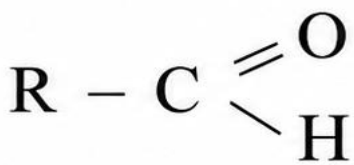
АЛЬДЕГИДТЕР МЕН КЕТОНДАР. ҚҰРЫЛЫСЫ. СИНТЕЗДЕУ ЖОЛДАРЫ. ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ. АЛЬДОЛЬДЫ-КРОТОНДЫ КОНДЕНСАЦИЯ



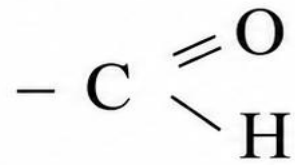
Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

9-дәріс

Молекула құрамында карбонил >C=O тобы бар көмірсутек туындылары ***альдегидтер*** және ***кетондар***

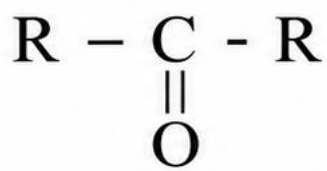


Альдегидтер:

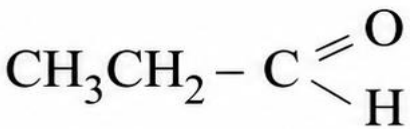


- *альдегид* тобы

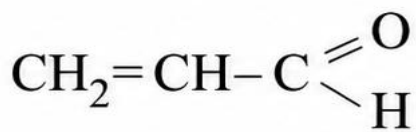
Кетондар:



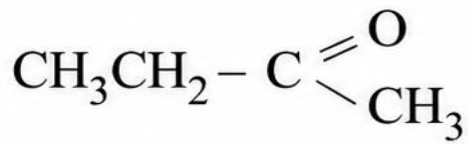
кето топ - C(=O) -



пропаналь



пропеналь

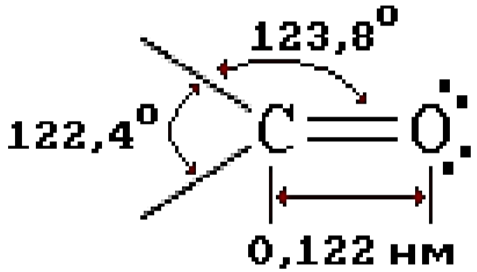


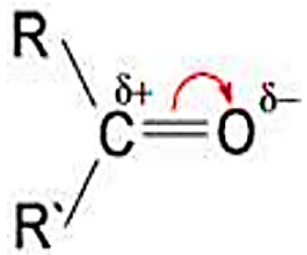
бутанон

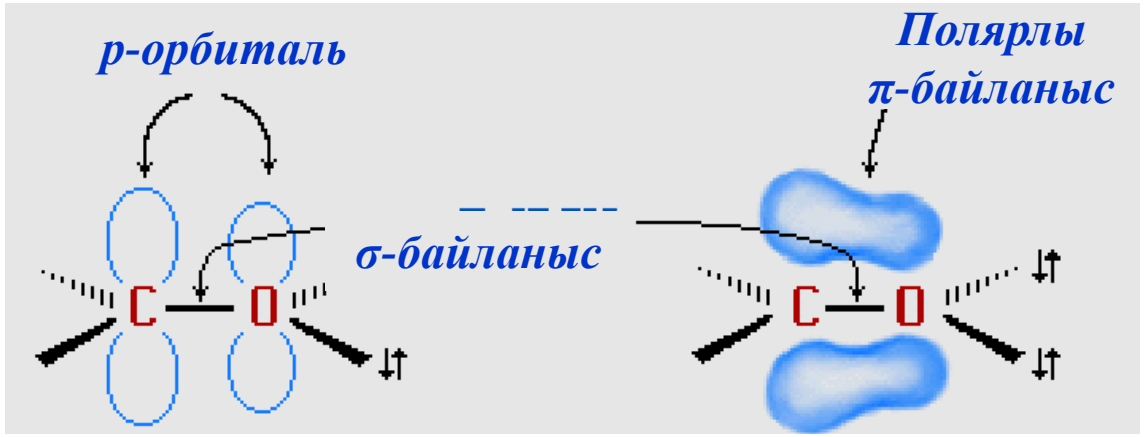


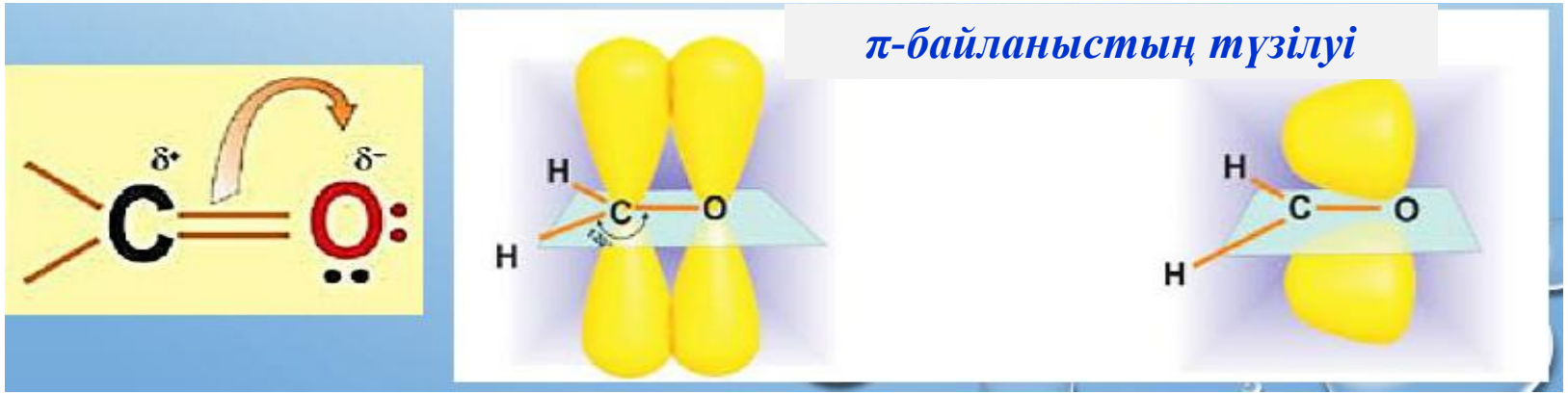
бутен-2-он

$C_nH_{2n}O$ немесе альдегид – $C_nH_{2n+1}CHO$, кетон – C_nH_{2n+1}- CO- $C_nH_{2n+2}O$.


