

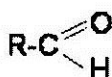
ХІІІ тарау

АЛЬДЕГИДТЕР МЕН КЕТОНДАР

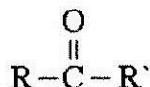
1. Анықтамасы, жалпы сипаттамасы

Құрамында карбонил тобы $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$ бар қосылыстар оксоқосылыстар деп аталады.

Егер карбонильдік көміртек атомы бір валенттілігімен алкил радикалымен R, екінші валенттілігімен сутек атомымен байланысса, ондай қосылыстар **альдегидтер** деп аталады:



Ал карбонильдік көміртек атомы екі валенттілігімен де алкилмен R байланысса, ондай қосылыстар **кетондар** деп аталады:



Альдегидтер мен кетондарды басқаша карбонильді қосылыстар деп атайды.

Альдегидтер мен кетондардың химиялық қасиеттері өте ұқсас (оның себебі бірдей функционалдық топтың C=O болуы), сондықтан оларды бір кластың қосылыстары ретінде бірге қарастырамыз. Қаныққан альдегидтер мен кетондардың гомологтық қатарының жалпы формуласын $C_nH_{2n}O$ арқылы сипаттауға болады.

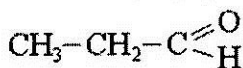
2. Изомериясы және номенклатурасы

Альдегидтердің изомериясы көміртек қаңқасының құрылымына байланысты.

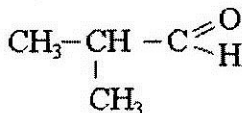
Альдегидтер үшін көбінесе тривиалды атаулары қолданылады: олар өздеріне сәйкес карбон қышқылдарының атына **альдегиді** деген сөз қосылып аталады.

Мысалы: құмырсқа (формальдегид), сірке (ацетальдегид), пропион, май, валериан, т.б. альдегидтері.

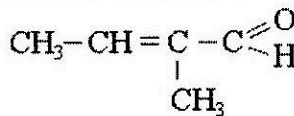
ИЮПАК номенклатурасы бойынша сәйкес алканның атына **-аль** жалғауы жалғанады. Нөмірлеу әрдайым карбонильдік көміртек атомынан басталады:



пропаналь

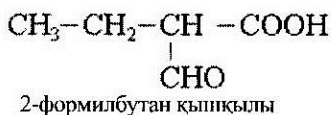


2-метилпропаналь



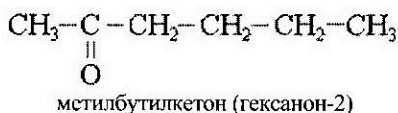
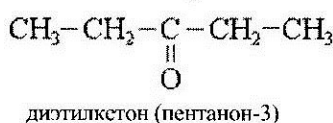
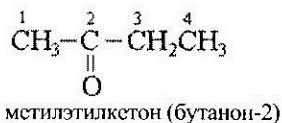
2-метил-2-бутеналь

Егер альдегидтік топ өзінен үлкен топтар болғандықтан негізгі тізбекке кірмесе, ол формил жұрнағымен (префикс) белгіленеді. Мысалы:

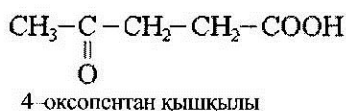


Кетондардың изомериясы екі факторға – көміртеск қаңқасының құрылымына және карбонил тобының орнына байланысты.

Рационал номенклатура бойынша кетондардың аттары карбонил тобымен байланысқан радикалдардың аттары мен **кетон** сөзінен құралады. ИЮПАК номенклатурасы бойынша сәйкес алканның атына **-он** жалғауы жалғанады. Нөмірлеуді карбонил тобы жақын шетінен бастайды:



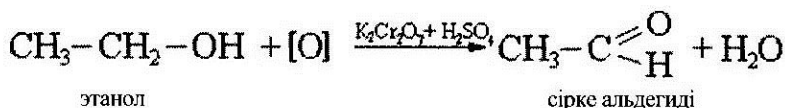
Егер карбонил тобы өзінен үлкен топтар болғандықтан негізгі тізбекке кірмесе, **оксо-** жұрнағы арқылы белгіленеді:



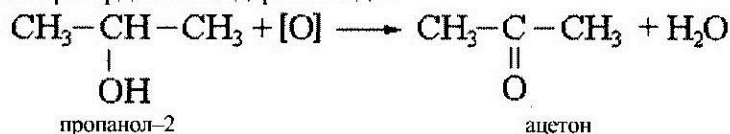
3. Алу әдістері

1) Спирттерді тотықтыру (дегидрлеу):

Біріншілік спирттерден альдегидтер:

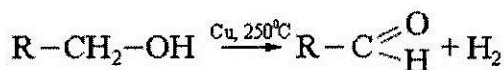


Екіншілік спирттерден кетондар алынады:

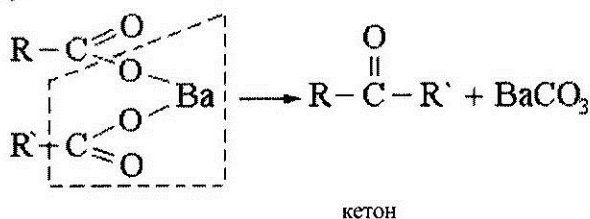


Тотығу оңай жүреді, бірақ түзілген оксоқосылыстарды реакция ортасынан жылдам алып кету керек. Себебі, олар жылдам тотығатындықтан, ары қарай тотығып кетуі мүмкін.

Мыс катализаторы қатысында және жоғары температурада бұл айналымды оттегісіз де жүргізуге болады:



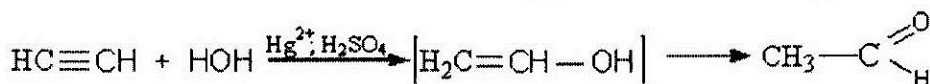
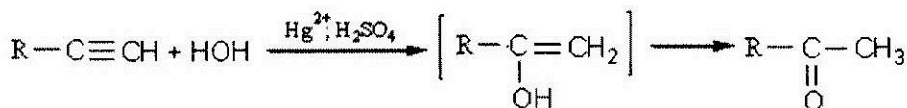
2) Органикалық қышқылдардың (Ba, Ca, Mn, Th) тұздарын қыздырып ыдырату (пиролиз):



3) Органикалық қышқылдардың хлорангидридтерін сутекпен тотықсыздандыру:

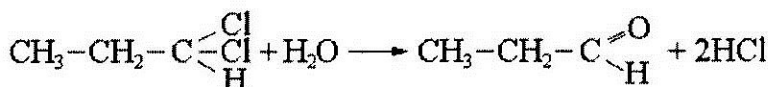


4) Алкиндерді гидраттау арқылы (Кучеров реакциясы). Процесс Марковников ережесі бойынша жүреді:

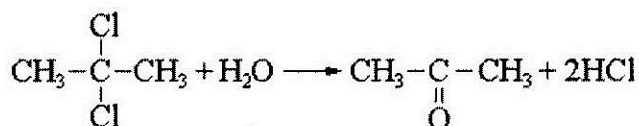


5) Көмірсутектердің дигалогентуындыларын гидролиздеу.

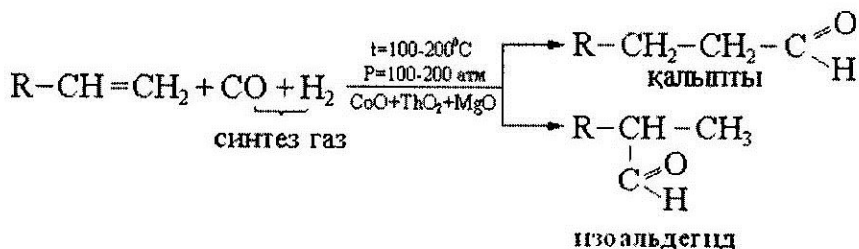
Екі галоген шеткі көміртек атомында болса альдегидтер:



Ортаңғы көміртек атомында болса кетон түзіледі:

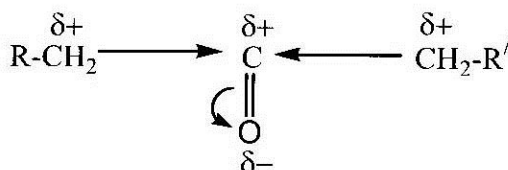


6) Оксосинтез. Алкендерді гидроформильдеу – бұл әдіс бойынша альдегидтер алкендерге көміртек оксиді мен сутек қоспасын (синтез-газ) қосу арқылы алынады:



4. Физикалық қасиеттері

Альдегидтер мен кетондардың молекулаларында карбонил тобындағы қос байланыстың электрон тығыздығы (π -байланыстың қозғалғыш электрондары) электртерістігі өте жоғары оттек атомына қарай ығысқан. Нәтижесінде карбонильдік көміртек ішінара оң, ал оттек атомы теріс зарядқа ие болады. Осыған сәйкес көрші көміртек атомдарының да электрон тығыздығы ығысады:



Осыған байланысты, альдегидтер мен кетондар полярлы қосылыстар және олардың түгелдей дерлік физикалық және химиялық қасиеттері молекулада электрон тығыздығының осылайша таралуына байланысты.

