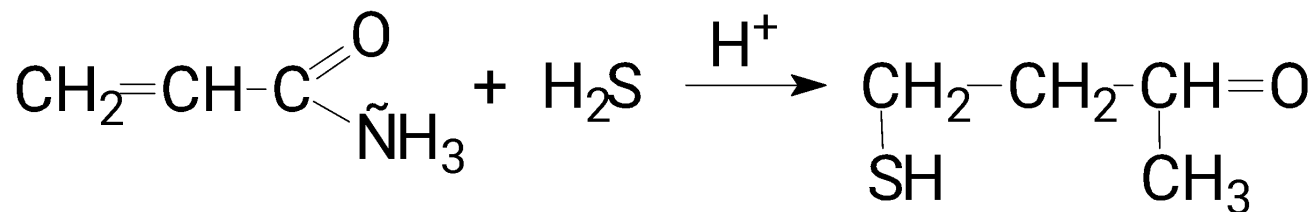
- б) взаимодействие с галогенами – аналогично алкенам (Ad_E)



• в) взаимодействие с аммиаком (Ad_N) – 1,4-

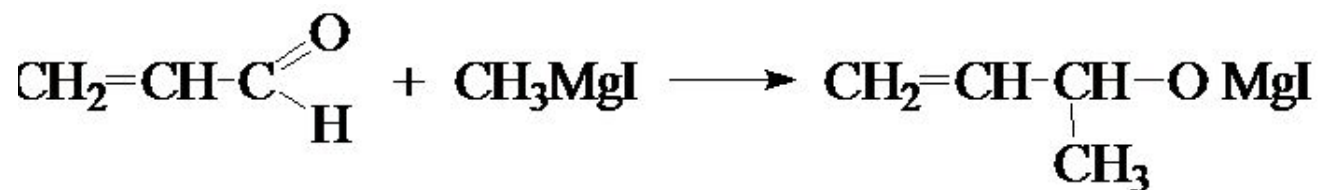


• г) взаимодействие с сероводородом (Ad_N) – 1,4-

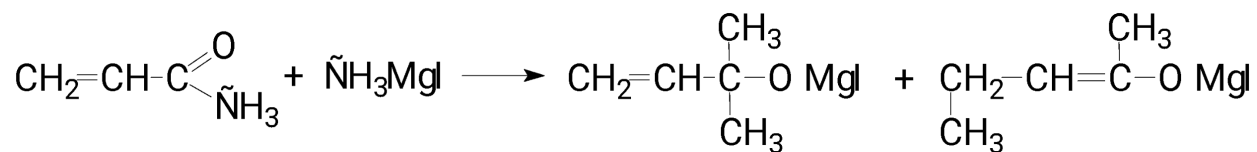


• д) взаимодействие с CH_3MgI

Альдегиды – 1,2-присоединение:

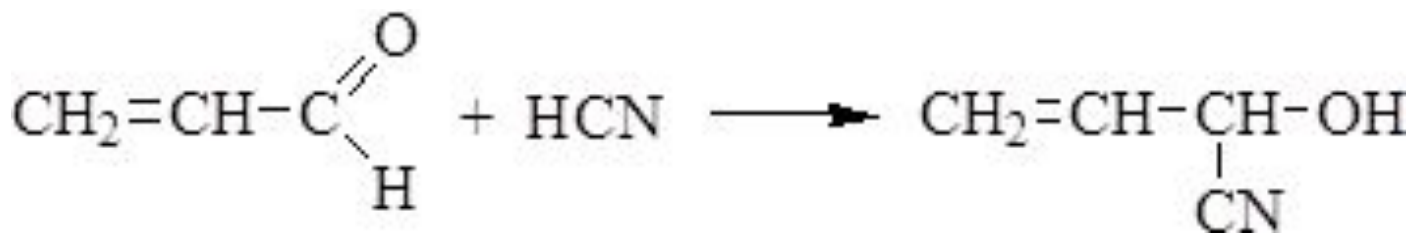


Кетоны – 1,2- и 1,4-присоединение:



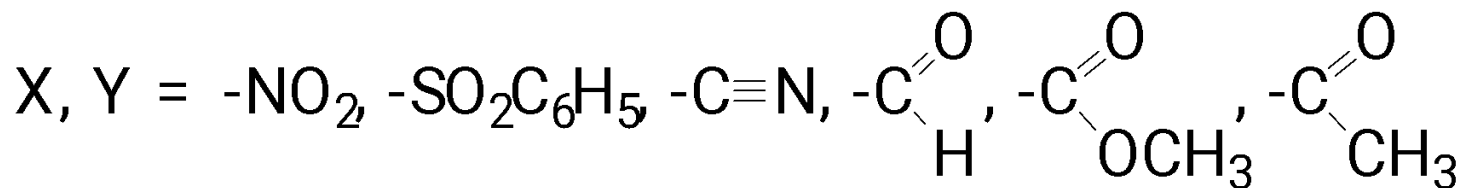
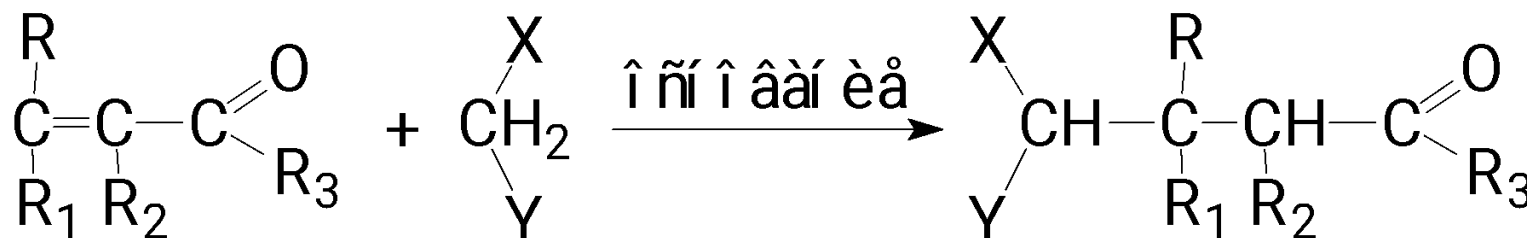
- е) взаимодействие с HCN (Ad_N)