123,8°
122,4°
C
O
0,122 нм


R
δ+
C
O
δ–
R'

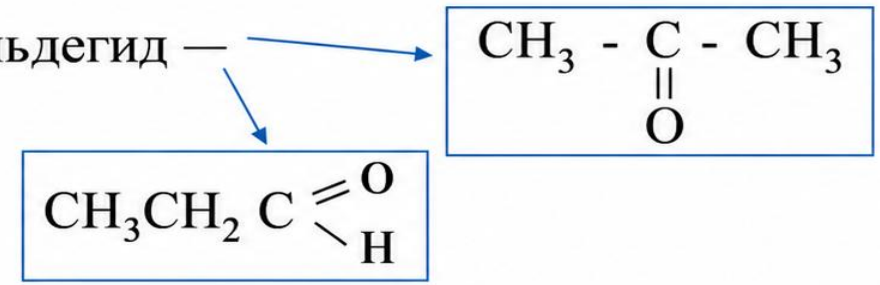

p-орбиталь
Полярлы
π-байланыс
σ-байланыс
C
O
C
O

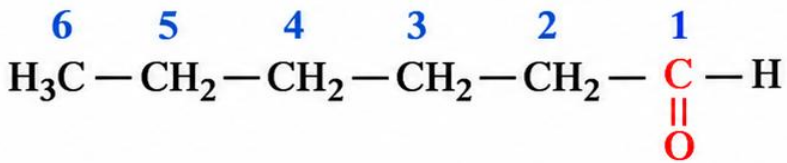

δ+
δ–
C
O
π-байланыстың түзілуі
H
C
O
H
H
C
O
H

ИЗОМЕРИЯ. НОМЕНКЛАТУРА

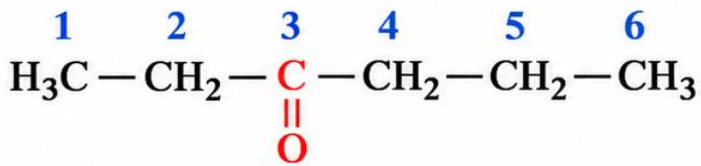
Альдегидтер изомериясы радикал тізбегінің құрылысына байланысты.
Мысалы, C_4H_9CHO альдегид — 4 изомер.

C_3H_6O формуласына альдегид —





гексан**аль**

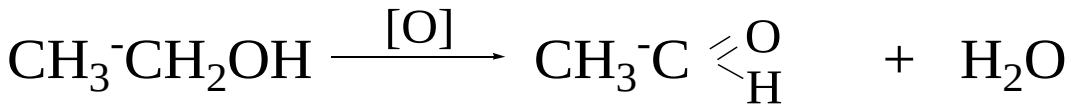


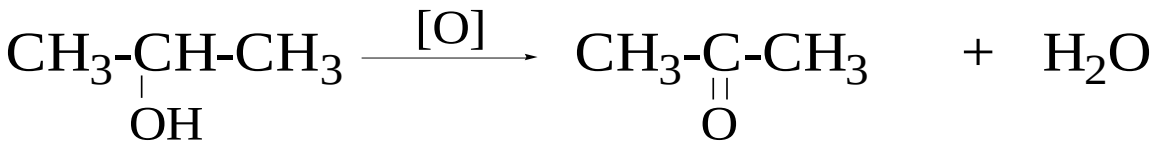
гексан**он**-3 или этил-пропилкетон

НОМЕНКЛАТУРАСЫ

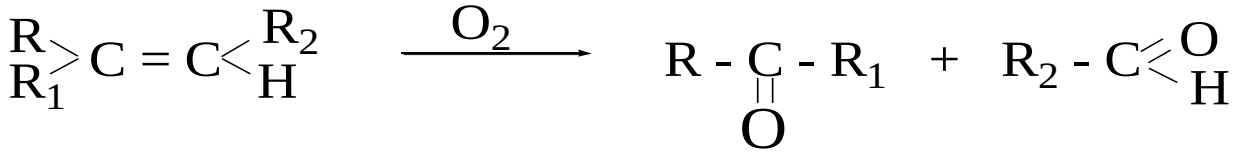
Қосылыс	Альдегидтер		
	Халықаралық	рационалдық	тривиалдық
H- CHO	метаналь	-	құмырсқа альдегиді
CH_3- CHO	этаналь	сірке альдегиді	сірке альдегиді
CH_3-CH_2-CHO	пропаналь	метилсірке альдегиді	пропион альдегиді
CH_3-CH_2-CH_2CHO	бутаналь	этилсірке альдегиді	май альдегиді
CH_3-CH(-CH_3)-CHO	2-метил-пропаналь	диметилсірке альдегиді пропилсірке альдегиді	изомай альдегиді
Кетондар			
CH_3 - C(=O) - CH_3	пропанон	диметилкетон	ацетон
CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3	бутанон	метилэтилкетон	
CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3	2-пентанон	метилпропилкетон	
CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3	3-пентанон	диэтилкетон	
CH_3-CH(-CH_3) - C(=O)-CH_3	3-метил-бутанон	метилизопропилетон	

1. **Біріншілік спирттерден тотықтыру немесе катализдік дегидрогендеу :**

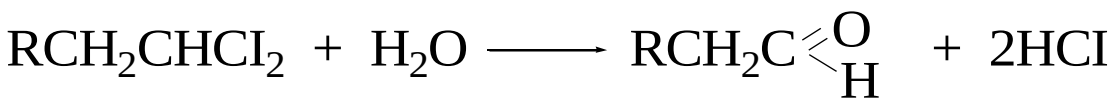


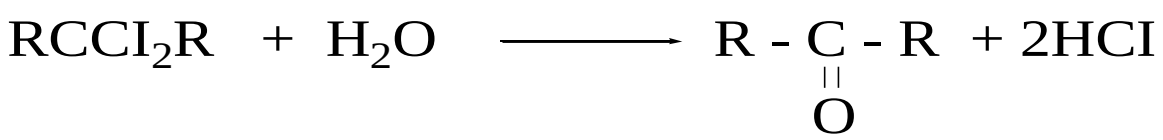


2. Алкендерді тотықтыру:

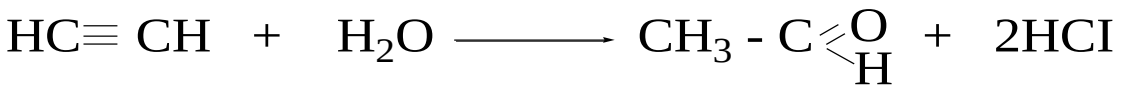


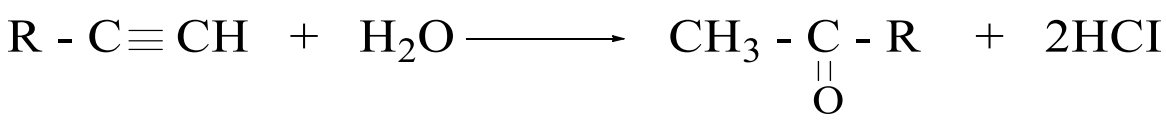
3. Дигалогеналкандардың гидролизденуі:



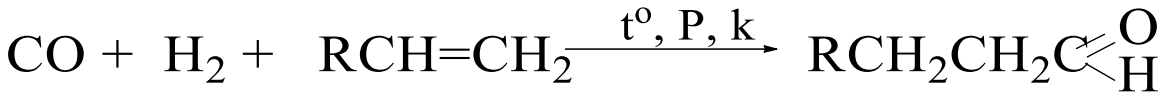


4. Ацетиленді және оның гомологтарын гидратациялау (Кучеров реакциясы):

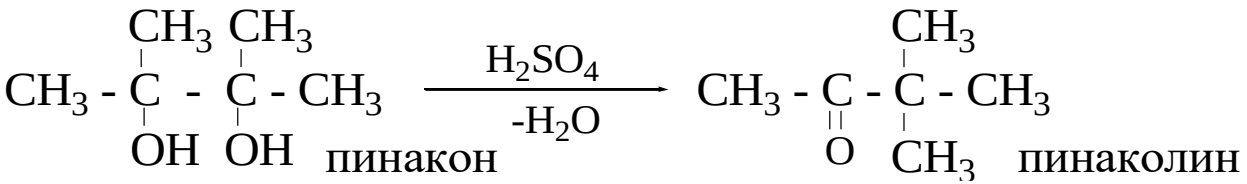




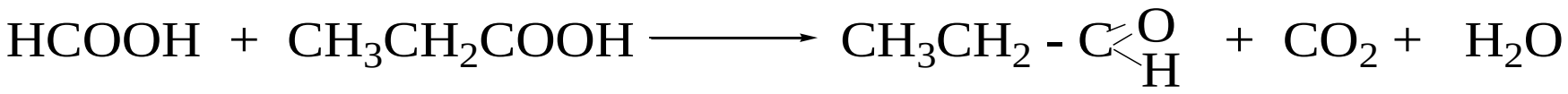
5. Оксосинтез. Өнеркәсіпте алкендерден жоғары температурада және жоғары қысымда карбонилдеу (оксосинтез) :