Төменгі өкілдері суда шексіз ериді (құмырсқа, сірке альдегидтері, ацетон), жоғарғы альдегидтер мен кетондар органикалық еріткіштерде (спирт, эфир, т.б.) жақсы ериді.

Сәйкес спирттермен салыстырғанда қайнау температуралары әлдеқайда төмен, оның себебі альдегидтер мен кетондарда сутектік байланыс жоқ (17-кесте).

17-кесте

Альдегидтер мен кетондардың физикалық қасиеттері

Атауы	Формуласы	$t_6, ^\circ\text{C}$	$t_8, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Формальдегид	$\text{H}_2\text{C=O}$	-92	-21	-	-
Ацетальдегид	CH_3CHO	-122	21	0,7812	1,3312
Пропион альдегиді	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	-81	49	0,8068	1,3636
Май альдегиді	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	-99	76	0,8174	1,3843
Изомай альдегиді	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	-66	62	0,7942	1,3730
Валериан альдегиді	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	-92	103	0,8096	1,3944
Акролеин (пропеналь)	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-87	52	0,8410	1,3998
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	-26	180	1,0484	1,5456
Ацетон (диметилкетон)	CH_3COCH_3	-95	56	0,7921	1,3636
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	-86	80	0,8054	1,3814
Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	-78	102	0,8094	1,3895
Диэтилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	-42	103	0,8159	1,3885
Мезитил тоғығы (4-метилпентен-4-он-2)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	-59	129	0,8580	1,4440
Бензофенон (дифенилкетон)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	49	306	-	-
Ацетофенон (метилфенилкетон)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	20	202	1,0256	1,5342

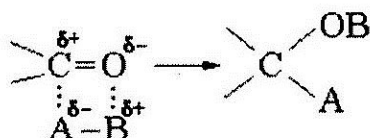
Төменгі өкілдерінің өткір иісі бар, C₃-C₆ альдегидтерінің иісі жағымсыз (нашар), ал жоғарғы альдегидтердің иісі гүлдің иісі тәрізді, сондықтан парфюмерияда қолданылады.

5. Химиялық қасиеттері

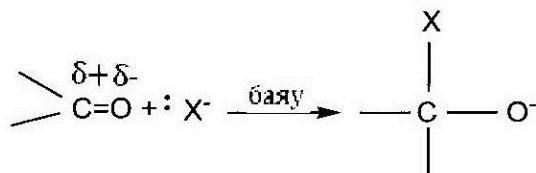
Бұл кластың қосылыстары, әсіресе альдегидтер, реакцияға өте бейім, алуан түрлі химиялық реакцияларға түседі.

Қосылу реакциялары

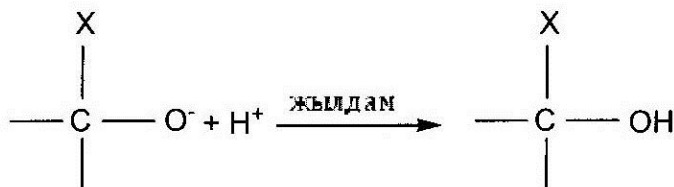
Қосылу реакциялары, негізінен, -C=O тобының полярлылығына байланысты. Жоғарыда айтқанымыздай, карбонил тобының қос байланысы өте полярлы, сондықтан полярлы қосылыстармен әрекеттескенде оңай жай байланысқа айналады:



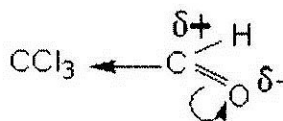
Карбонил тобына қосылу нуклеофильді қосылу реакцияларына жатады. Реакция оң зарядты карбонильдік көміртектің нуклеофильді реагенттің бөлінбеген электрон жұбымен әрекеттесуінен басталады (баяу жүреді):



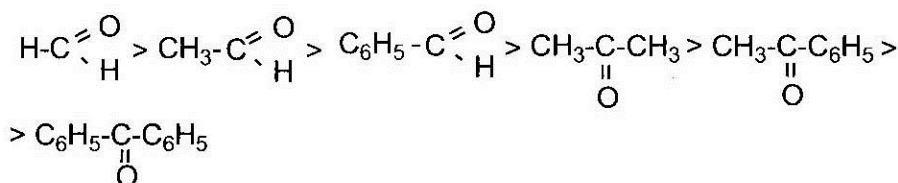
Келесі жылдам жүретін сатыда протон немесе басқа катион түзілген анионға қосылады:



Карбонильдік көміртектің оң заряды неғұрлым көп болса, соғұрлым нуклеофильді қосылу жеңіл жүреді. Әр түрлі орынбасарлар карбонильдік көміртектің электрон тығыздығына әр түрлі әсер етеді. Айталық, электронакцепторлық орынбасарлар карбонильдік көміртектің электрон тығыздығын төмендетеді, яғни оның оң зарядын арттырады, осыған сәйкес нуклеофильді бөлшектің қосылуы жеңілдейді. Мысалы, трихлорсірке альдегидінде (хлораль) карбонильдік көміртектің оң заряды сірке альдегидіндегіге қарағанда көп. Сондықтан хлоральде альдегидтік топ белсендірек:

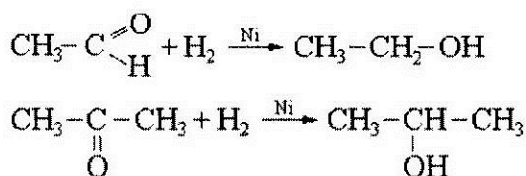


Керісінше, электрондонорлық орынбасарлар карбонильдік көміртектің электрон тығыздығын арттырып, оң зарядын азайтады және қосылу реакциясын баяулатады. Алкил топтары электрондонорлық орынбасарларға жатады, сондықтан сірке альдегидінде құмырсқа альдегидіне қарағанда карбонильдік көміртектің оң заряды кемірек. Арил радикалының электрондонорлық қасиеттері одан да айқын, ароматты альдегидтер мен кетондардың алифатикалық теңдестеріне қарағанда белсенділігі төмен. Сонымен, карбонильді қосылыстарды белсенділігі кему бағытында мынадай қатарға орналастыруға болады:



Карбонил тобының реакция қабілеттілігіне радикалдардың өлшемдері де әсер етеді: олардың көлемі үлкен болуы реагенттің карбонильдік көміртекке жақындауын қиындатады. Мысалы, альдегидтік топ кетотопқа қарағанда шабуыл үшін оңтайлы, себебі, сутек атомы реагенттердің жақындауына азырақ кедергі жасайды. Сондықтан, альдегидтер кетондармен салыстырғанда активтірек. Дәл осындай себептермен ациклды кетондар циклды теңдестеріне қарағанда баяуырақ әрекеттеседі. Маңызды қосып алу реакцияларын қарастырайық.

1) Сутекті қосып алу (тотықсыздану). Альдегидтер біріншілік, кетондар екіншілік спирттер түзеді:

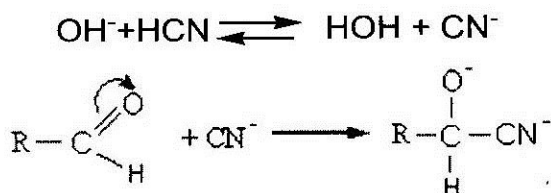


Бұл реакцияны сутек пен альдегид немесе кетон буы қоспасын ұнтақталған никель, платина немесе палладий арқылы өткізіп, сондай-ақ, сутекпен бөліну сәтінде әсер ету арқылы жүзеге асыруға болады.

