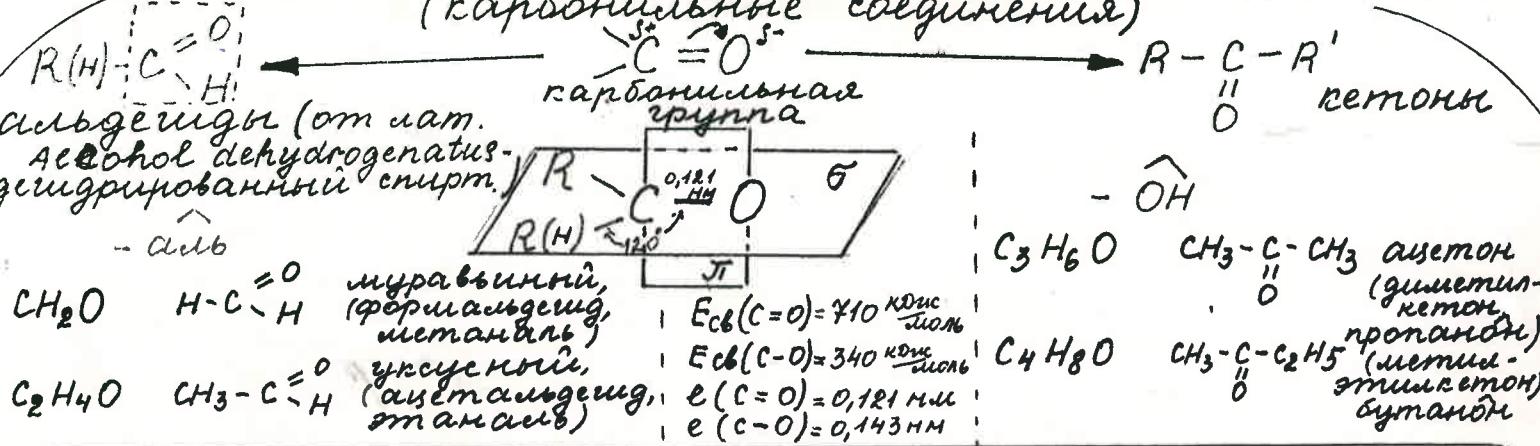


**АЛДЕГИДЫ КЕТОНЫ.**

(карбонильные соединения).



а) упрощенного скелета  $\text{CH}_3 - \overset{2}{\text{CH}} - \overset{1}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{3}{\text{O}}$  изомерии  $\leftrightarrow$   
 $\text{CH}_3$  диметилуксусный ангидрид  
 $(2\text{-методиокропан-1,2-дикарбонат})$

а) углеродного скелета  
 б) номенклатурное  $\text{C}=\text{O}$   
 $\text{CH}_3 - \overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}}$  метилизопропиленоктон  
 (3-метильбутанон-2)

С > Си < растворимость (CH <sub>3</sub> O) <sup>III</sup>		Свойства
CH <sub>3</sub> O(r)	CH <sub>3</sub> OH(m)	жидкое (т)
35-40° при рр CH <sub>2</sub> O - фрагмент		
$\text{CH}_3-\overset{\text{S+}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{S-}} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{S+}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CN}$	Реакции присоединения	$\text{C}^{\text{S+}}$
		$\text{C}^{\text{S+}}$
		нейтрал.-д. окислительно-кислотное
		первичное спиртов
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{H} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{LiAlH}_4]{\text{Kt, t}^{\circ}} \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH}$		спиртов
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{Kt, t}^{\circ}]{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		
		спиртов
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{H} + \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$		
альдегид + спирт → получается альдегид		
$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{H} + \text{HO}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3-\overset{\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$		
(кетонов не образуют) альдегид		

нестабильность:	$c > Mn$	расщепление $\angle (16 \log e)$
> та углеродородов,	$C_6H_5-C(CH_3)_2(m)$	стабильные ( $T$ )
> то соединений	$\overset{CH_3}{C}=\overset{CH_3}{C}(m)$	
всегда и вторичных	$\overset{CH_3}{C}-\overset{CH_3}{C}(m)$	
против		
стабильных по сродству	$C=O:$	$A:B \rightarrow A^++:B^-$
$\begin{matrix} S^+ \\ \searrow \\ C=O \\ \nearrow \\ S^- \end{matrix}$	I $\begin{matrix} > C=O + :B^- \\ \text{медленно} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \overset{1}{C}-O^- \\   \\ B \end{matrix}$
электроотрицательный	II $\begin{matrix} -C-O^- + A^+ \\ \text{быстро} \end{matrix}$	$\begin{matrix} -C-OA \\   \\ B \end{matrix}$
центр ионизации		
таким > заряд на углеродном атоме, тем выше		
активность.	$H-C=O$	$CH_3-C=O$
	$H$	$CHO$

### 5. Рекции замещения в R:

$$\text{CH}_3-\text{C}=\text{H} + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CCl}_3-\text{C}=\text{H} + 3\text{HCl}$$

хлоратъ

активность у хлоратъ выше  $\xrightarrow{\text{азотистый гидрата}}$

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + \text{H}-\ddot{\text{O}}\text{H} \rightleftharpoons \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$  идрагт  
 (ицратанисе)  $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$  формалдегид  
 (у других альдегидов и кетонов в свободном виде та же индикация не удастся)

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow[-6\text{H}_2\text{O}]{\text{изогр.}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \end{array} - \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \end{array} - \text{CH}_2$  уротропин

A. M. Тюменев (1860 г.)

(генерализованная тетраминия)

IV. Понятие:  $\overset{\text{H}}{\underset{\text{R'}}{\text{R}-\text{C}-\text{OH}}} + [\text{O}] \xrightarrow[t]{\text{H}} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{R}-\text{C}-\text{H}}} + \text{H}_2\text{O}$

- окисление спиртов  $\overset{\text{H}}{\underset{\text{R'}}{\text{R}-\text{C}-\text{OH}}} + [\text{O}] \xrightarrow[t]{\text{H}} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{R}-\text{C}=\text{O}}} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_2\text{O}$ : а)  $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[t^0]{\text{Kt(бронзовая медь и никель)}} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{2H}-\text{C}=\text{O}}} + 2\text{H}_2\text{O}$   
б)  $\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{неполное окисление метана}]{[\text{O}]} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{M}-\text{C}=\text{H}}} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$ : а) реакция Кугерова (1881)  
 $\text{CH}=\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t]{\text{Kt(Hg)}} \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$   
б)  $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[t]{\text{Kb(PdCl}_2 + \text{CuCl}_2\text{)}} 2\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$

**V. Применение:**

$\text{H}-\text{C}=\text{O}$  дезинфицирующее производство  
средство; производство пищевой  
и косметической продукции;

$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  широких  
направлений (устроний)  
в медицине (протравливание  
в % (протравливание  
семян)  
обработка конс. и т.д.)

производство  
чесночной пасты;  
томатной сироп;  
хлоргексидина → хлоро-  
форм;  
шампуней  
(сухого спирта)

Непредельные и ароматические альдегиды.

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(=\text{O})\text{H}$  - псевдоалdehyde с кипящими запахами, образуется при приготовлении лимонов. Получают из него акролеина.

- бесцветная псевдоалdehyde с запахом горького лимонада. (в листьях герани, в коротышках абрикосов) используется в производстве красителей, в пищевой, получение душистых веществ.

Реакции Канникуаро (1853) для ароматических альдегидов, не имеющих  $\alpha$ -водорода:

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$$

(одна молекула окисляется до кислоты, другая восстанавливается до спирта)