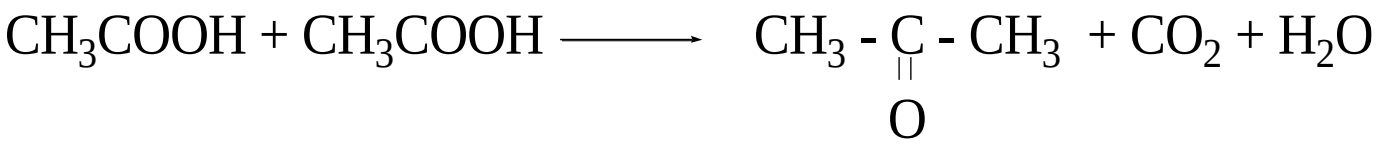
6. Пинаколиндік қайта топтасу. Күкірт қышқылының қатысуында тетраметилэтилен-гликоль (пинакон) дегидратацияланып, метил үшіншілік бутил кетон түзіледі (пинаколин):



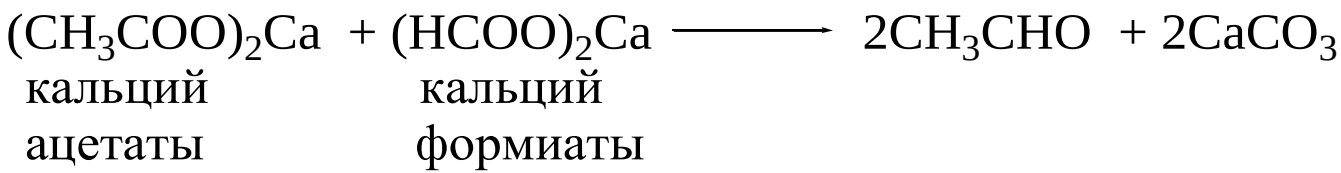
7. Карбон қышқылын пиролиздеу. Құмырсқа қышқылының және басқа бір карбон қышқылының қоспасының буын кейбір металдардың оксидтерінің (MnO_2, CuO) бетінен жоғары температурада (300-400°C) өткізу:

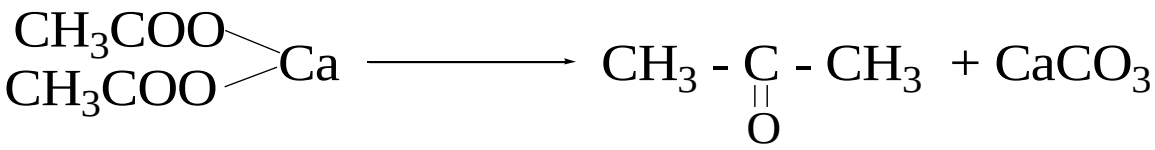


Құмырсқа қышқылынан басқа қышқылдар қатысса, кетондар алынады:



Карбон қышқылдарының кальций және барий тұздарын пиролиздеу:



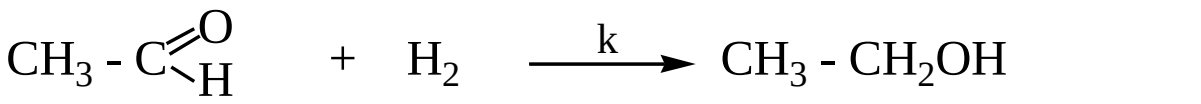


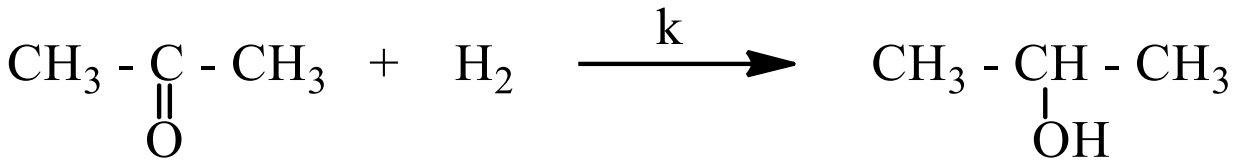
АЛЬДЕГИДТЕР МЕН КЕТОНДАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

- Қосылу реакциясы
- Карбонилді О орынбасу реакциясы
- С=О тобындағы α-орындағы Н атомының қатысуымен жүретін реакциясы
- Тотығу реакциясы

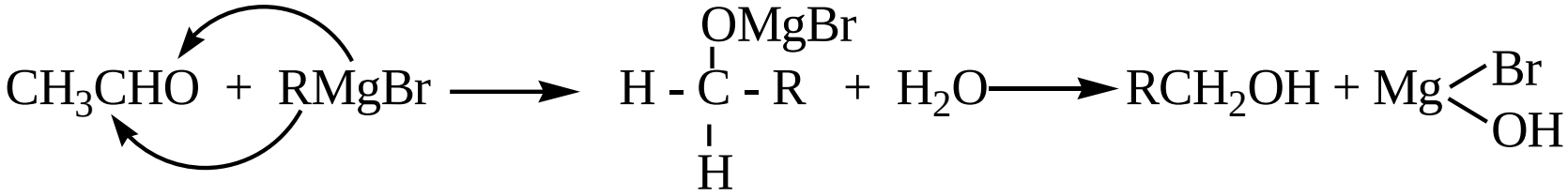
А. Карбонильді топ C=O бойынша жүретін реакциялар. Қосылу реакциялары.

1. **Гидрлеу** (Ni, Pt, Pd)

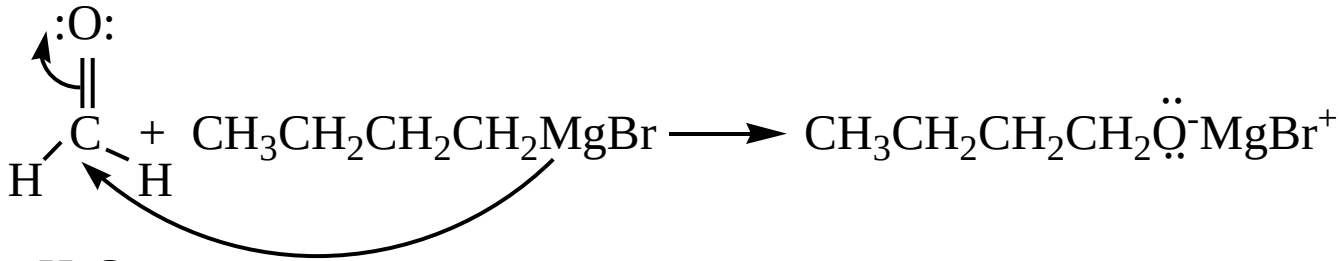




2. (Б. Нуклеофильді қосылу реакциясы). Альдегидтер мен кетондар магний галогеналкандарды (Гриньяр реактиві) қосып алып спирттер түзеді.