2) Көгертікіш (цианды сутек) қышқылды қосып алу. Сілтілердің сілемдері қатысында альдегидтер мен кетондар көгертікіш қышқылды қосып алып, оксинитрилдер (циангидриндер) түзеді:

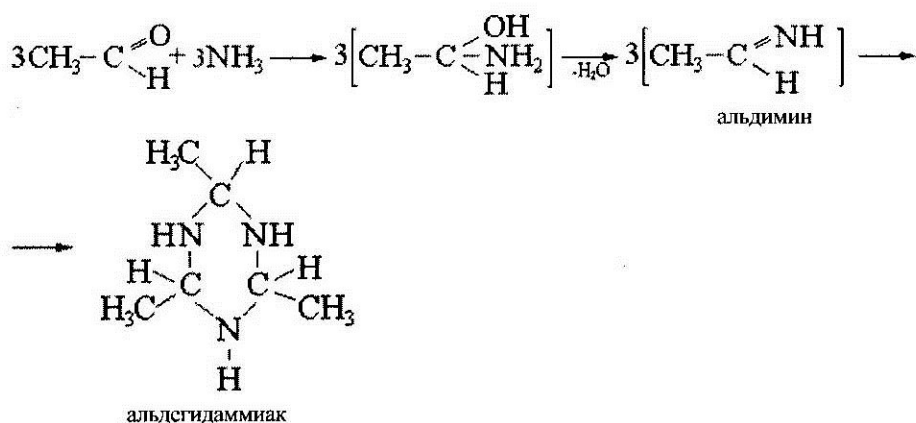


Сілті цианид-ионның концентрациясын арттырады, ол карбонильдік көміртекті шабуылдайды:



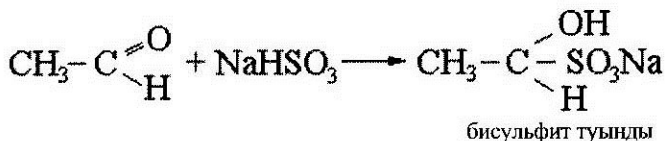
Бұл реакцияның маңыздылығы – оксинитрилдерден α-оксиқышқылдар мен α-амин қышқылдарын алуға болады.

3) **Аммиакты қосып алу.** Бұл көптеген альдегидтерге тән реакция. Нәтижесінде кристалды қосылыстар – альдегидаммиактар түзіледі:



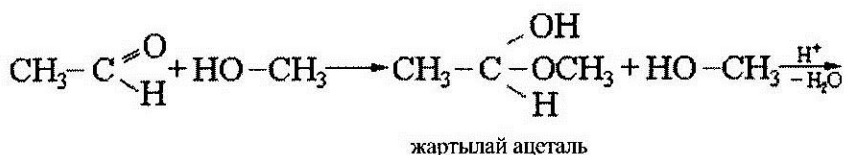
Кетондардың аммиакпен әрекеттесуі өте күрделі жүреді.

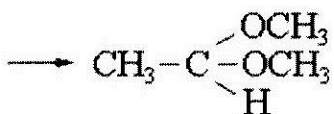
4) **Натрий бисульфитімен әрекеттесу.** Альдегидтер де, кетондар да су ерітінділерінде натрий бисульфитін оңай қосып алып, бисульфит туындыларын түзеді:



Бисульфит туындылар кристалды заттар, қышқылдық, сілтілік орталарда гидролизденіп, бастапқы карбонильді қосылыстарға айналады. Олардың осы қасиеті альдегидтер мен кетондарды бөлу, тазалау үшін қолданылады.

5) **Спирттерді қосып алу.** Сусыз, күшті қышқылдар қатысында альдегидтер спирттерді жеңіл қосып алады:

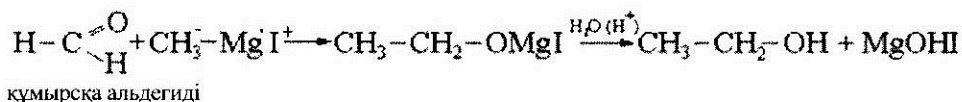




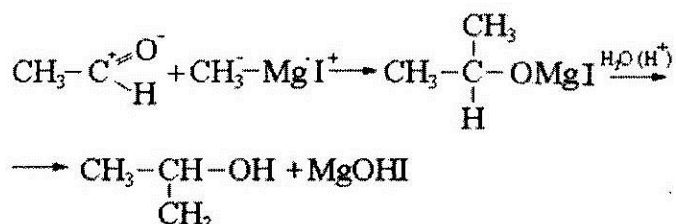
сірке альдегидінің диметилацеталі
(толық ацеталь)

Кетондармен реакция қиын және Льюис қышқылдары қатысында жүреді.

б) Магнийорганикалық қосылыстарды қосып алу. Бұл реакциялардың маңыздылығы – альдегидтер мен кетондардан бастап біріншілік, екіншілік, үшіншілік спирттер алуға мүмкіндік береді. Мысалы, құмырсқа альдегидінен біріншілік спирттер алынады:



Басқа альдегидтерден екіншілік спирт алынады:



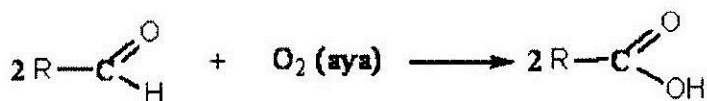
Кетондардан үшіншілік спирт алынады:



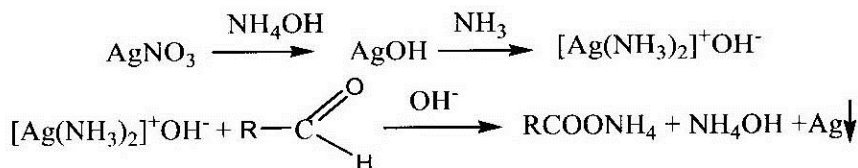
Тотығу реакциялары

1) Альдегидтердің тотығуы. Альдегидтер өте жеңіл, тіпті ауаның оттегісімен де, күміс гидроксидінің аммиақтағы ерітіндісі сияқты әлсіз тотықтырғыштармен де тотығады. Тотыққанда көміртек қаңқасы дәл сондай карбон қышқылдары түзіледі.

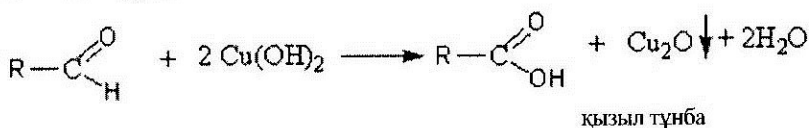
а) ауаның оттегісімен тотығуы:



ә) күміс гидроксидінің аммиақтағы ерітіндісімен тотығуы («күміс айна» реакциясы). Реакция жүргізген ыдыстың қабырғасына күмістің қабаты түзіледі:



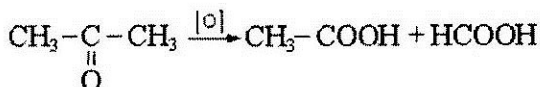
б) осылайша тотығу фелинг сұйығымен және жаңа түсірілген мыс гидроксидімен де жүреді:



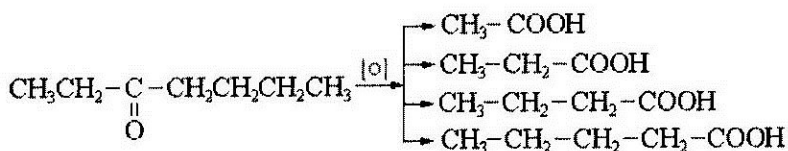
«Күміс айна» және соңғы реакция альдегидтерге сапалық реакция болып табылады.

2) **Кетондардың тотығуы.** Кетондардың тотығуы қиын – күшті тотықтырғыштардың (мысалы, калий перманганаты) әсерімен жүреді. Кетондар тотыққанда кетон молекуласы карбонил тобының жанынан ыдырап, көміртек атомының саны бастапқы кетондағыдан аз қышқылдар (кетондар да болуы мүмкін) түзіледі. Тотығу өнімдері бойынша бастапқы кетонның құрылымын пайымдауға болады.