Альдегиды – 1,2-присоединение:

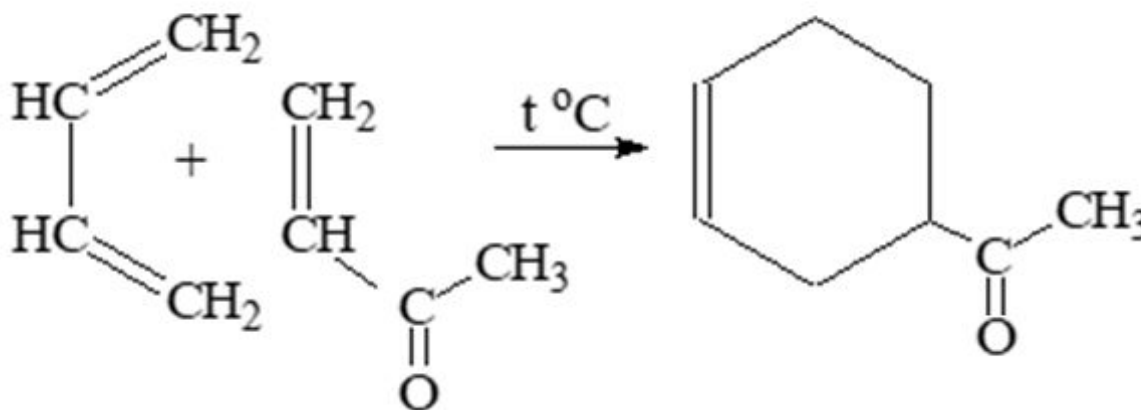
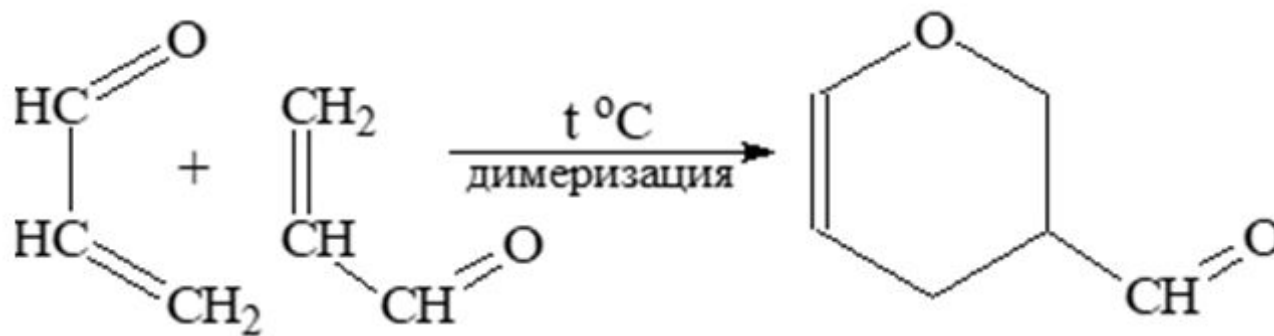


Кетоны – 1,4-присоединение

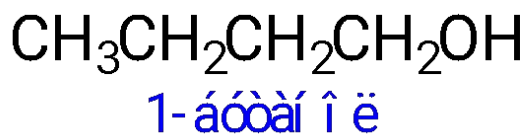
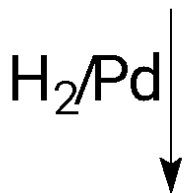
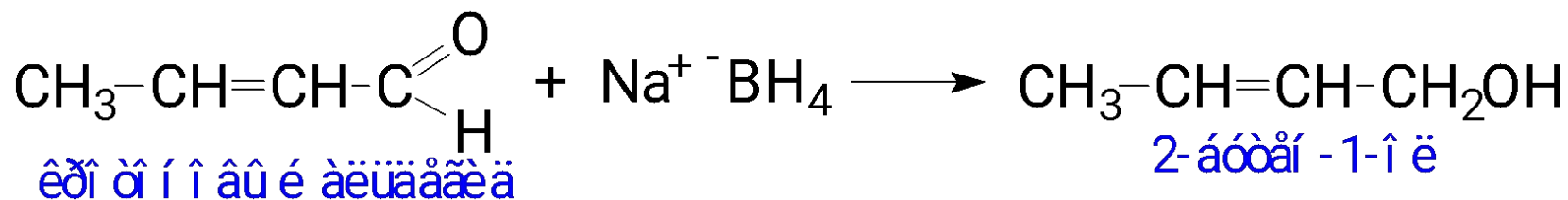
• ж) реакция Михаэля – с СН-кислотами:



- 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!**