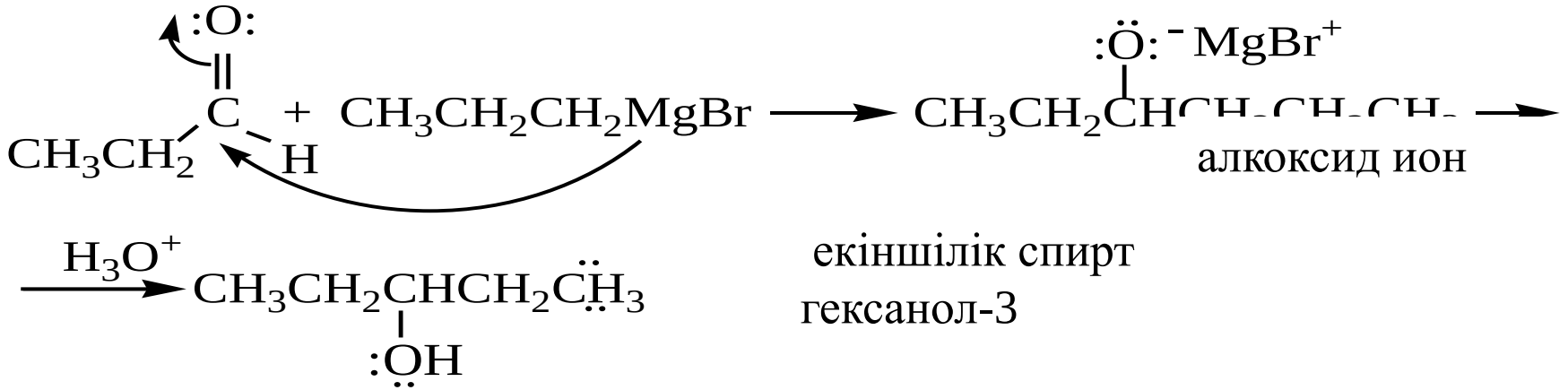


Гриньяр реактиві формальдегидпен реакцияға түскенде реакция өнімі - біріншілік спирт.

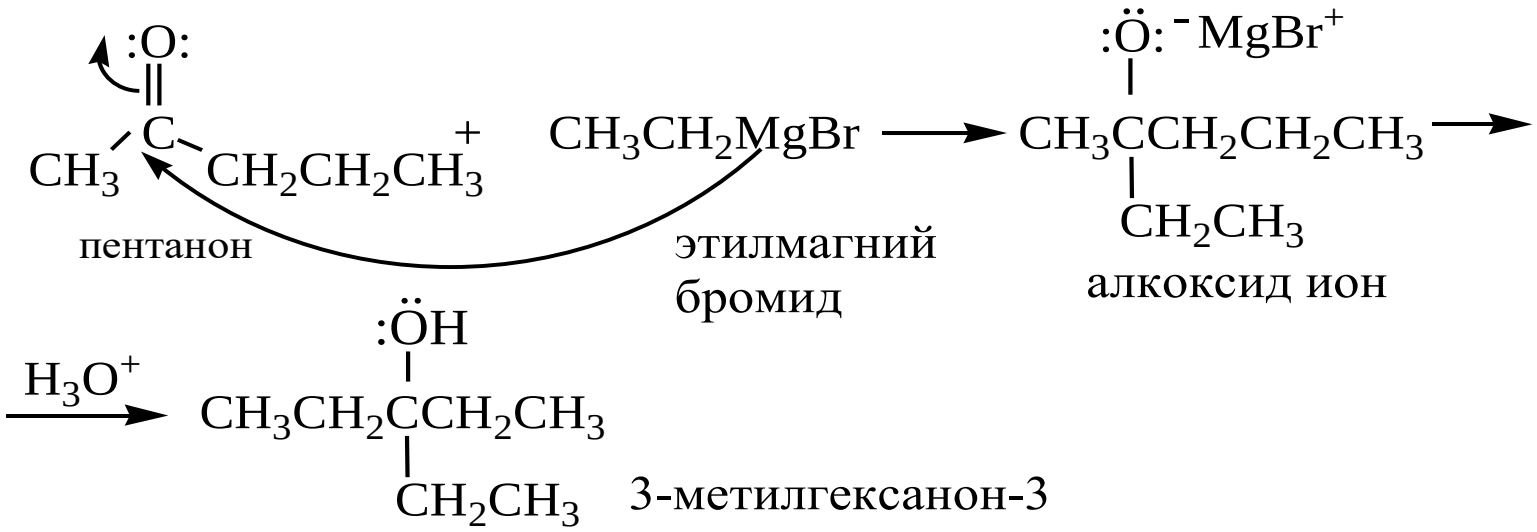


алкоксид ион

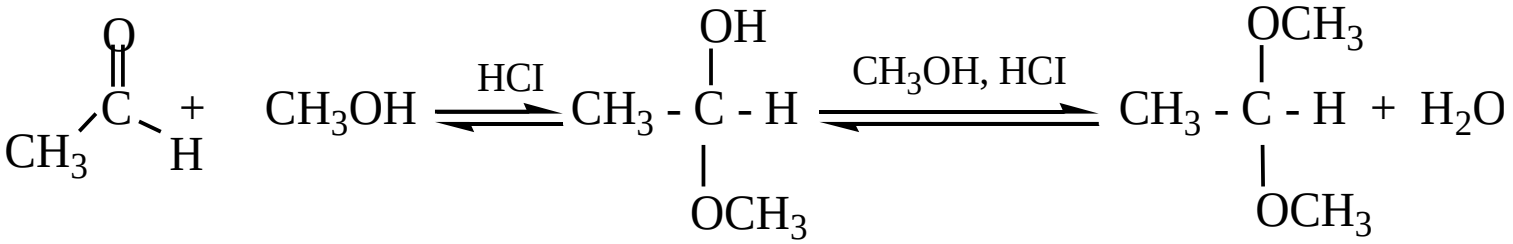
Гриньяр реактиві формальдегидтен басқа альдегидпен реакцияға түскенде қосылу реакциясының өнімі екіншілік спирт түзіледі.



Гриньяр реактивінің кетонмен реакциясындағы өнімі -үшіншілік спирт

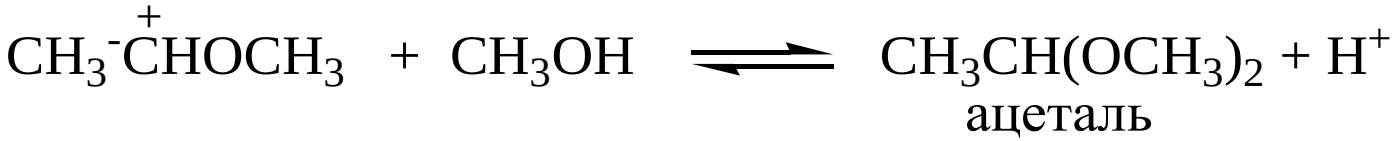


3. Альдегидтер спирттерді қосып алып жартылай ацеталь түзеді:

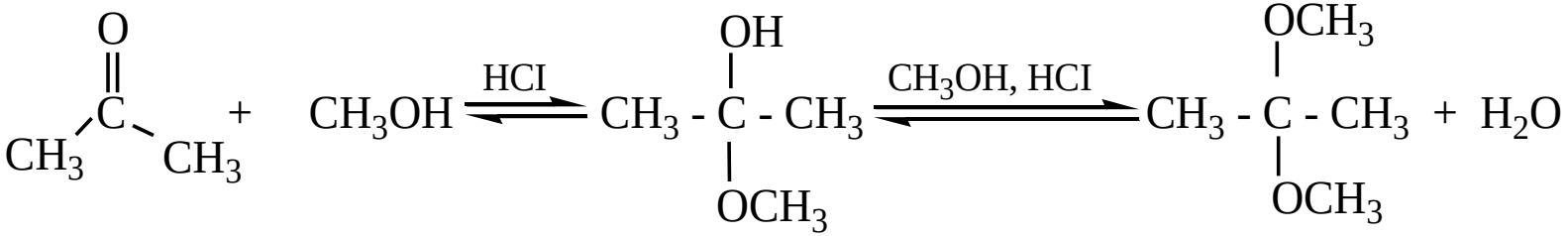


Жартылай ацеталь минералды қышқылдардың қатысында спирттің екінші молекуласымен әрекеттесіп ацеталь түзеді:

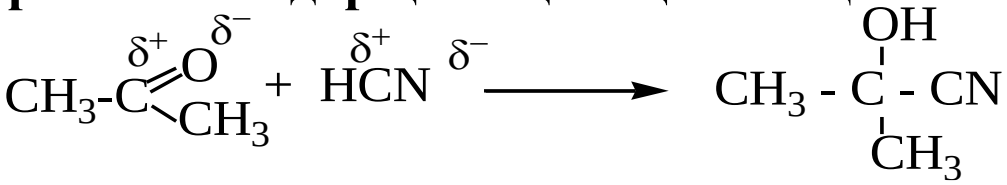




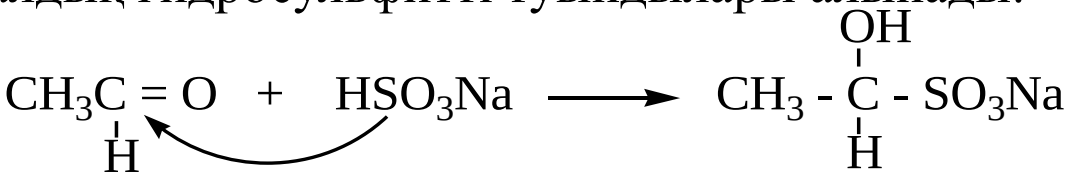
ацеталь

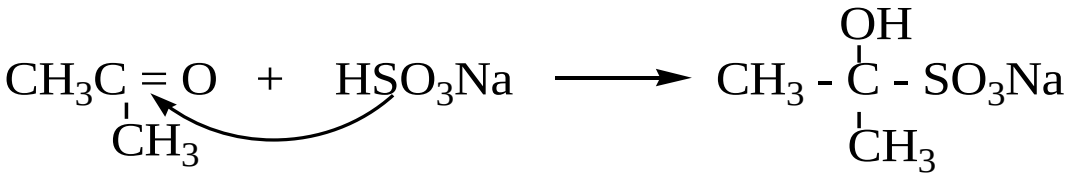


. Альдегидтер мен кетондар циан қышқылын қосып алып оксинитрильдер түзеді:

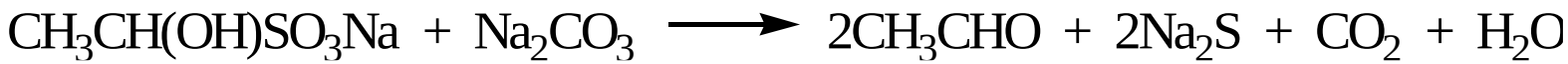


5. Альдегидтер мен кетондарды натрий гидросульфитінің ерітіндісімен қосып шайқағанда нашар еритін кристалдық гидросульфитті туындылары алынады:

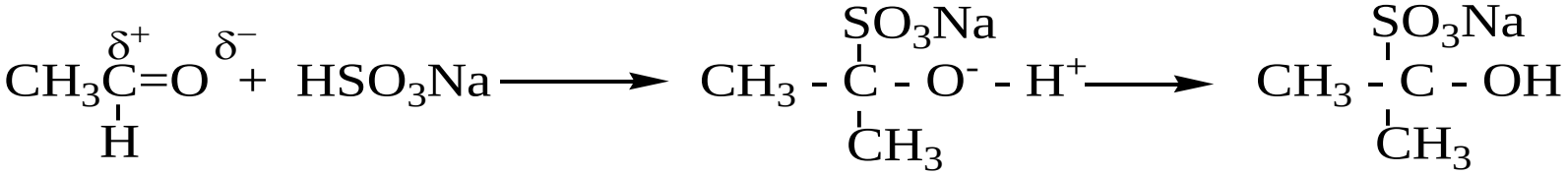




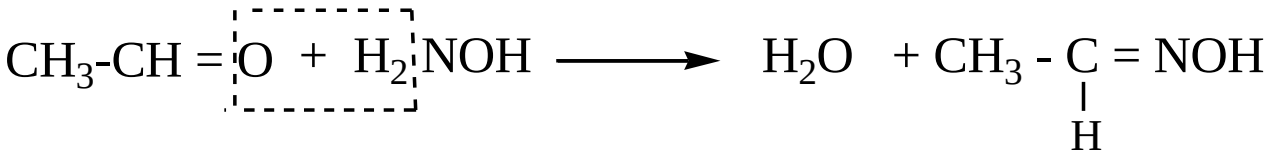
Гидросульфитті туындылар соданың ерітіндісімен немесе минералды қышқылдармен қосып қыздырғанда альдегидтер немесе кетондар түзіп ыдырайды:



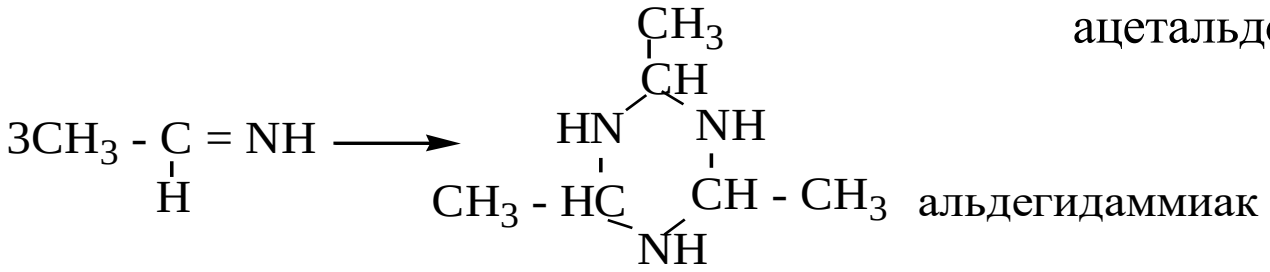
Натрий гидросульфитінің реакциясын альдегидтер мен кетондарды бөліп алып, тазалауға және оларды сапалық анықтауға қолданады:



6. Альдегидтер мен кетондардың аммиакпен әрекеттесуі арқылы оларды бір-бірінен ажыратуға болады. Альдегидтер су бөліп, альдиминдер түзеді:

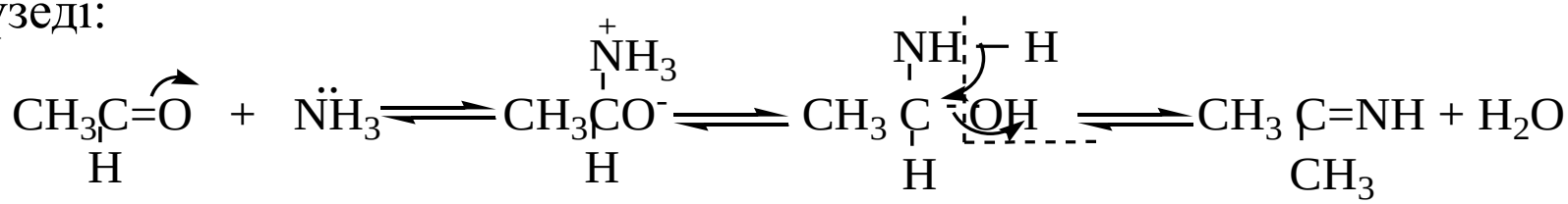


ацетальдоксим

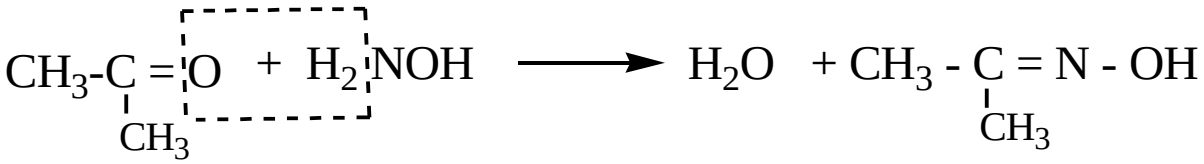


альдегидаммиак

7. Альдегидтер мен кетондар гидроксиламинмен әрекеттесіп оксимдер (альдоксим, кетоксим) түзеді:

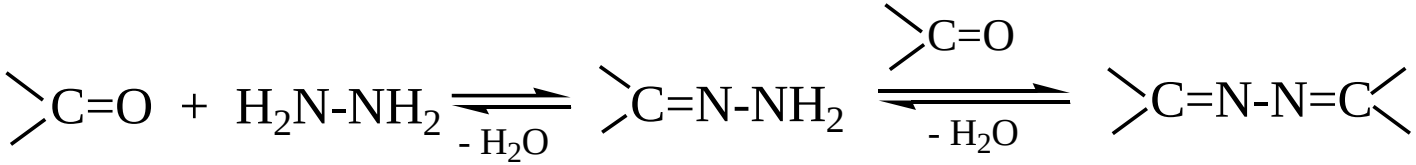


ацетальдиимин,
этанимин



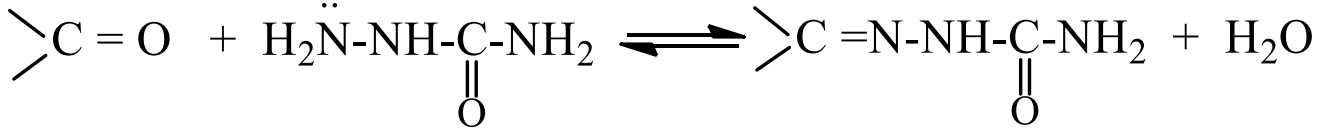
ацетоноксим

8. Гидразинмен реакциялары. Альдегидтер мен кетондар гидразинмен реакцияға түседі, егер реакцияға 1 моль карбонилді қосылыс қатысса, гидразон, ал 2 моль карбонилді қосылыс қатысса, азин түзіледі.

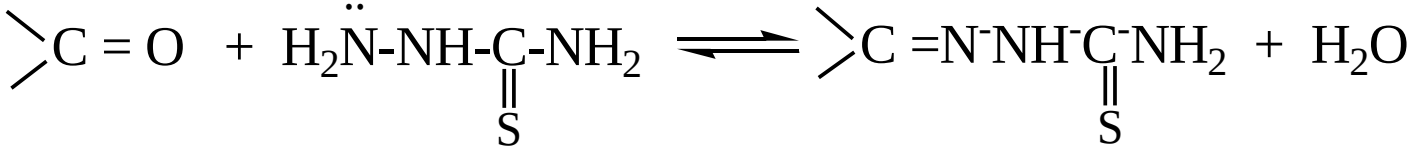


гидразон азин

9. Семикарбазин және тиосемикарбазидтермен реакциялары. Альдегидтер мен кетондар семикарбазидтер және тиосемикарбазидтермен әрекеттесіп семикарбазон және тиосемикарбазондар түзеді.



альдегид семикарбазид семикарбазон
немесе кетон



альдегид тиосемикарбазид тиосемикарбазон
немесе кетон

10. Тотығу реакциялары. Альдегидтердің тотығуы кетондарға қарағанда баяу жүреді. Тотығу реакциясын салқында сұйытылған $KMnO_4$, CrO_3 ерітіндісі, H_2SO_4, H_2O_2, Ag_2O және асқын тотықты карбон қышқылдарымен жүргізуге болады.

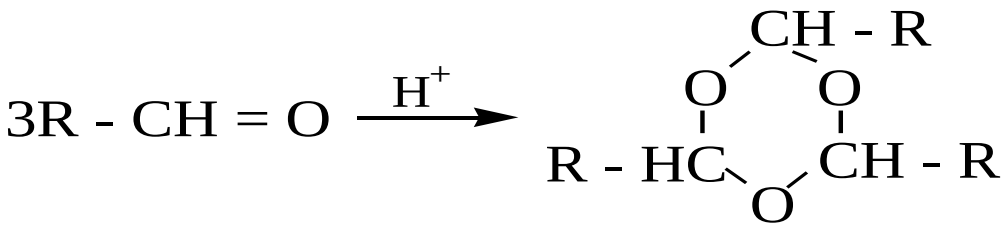
$$2RCH{=}O + O_2 \longrightarrow 2RCOOH$$

$$CH_3CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3C(=O)ONH_4 + 3NH_3 + H_2O + 2Ag$$

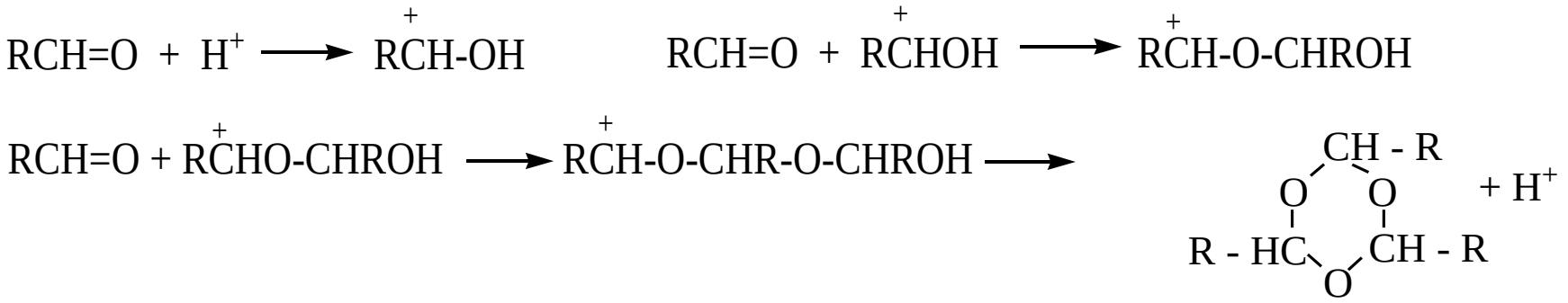
Альдегидтерге сондай-ақ Фелинг сұйығымен реакция да тән.

$$\begin{array}{l}\mathrm{COONa}\\ \mathrm{CHOH}\\ \mathrm{CHOH}\\ \mathrm{COOK}\end{array} + 2Cu(OH)_2 + R\,CHO \longrightarrow R\,COOH + Cu_2O + \begin{array}{l}\mathrm{COONa}\\ \mathrm{CHOH}\\ \mathrm{CHOH}\\ \mathrm{COOK}\end{array} + 2H_2O$$

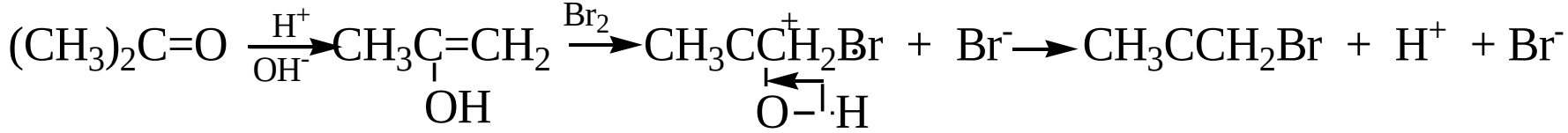
11. **Полимерлену реакциялары.** Полимерлену реакциясы – тек альдегидтерге тән. Реакция қышқыл катализаторы қатысында жүреді.