Симметриялы кетондардан екі қышқыл түзіледі:



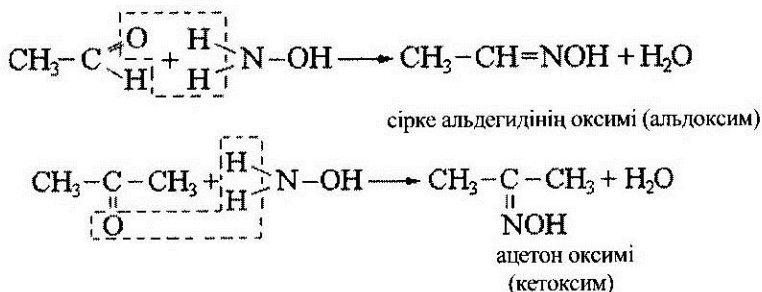
Бейсимметриялы кетондардан 4 түрлі қышқыл түзіледі (**Попов-Вагнер ережесі**):



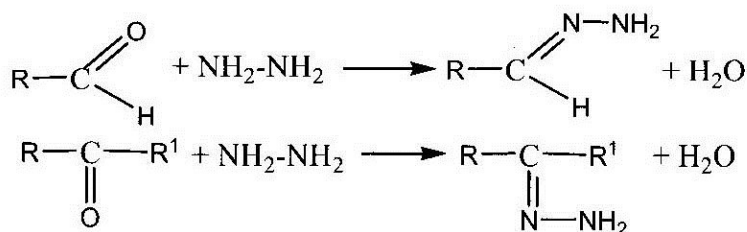
Орын басу реакциялары

1) **Карбонильдік оттекті орын басу реакциялары.**

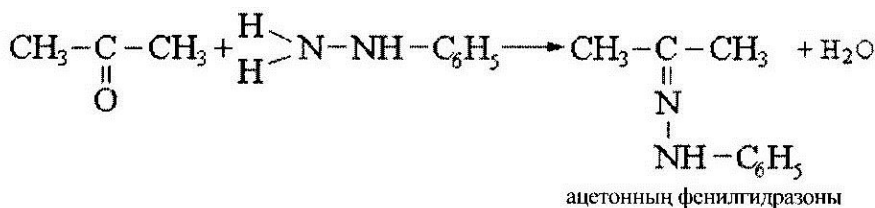
а) **гидроксиламинмен (альдегидтер де, кетондар да) оксимдер береді:**



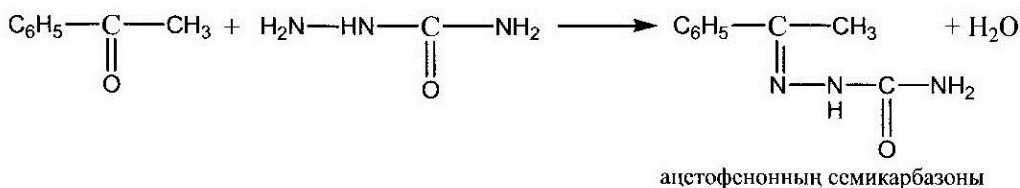
ә) гидразинмен гидразондар береді:



б) фенилгидразинмен фенилгидразондар түзіледі:

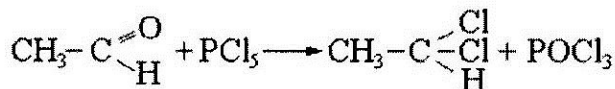


б) семикарбазидпен семикарбазондар түзіледі:



Оксимдер, гидразондар, фенилгидразондар, семикарбазондар өздеріне тән балку температуралары бар, кристалды заттар. Қышқылдардың судағы ерітінділерінде гидролизденіп, бастапқы қосылыстарды түзеді. Бұл реакциялар альдегидтер мен кетондарды басқа класс қосылыстарынан бөліп алу және идентификациялау үшін пайдаланылады.

в) галогендерге орын басу. Бес хлорлы немесе бес бромды фосформен әсер еткенде карбонильдік оттегі екі галоген атомына орын басады:

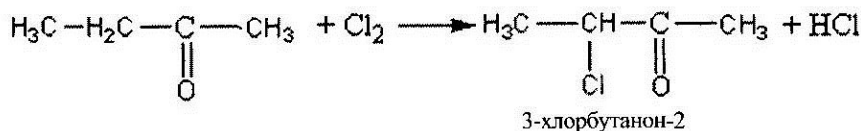
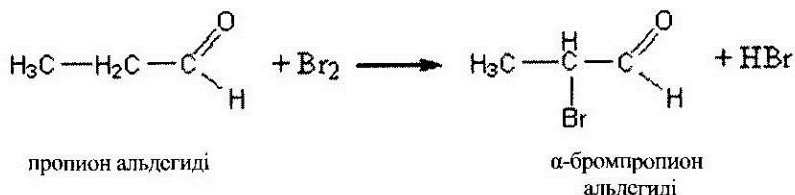


Нәтижесінде бір көміртек атомында екі галоген атомы бар (геминалды)

дигалогентуындылар түзіледі. Олар сумен гидролизденіп, бастапқы карбонильді қосылыстарды береді.

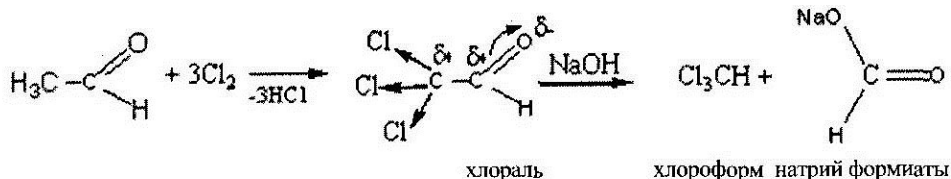
2) Карбонил тобынан α -орындағы сутек атомдарын орын басу реакциялары

а) Жоғарыда айтқанымыздай, карбонил тобының күшті полярлылығы көрші көміртек атомдарына да әсер етеді: бұл көміртек атомының электрон тығыздығы төмендеп, оң зарядының көбеюі онымен байланысқан сутек атомының қозғалғыштығын арттырады. Бұл сутек атомдары галогендерге оңай орын басады:



Мұндай α -галогенді карбонильді қосылыстар күшті **лакриматорлар** (lacrīma – көз жасы, латын), олардың буы мұрын мен көздің кілегей қабатын тітіркендіріп, көзден жас ағызады.

ә) **Сірке альдегиді немесе метилкетондардың галогенденуі.** Реакция сілтілік ортада галогеннің артық мөлшерімен жүреді. Бірінші сатыда α -метил тобы толық галогенденеді (галоген - хлор болса хлораль түзіледі). Бұл кезде C-C байланысы қатты полярланған және сілтінің әсерімен оңай үзіледі:



Бұл реакция галоформдар – хлороформ, бромформ, йодоформ синтезінде қолданылады.

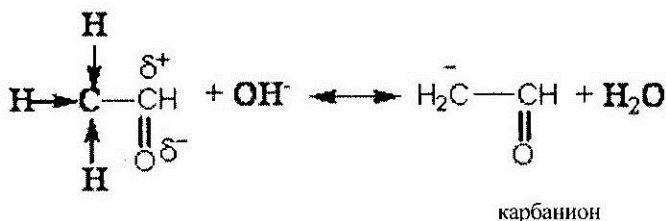
Конденсациялану реакциялары

Альдегидтер мен кетондарда карбонил тобынан α -орында тұрған сутек атомдары электрондық эффектілердің әсерінен ішінара оң зарядталады, сөйтіп протон түрінде бөлініп шыға алады. Альдегид немесе кетон бұл кезде карбанионға айналады. Осы себепті альдегидтер мен кетондар нуклеофильді қосылу механизмі бойынша жүретін конденсациялану реакцияларына түсуге қабілетті.

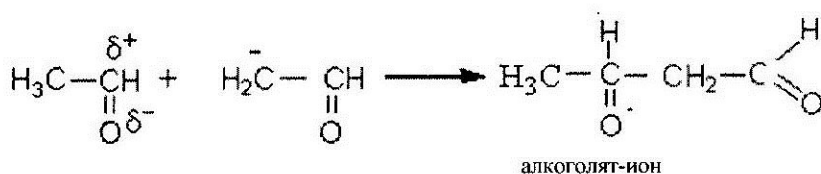
1) **Альдегидтер мен альдегидтердің конденсациясы.** Реакция суықта сілтілердің әлсіз срітінділерінің әсерімен жүреді. Реакцияға альдегидтің бір

молекуласы карбонил тобымен (карбонильдік компонент), ал екінші молекуласы α -сутек атомымен (метилендік компонент) түседі.

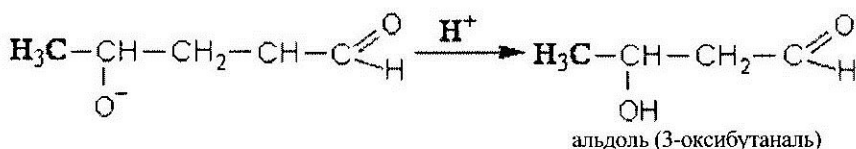
а) **Альдоль конденсациясы.** Сілтінің әсерімен карбонильді қосылыстың молекуласы карбанионға айналады:



Түзілген карбанион альдегидтің басқа молекуласының карбонил тобына нуклеофильді қосылады:

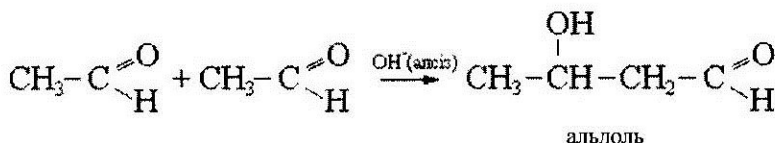


Түзілген алкогольят-ион судан протонды қосып алып, β -оксиальдегид түзеді:

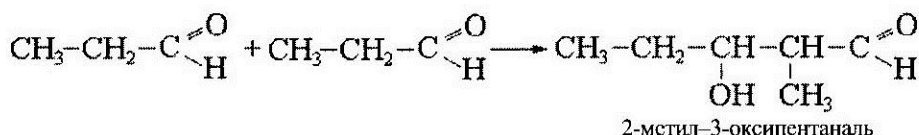


Түзілген өнім **альдоль** (альдегид-алкоголь сөзінен қысқартылған), ал реакция **альдоль конденсациясы** деп аталады.

Реакцияның жиынтық теңдеуі төмендегідей:

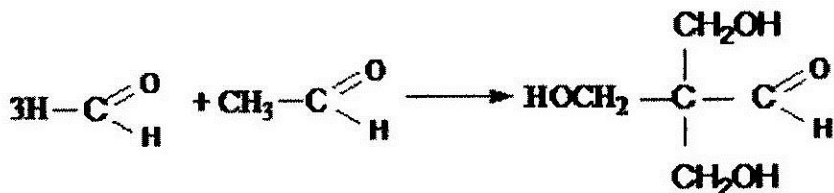


Альдегидте α -сутек атомы болмаса альдоль конденсациясы жүрмейді. Басқа альдегидтерде, мысалы, пропион альдегидінде, реакцияға әрдайым α -орындағы сутек түседі:

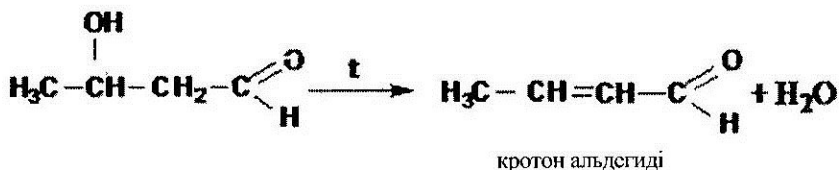


Конденсациялану реакциясына әр түрлі альдегидтердің молекулалары да түсе алады. Мысалы, формальдегид басқа альдегидтермен сілтілік металдардың

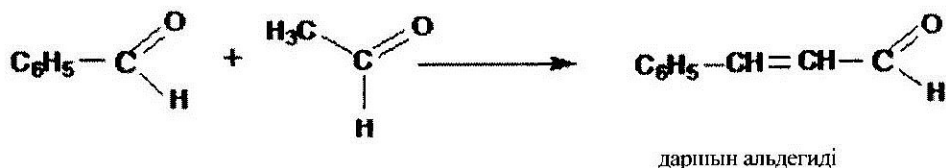
карбонаттары қатысында көп атомды альдегидспирттер түзе конденсацияланады:



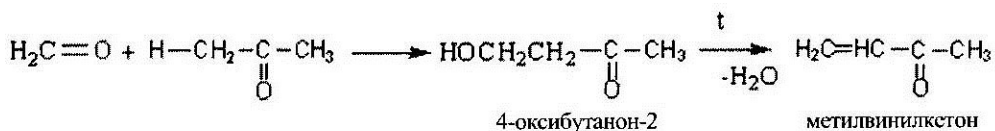
ә) Кротон конденсациясы. Альдолдер онша тұрақты емес, қыздырғанда суды бөліп шығарып, қанықпаған альдегидке айналады:



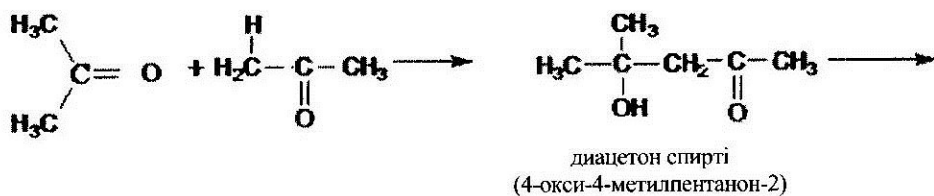
Ароматты альдегидтер, мысалы бензой альдегиді, α -сутек атомы болмағандықтан өзара конденсациялана алмайды, ал α -сутек атомы бар алифатикалық альдегидтермен кротон конденсациясына түседі:

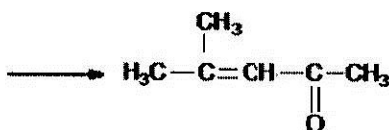


2) Альдегидтер мен кетондардың конденсациясы. Бұл реакцияда кетондар олардың карбонил тобының активтілігі альдегидтердікінен төмен болғандықтан метилендік компонент ретінде қатысады:



3) Кетондар мен кетондардың конденсациясы. Активтілігі жоғары кетондар (мысалы, ацетон) альдегидтер тәрізді альдол, кротон конденсацияларына түседі:





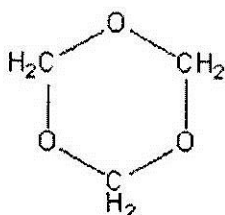
мезитил спирті
(4-метилпентен-3-он-2)

Полимерлену реакциялары. Альдсидтер полимерленгенде карбонил тобының қос байланысы үзіліп, бір молекуланың оттегі атомы екінші молекуланың карбонильдік көміртегісімен байланысады. Нәтижесінде сызықтық полимерлер немесе циклды қосылыстар түзіледі. Мысалы, формальдегидтің судағы ерітіндісін ұзақ сақтағанда сызықтық полимер – параформ немесе полиоксиметиленнің ақ тұнбасы түзіледі:

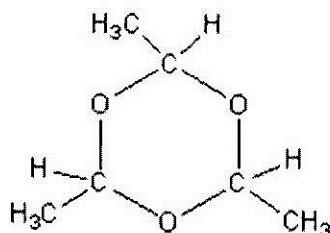


мұнда $n=10-50$

Қышқылдар қатысында (H_2SO_4 , HCl) қыздырғанда формальдегид циклды тример – триоксиметилен, ацетальдегид циклды тример – паральдегид және тетрамер – метальдегид түзеді:

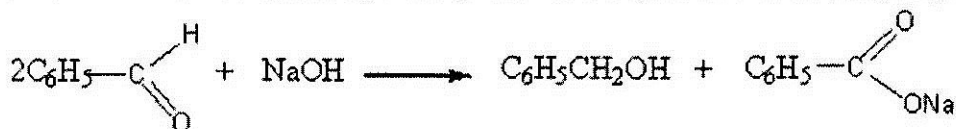


триоксиметилен



паральдегид

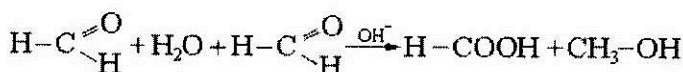
Канинциаро (Тищенко) реакциясы. α -сутек атомы жоқ ароматты альдегидтер концентрлі сілтілердің әсерінен бір молекуласы тотығып, екіншісі тотықсызданады:

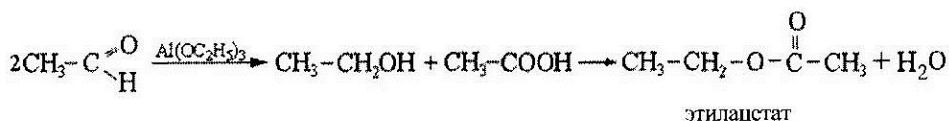


бензил спирті

натрий бензоаты

Алифатикалық альдегидтер де алюминий этилаты қатысында осыған ұқсас реакцияға түседі, ол Тищенко реакциясы деп аталады. Нәтижесінде күрделі эфирлер түзіледі:



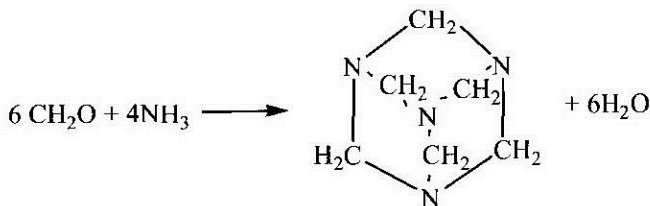


6. Маңызды өкілдері

Құмырсқа альдегиді (формальдегид) – өткір иісті, газ. 40%-дық ерітінді (формалин) немесе қатты қосылыстар триоксан $(\text{CH}_2\text{O})_3$ және параформ $(\text{CH}_2\text{O})_n$ түрінде сақтайды.

Өнеркәсіпте метанолдың буын жоғары температурада мыс (күміс) катализаторының үстінен өткізу арқылы алады.

Құрамында көмірсутек радикалының болмауы формальдегидтің химиялық қасиеттеріне бірқатар ерекшеліктер береді. Басқа альдегидтер сілтілердің әсерінен конденсациялану реакциясына түссе, формальдегид Каннищаро реакциясына түседі (жоғарыда қарастырдық). Сонымен бірге, формальдегид аммиакпен циклды қосылыс – уротропин (гексаметилентетрамин) түзеді (Бутлеров реакциясы, 1860):



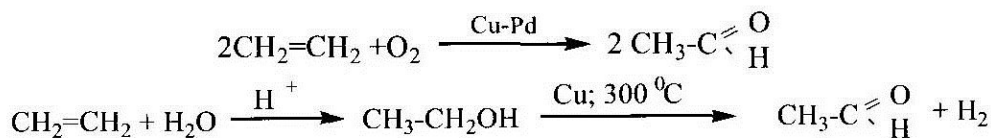
Уротропин медицинада дәрілік зат ретінде қолданылады.

Формалин күшті дезинфекциялаушы зат ретінде, анатомиялық препараттарды сақтау үшін қолданылады.

Формальдегидті фенолмен және карбамидпен поликонденсациялау арқылы фенолформальдегид, карбамид шайырларын – бағалы материалдар пластмассалар алынады.

Сірке альдегиді (ацетальдегид) өзіне тән өткір иісі бар, жеңіл қайнайтын ($t_k=21^\circ\text{C}$) сұйықтық.

Өнеркәсіпте, негізінен, Кучеров реакциясы бойынша алады. Сонымен қатар, этиленнен тікелей мыс-палладий катализаторы қатысында тотықтыру арқылы немесе этил спиртін алып, оны дегидрлеу арқылы алады:



Ацетальдегид сірке қышқылын, этил спиртін, этилацетат (Тищенко конденсациясы), метальдегид («құрғақ спирт»), паральдегид алу үшін қолданылады.

Ацетон өткір иісті сұйықтық, сумен барлық қатынаста араласады, өзі жақсы еріткіш.

Бұрын өнеркәсіпте ацетонды тек кальций ацетатын пиролиздеу арқылы алатын.

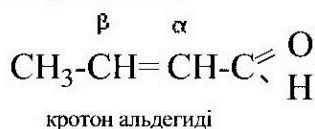
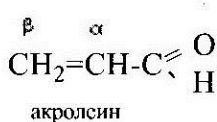
Қазіргі кезде басқа да әдістермен: сірке қышқылынан (буын MnO , Ti катализаторлары арқылы өткізіп), изопропил спиртін дегидрлеу және пропиленді тікелей катализдік тотықтыру арқылы алынады.

Ацетон - лактар, киноүлдірлер, жасанды ацетат жібегінің, ацетиленнің еріткіші ретінде, түтінсіз бытыра өндірісінде, хлороформ, йодоформ, полимерлер, т.б. көптеген органикалық синтезде қолданылады.

7. Қанықпаған альдегидтер мен кетондар

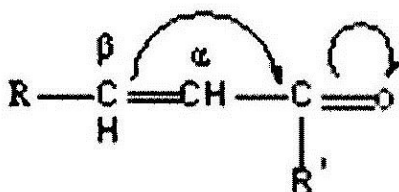
Қанықпаған альдегидтер мен кетондардың ішіндегі маңыздылары қосарланған немесе α -, β -қанықпаған альдегидтер мен кетондар.

Жалпы алу жолы альдегидтер мен кетондардың кротон конденсациясы. Осы әдіспен келесі α -, β -қанықпаған карбонильді қосылыстар алынған:



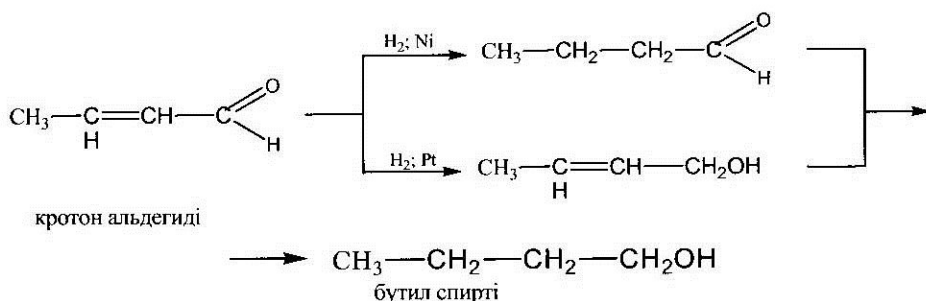
Егер $C=C$ қос байланысы карбонил тобынан бір $C-C$ жай байланыстан артық оқшауланған болса, әрбір топ өз алдына тәуелсіз қасиеттер көрсетеді.

α -, β -қанықпаған карбонильді қосылыстарда қосарланған қос байланыстар жүйесі пайда болады (1,3-дискондрдегі сияқты):

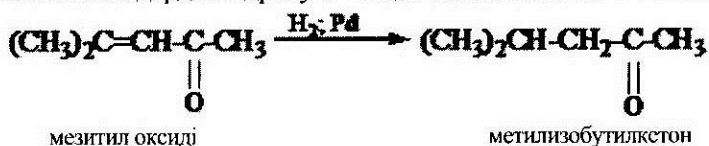


Қосылу реакцияларында реакция шарттарына қарай мұндай жүйелер 1,2-, 3,4-, 1,4-орындармен қатысуы мүмкін, яғни реакцияға тек карбонил тобы, немесе тек $C=C$ қос байланысы немесе скеуі де түсуі мүмкін. α -, β -қос байланысы карбонил тобымен қосарланғандықтан активтілігі жоғары болады. Мысалдар қарастырайық.