Полимерлену реакциясының механизмі төмендегіше болады:



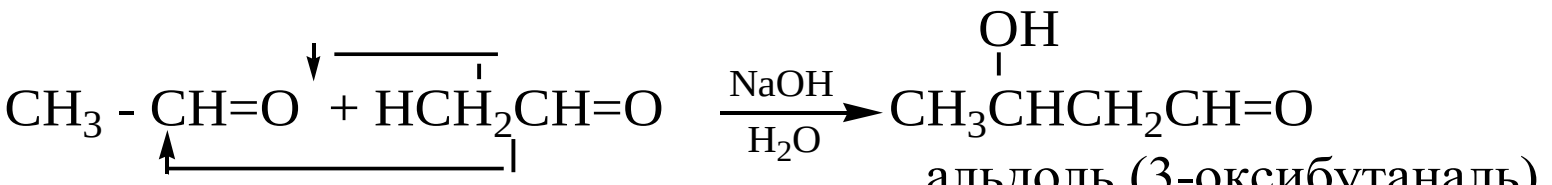
12. Галогендеу. Альдегидтер мен кетондар барлық галогендермен бірдей жылдамдықта әрекеттеседі. Реакция қышқыл немесе сілті қатысында жылдам және аралық қосылыс енол түзілуі арқылы жүреді.





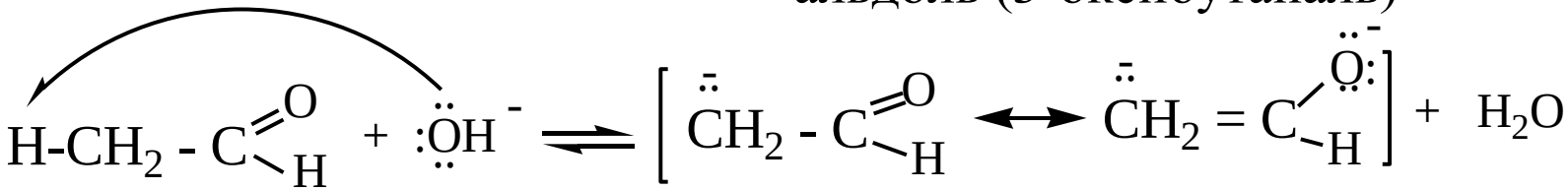
13. Конденсация. Альдольді конденсация. Альдегидтер әлсіз сілтілі ортада (немесе калий ацетаты мен сульфиті, поташ қатысында) альдольді конденсацияға түсіп альдегидоспирт (альдоль) түзеді.

5-10% NaOH қатысында алдьдегидтер мен кетондар β-гидроксиальдегидтер және β-гидроксикетондар түзеді:

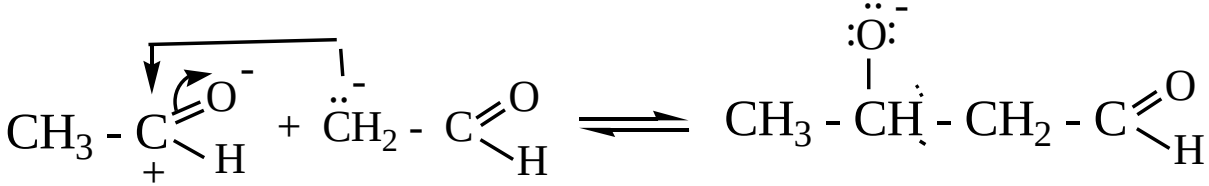


альдоль (3-оксибутаналь)

1-саты:



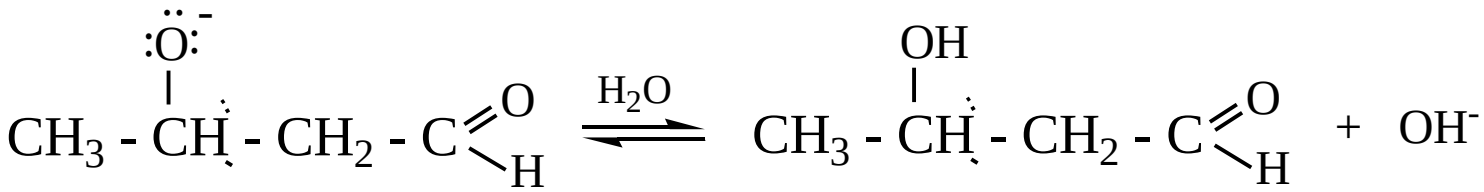
2-саты:



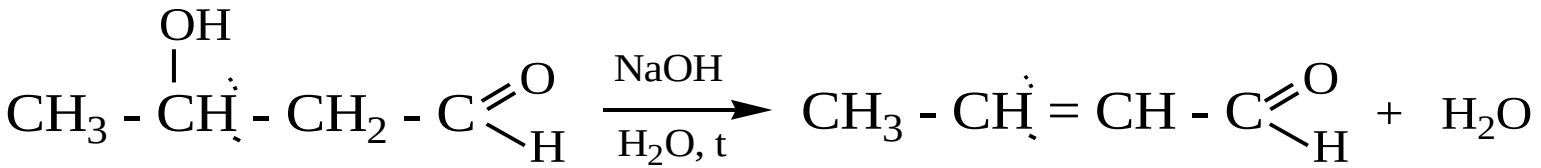
алкоксид ион

Түзілген енолят ион ионданбаған альдегид молекуласындағы карбонил тобына қосылады.

3-саты:



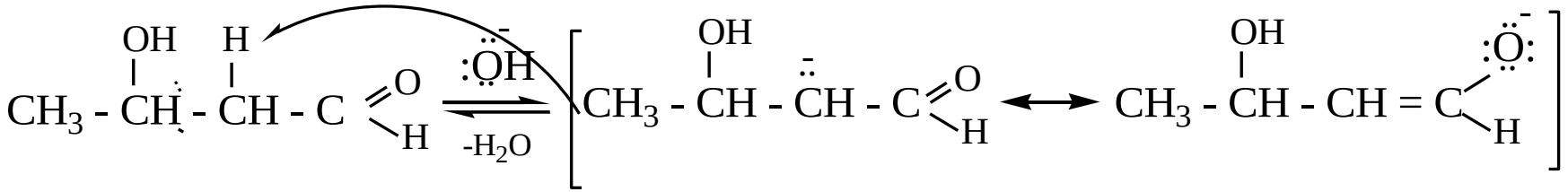
Альдольді конденсация өнімдері β-гидроксикетондар әлсіз негіз қатысында суды жеңіл бөледі де, нәтижесінде α,β-қанықпаған альдегидтер мен кетондар түзіледі (*кротонды конденсация* өнімдері).



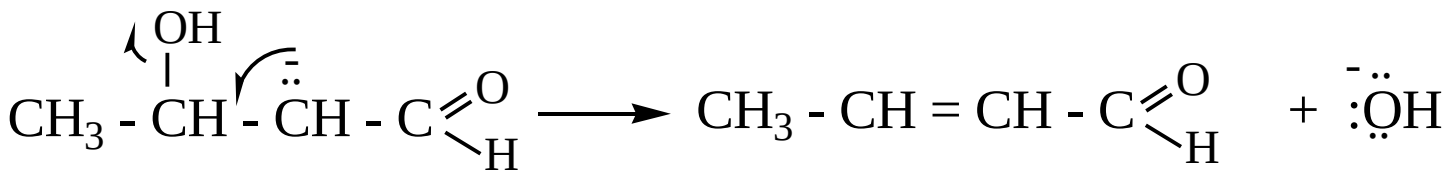
3-гидроксибутаналь кротон альдегиді

Кротонды конденсация альдольдің түзілуінен басталады. Ары қарай β-гидрокси карбонилді қосылыс негіз катализатор қатысында дегидратацияланады.

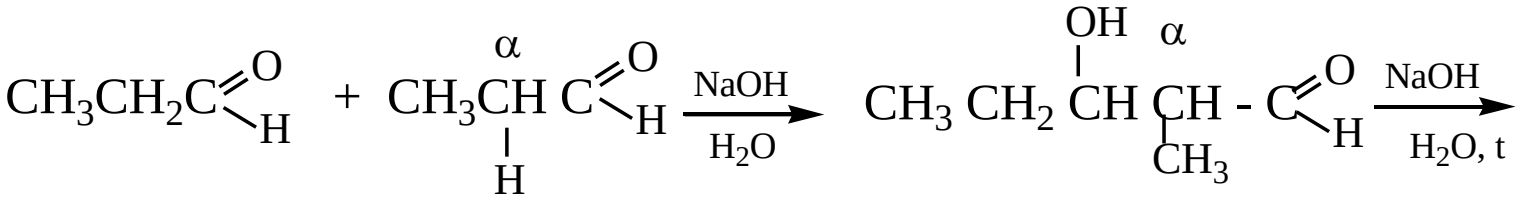
1-саты:



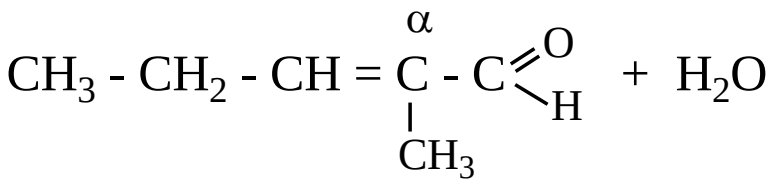
2-саты



Гидроксид ион енолят ионнан жылдам бөлінеді.

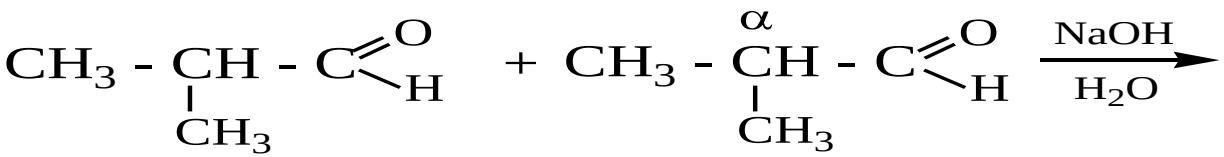


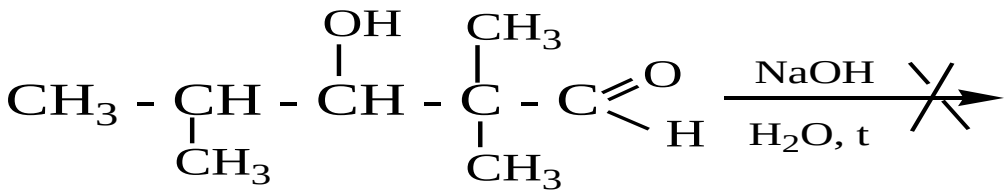
3-гидрокси-2-метилпентаналь



2-метил-2-пентеналь

α-С атомында Н жоқ альдольді конденсация өнімдері негіз қатысында суды бөлмейді. Олардың дегидратациясы тек қышқыл қатысында E_1 механизмімен жүреді.





3-гидрокси-2,2,4-триметилпентаналь

Альдегидтер мен кетондардың химиялық қасиеттеріндегі айырмашылық:

Альдегидтер

С тізбегін өзгертпей оңай тотығады (күміс айна реакциясы)

қышқыл қатысында полимерленіп альдегид-аммиак

спирттермен ацеталь түзеді

күрделі эфир конденсацияға түседі

Кетондар

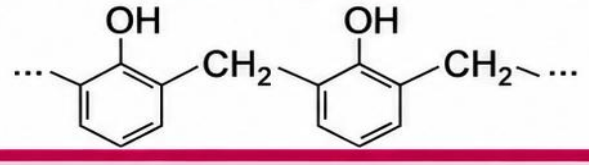
С тізбегін үзіп қиын тотығады

Кетондар мұндай реакцияларға түсуге қабілетсіз

ФОРМАЛЬДЕГИД ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫ



Фенолформальдегидті шайырлар

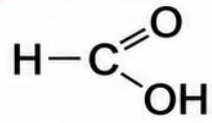


Карбамидті шайырлар

$(-CH_2-NH-CO-NH-)_n$



Құмырсқа қышқылы

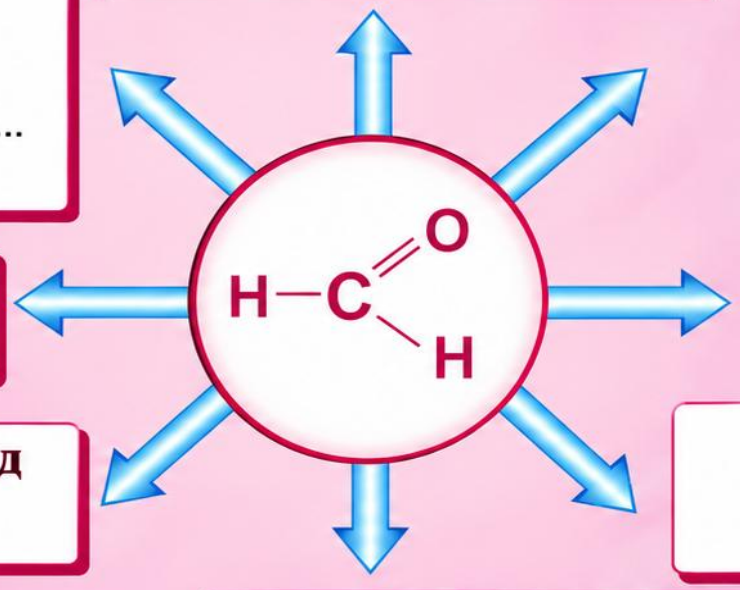


Біріншілік спирттер

$R-CH_2OH$

Метанол

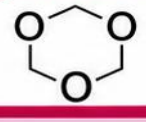
CH_3OH



Параформальдегид

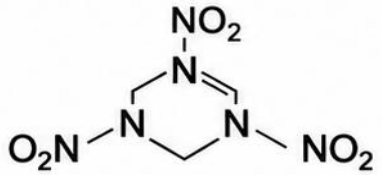
$(-CH_2-O-)_n$

Триоксан





Гексоген



Уротропин (гексаметилентетрамин)