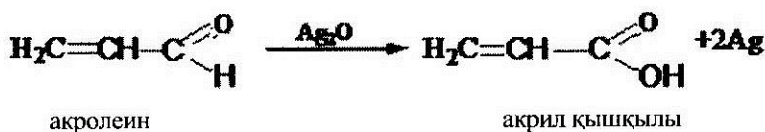
1) Гидрлеу. Гидрлеуді тек катализатор қатысында ғана емес, бөліну сәтінде сутекпен де жүргізуге болады. α -, β -қанықпаған альдегидтерді гидрлегенде қаныққан альдегидтер және қанықпаған спирттер түзіледі. Реакцияның ақырғы өнімі қаныққан спирттер:



α , β -қанықпаған кетондарды гидрлеу C=C қос байланысы бойынша жүреді:



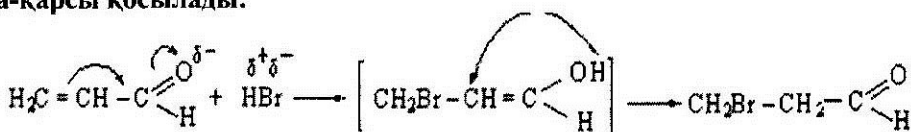
2) **Тотығу** – карбонил тобы бойынша да, C=C қос байланысы бойынша да жүруі мүмкін. Алайда, дымқыл күміс оксидінің әсерімен тек карбонил тобы тотығады:



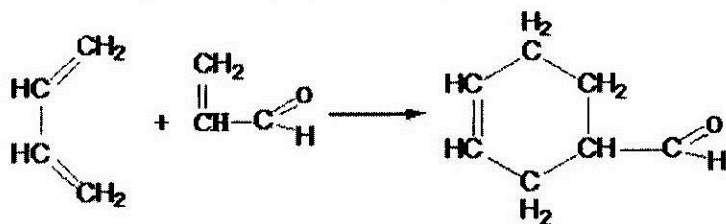
3) **Галогендеу**. Галогендер C=C байланысына қосылады:



3) **Галогенсутектер карбонил тобының әсерімен Марковников ережесіне қарама-қарсы қосылады:**



4) α , β -Қанықпаған карбонильді қосылыстар Дильс-Альдер реакцияларында диенофил ретінде әрекеттеседі:



Сонымен қатар, α , β -қанықпаған карбонильді қосылыстар карбонил тобына тән бірқатар реакцияларға түседі – циангидриндер, оксимдер, гидразондар, т.б. түзеді.

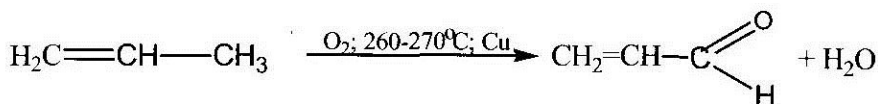
Бұлардың маңызды өкілдерін қарастырайық. **Акролеин** – аса жағымсыз иісті,

түссіз сұйықтық ($t_k=52\text{ }^\circ\text{C}$). Аты осы иісіне байланысты, «асте» – өткір, «oleum» – май, латын.

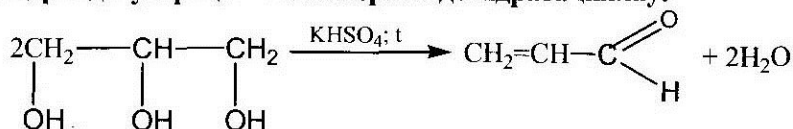
Өнеркәсіпте әр түрлі жолмен алады:

1) **Формальдегид пен ацетальдегидтің альдоль және кротон конденсациясы арқылы** (жоғарыда қарастырдық).

2) **Пропиленді тікелей катализдік тотықтыру:**



3) **Глицеринді сутартқыш агенттермен дегидратациялау:**



Акролсин әр түрлі органикалық синтезде және кейбір мөлдір, қатты пластмассалар алу үшін қолданылады.

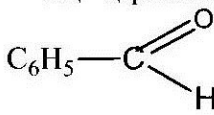
Кротон альдегиді – өткір, жағымсыз иісті сұйықтық, $t_k=102\text{ }^\circ\text{C}$.

Сірке альдегидінің альдоль-кротон – конденсациясы арқылы алынады.

Кротон альдегиді тотығып кротон қышқылын түзеді, ол көптеген полимерлер синтезінде қолданылады. Кротон альдегидін гидрлеп, май альдегидін және бутил спиртін алады.

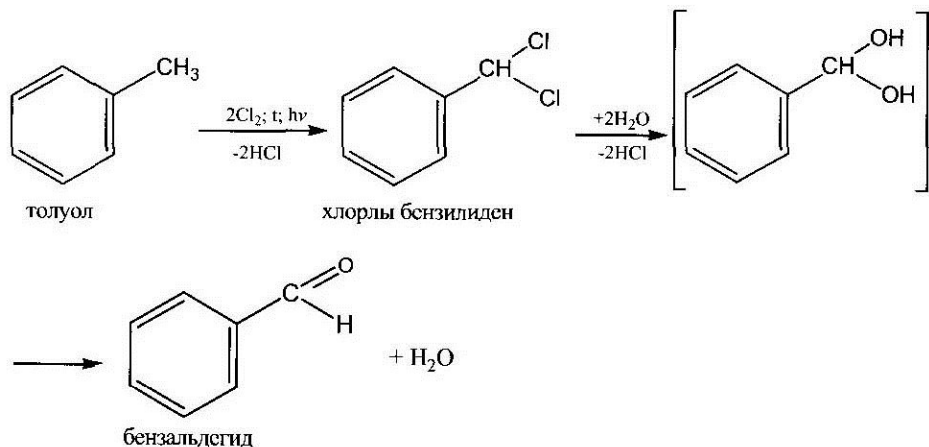
8. Ароматты альдегидтер мен кетондар

Ең қарапайым ароматты альдегид – **бензой альдегиді (бензальдегид)**

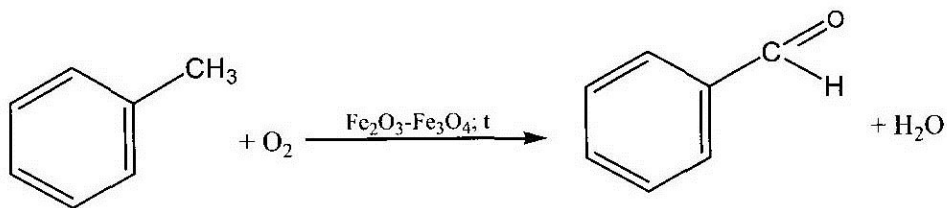


, табиғатта ащы бадамның құрамында кездеседі.

Өнеркәсіпте келесі схема бойынша толуолдан алады:

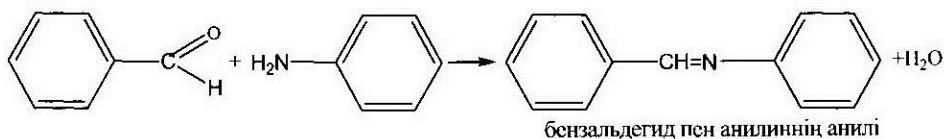


Бензальдегидті алудың басқаша жолы – толуолдың буын жоғары температурада темір оксидтері катализаторы арқылы өткізу:

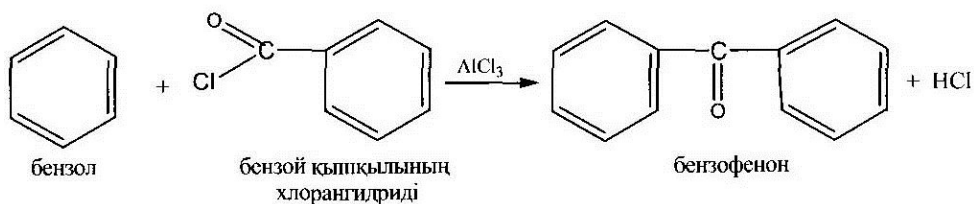
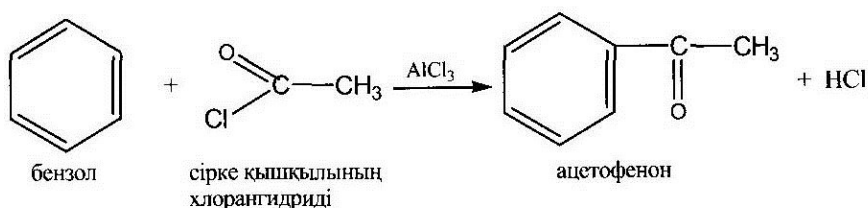


Бензой альдегиді химиялық қасиеттері бойынша алифатикалық альдегидтерге өте ұқсас.

Ароматты альдегидтер үшін маңызды реакциялардың бірі – ароматты аминдермен **анилдер (шифф негіздері)** түзуі:



Ароматты кетондардың қарапайым өкілдері – **ацетофенон** (алифатикалық ароматты кетон) және **бензофенон** (таза ароматты кетон). Бұлар Фридель-Крафтс реакциясы бойынша алынады:

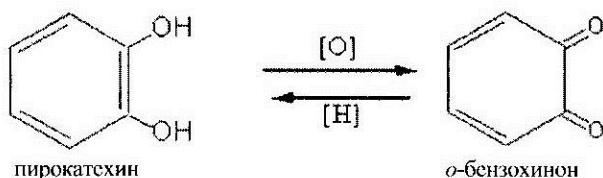
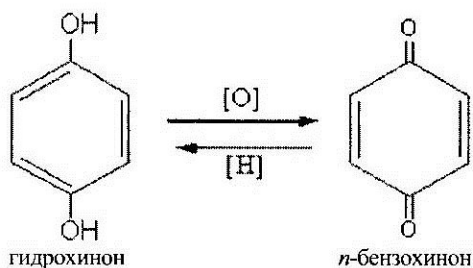


Ароматты кетондарға алифатикалық кетондардың барлық химиялық қасиеттері тән. Айырмашылығы – алифатикалық кетондардың активтілігі жоғары.

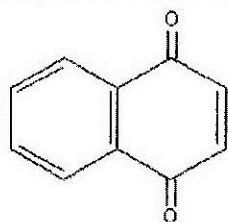
Ароматты альдегидтер мен кетондар бояулар синтезінде (бензальдегид) және хош иісті заттар алу үшін парфюмерияда қолданылады.

9. Хинондар

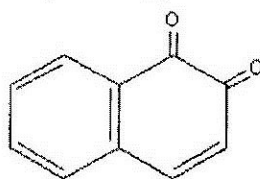
Орто- және пара-орындарда гидроксил топтары бар екі атомды фенолдар оңай тотығып, қосарланған байланыстар жүйесі бар циклды дикетондар – хинондар түзеді:



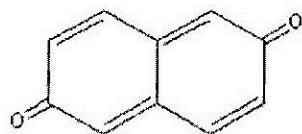
Нафтохинондар нафталинді тотықтырғанда (хром қоспасымен), одан да жәнілірек 1,2-, 1,4-, 1,6-диоксинафталиндерді тотықтырғанда түзіледі:



1-нафтохинон



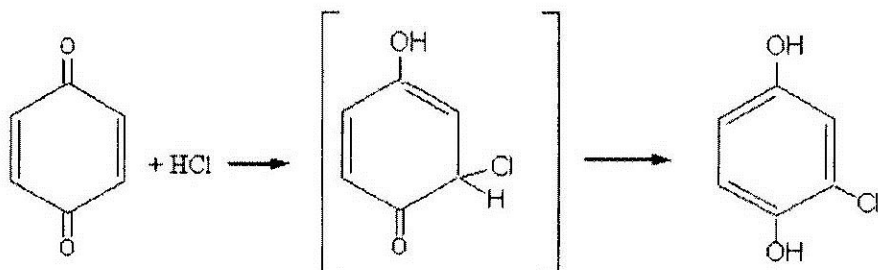
1,4-нафтохинон



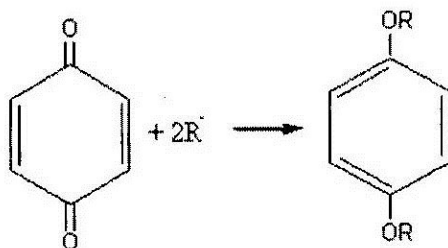
1,6-нафтохинон

Хинондарда ароматты қасиет жоқ, олар циклды қосарланған жүйе ретінде қанықпаған қосылыстарға және кетондарға тән қасиеттер көрсетеді.

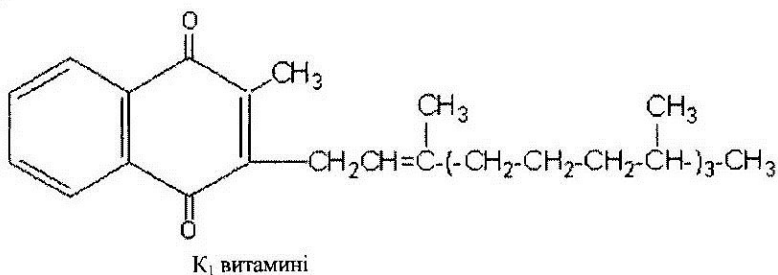
Хинондар өте реакцияға қабілетті заттар, олар тотықсызданғанда қайтадан кі атомды фенолдарға айналады. Хинондар көбінесе α , β -қанықпаған кетондар сияқты әр түрлі қосылыстарды – спирттер, аминдер, органикалық және минералды қышқылдарды қосып алады. Мысалы:



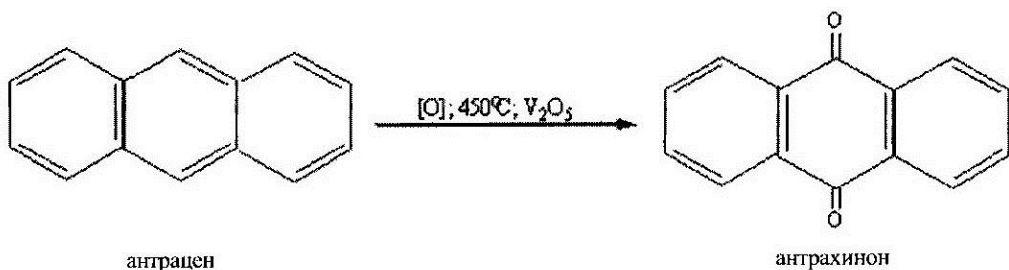
Хинон мономерлерді сақтағанда тұрақтандырғыш, бос радикалдық полимерленудің ингибиторы ретінде қолданылады. Ол бос радикалдармен жәніл әрекеттесіп, полимер тізбегінің өсуін тоқтатады:



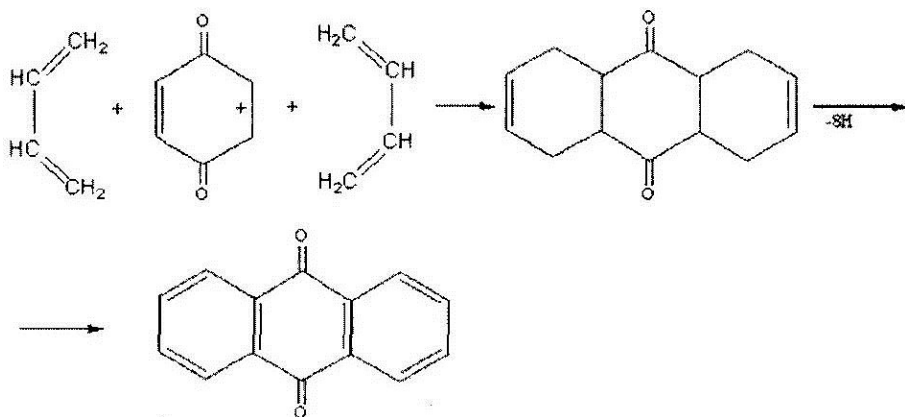
n-Нафтохинон биологиялық маңызы зор қосылыстардың негізін құрайды. Мысалы, К витамині (антигеморрагиялық витамин, филлохинон), Е витамині (α -токоферол):



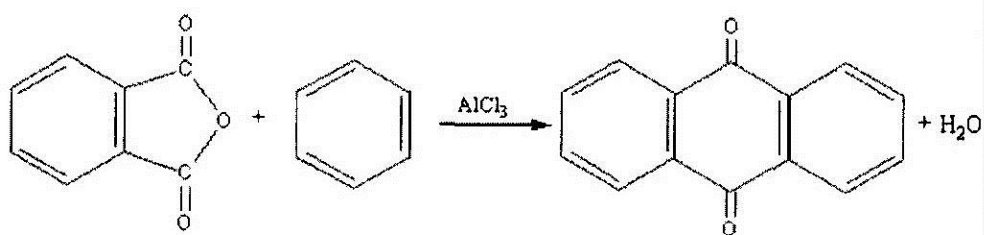
Тағы бір маңызды өкілі – **антрахинон**, ашық сары кристалды зат, $t_6=286^{\circ}\text{C}$. Оны өнеркәсіпте антраценді тотықтырып алады:



Диен синтезі арқылы бутадисен мен хиноннан алуға да болады:



Сондай-ақ, бензолды фтал ангидридімен конденсациялап алады:



Антрахинон бояғыш заттарды, ализарин синтездеуде қолданылады.

Ализарин бояуы (1,2-диоксиантрахинон) адамзатқа ежелден белгілі. Бұрын оны марена өсімдігінің тамырынан алған. Қазіргі кезде антрахиноннан синтездеу әдісі жолға қойылған - β-антрахинонсульфоқышқылыға бір мезгілде сілті және тотықтырғышпен (ауа немесе натрий хлораты) әсер етеді:

