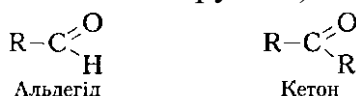


Тема: Карбонільні сполуки, альдегіди і кетони. Карбонові кислоти, вищі жирні кислоти. Ліпіди.

Аліфатичні альдегіди і кетони

Альдегіди і кетони - похідні вуглеводнів, в яких міститься одна або більше карбонільних груп C=O (оксогруп). Альдегідами називаються сполуки, в яких карбонільна група сполучена з вуглеводневим залишком і воднем, кетонами - якщо вона сполучена з двома вуглеводневими залишками (при цьому групу C=O називають ще кетогрупою):



Альдегіди та кетони аліфатичного ряду бувають насиченими і ненасиченими.

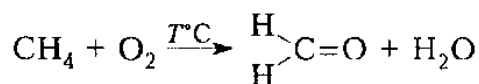
За замісничковою номенклатурою IUPAC альдегіди називають за назвою відповідного вуглеводню, додаючи закінчення **-аль**, а кетони додаючи закінчення **-он**. Нумерація ланцюга альдегідів починається з вуглецю оксогрупи, а кетонів - з кінця ланцюга, ближче до якого розташована карбонільна група. За тривіальною номенклатурою альдегіди називають за відповідними кислотами, в які вони перетворюються при окисненні, з додаванням у кінці назви альдегід. За радикально-функціональною номенклатурою кетони називають, перераховуючи вуглеводневі залишки (за алфавітом), які сполучені з карбонільною групою, з додаванням закінчення кетон.

Ізомерія альдегідів пов'язана з будовою вуглеводневого залишку, а кетонів - додатково з положенням C=O групи.

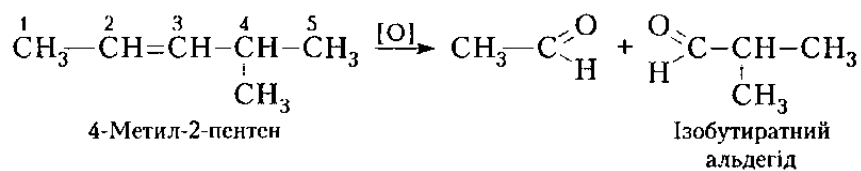
Методи одержання

До основних методів одержання альдегідів і кетонів належать окиснення насичених і ненасичених вуглеводнів, спиртів; оксосинтез, гідроліз галогенопохідних, гідратація алкінів тощо.

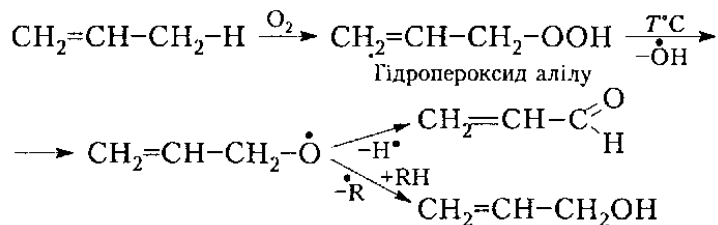
1. За допомогою окиснення. Окиснення алканів. Каталітичне неповне окиснення метану до формальдегіду є важливою промисловою реакцією, незважаючи на малий вихід:



Окиснення алкенів. Під дією сильних окисників (CrO₃, HNO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄) відбувається розрив подвійного зв'язку з утворенням альдегідів, кетонів та карбонових кислот:

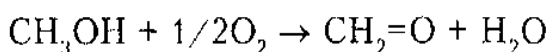


При окисненні насичених і ненасичених вуглеводнів молекулярним киснем, як правило, утворюються гідроперокси, які далі розпадаються на спирти та альдегіди:



Окиснення або каталітичне дегідрування спиртів. Дегідрування спиртів пояснює назву "альдегід". Альдегід - це продукт дегідрування спирту.

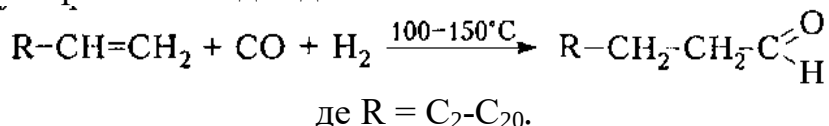
Каталітичне окиснення метанолу - основний промисловий метод добування формальдегіду:



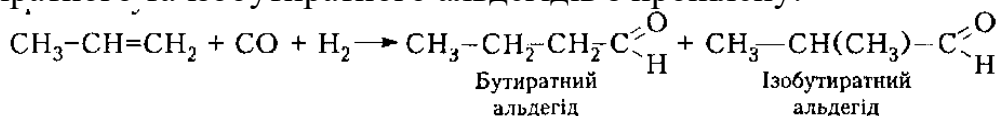
Окиснення етилену в присутності солей Pd. Промисловим методом одержання оцтового альдегіду є окиснення етилену у водних розчинах PdCl₂ і CuCl₂.

1. Оксосинтез (гідроформілювання алкенів) (О. Рослен, 1938 р.).

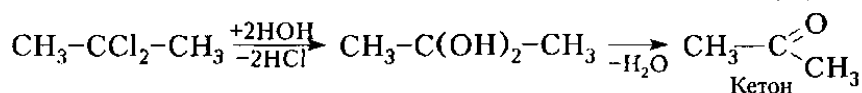
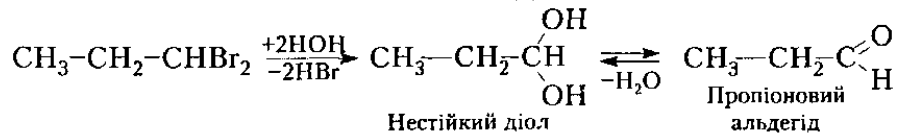
Алкени в присутності кобальтових каталізаторів під тиском взаємодіють з синтез-газом з утворенням альдегідів:



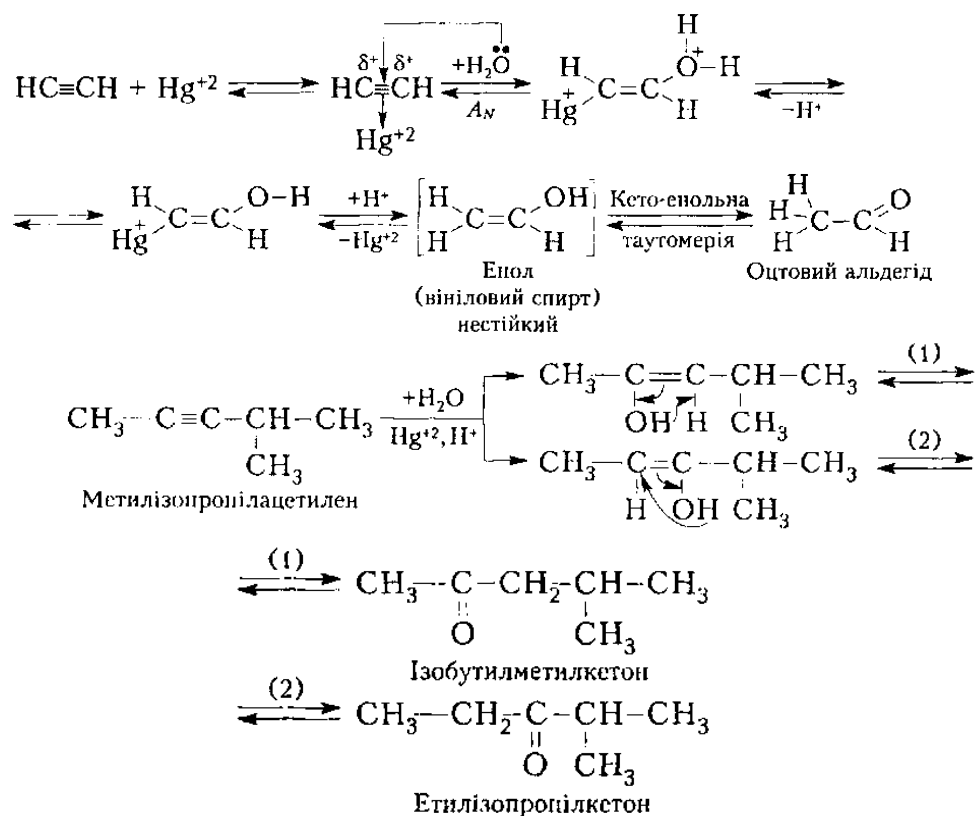
Реакцію з етиленом і пропіленом проводять у газовій фазі, а з алкенами C₄-C₂₀ - у рідкій. У промисловості таким способом отримують, наприклад, суміш бутиратного та ізобутиратного альдегідів з пропілену:



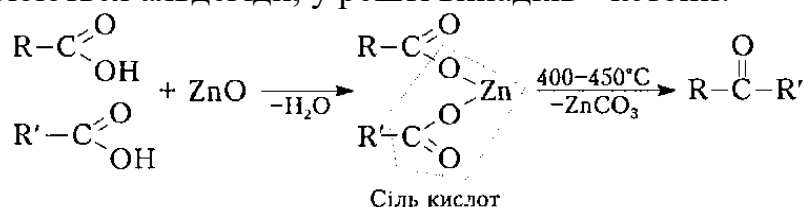
3. Гідроліз гемінальних галогенопохідних



4. Гідратація алкінів



5. Піроліз карбонових кислот. При пропусканні суміші карбонових кислот над MgO або ZnO утворюються солі кислот, які при високих температурах розкладаються на відповідні карбонільні сполуки та карбонати. Кислоти можуть бути однаковими або різними. Якщо одна з кислот мурашина, утворюються альдегіди, у решті випадків - кетони:



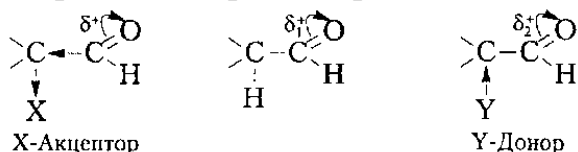
6. Інші методи одержання. Існує ще чимало методів одержання аліфатичних альдегідів і кетонів: озонування алкенів, ізомеризація оксиду етилену, окиснення гліколів і розщеплення α -гліколів при їх окисненні за допомогою HIO_4 , внутрішньомолекулярна дегідратація α -гліколів і пінаколінове перегрупування α -гліколів, з нітроалканів, розщеплення гідропероксидів кислотами тощо.

Фізичні властивості

Насичені альдегіди і кетони - це безбарвні рідини, крім метаналю, який за нормальних умов є газом. Вони характеризуються різким запахом. Температури їх кипіння нижчі, ніж спиртів, тому що для альдегідів і кетонів проявлення водневого зв'язку не характерне, причому кетони киплять при вищій температурі, ніж альдегіди з однаковою кількістю атомів вуглецю.

Унаслідок полярності зв'язків $\text{C}=\text{O}$ атом вуглецю набуває позитивного ефективного заряду, і його називають електрофільним центром, а кисень - негативного заряду, і його називають нуклеофільним центром. Тому атом

вуглецю взаємодіє з нуклеофілами, що є основною взаємодією C=O-групи альдегідів і кетонів у хімічних реакціях, а кисень - з електрофілами. Замісники акцепторної дії, які збільшують позитивний заряд на атомі вуглецю карбонільної групи, значно підвищують її реакційну здатність. Протилежний ефект спостерігається при донорній дії замісників:



де $\delta > \delta_1 > \delta_2$.

Отже, альдегіди і кетони, з одного боку, проявляють значні електрофільні властивості, а з другого - слабкі нуклеофільні, подібно до спиртів і естерів.

Альдегіди виявляють більшу хімічну активність порівняно з кетонами внаслідок двох основних чинників. По-перше, при наявності Другого вуглеводневого залишку R виникають стеричні перешкоди при атаці нуклеофілом електрофільного центра. По-друге, замісник R з +I - ефектом зменшує позитивний заряд на електрофільному атомі вуглецю карбонільної групи і збільшує негативний заряд на атомі кисню. Внаслідок цього ослаблюється здатність карбонільної групи до реакцій з нуклеофільними реагентами.

Хімічні властивості

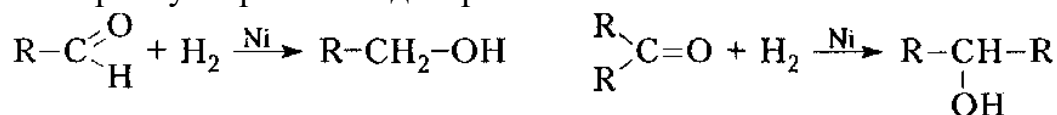
Головними видами хімічних реакцій альдегідів і кетонів є реакції:

- 1) приєднання за карбонільною групою,
- 2) конденсації,
- 3) заміщення,
- 4) окиснення і 5) полімеризації.

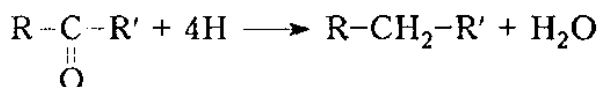
Реакції приєднання

Приєднання водню (гідрування)

При гідруванні альдегіди утворюють первинні спирти, кетони - вторинні, а при відновленні атомарним воднем кетонів крім одноатомних вторинних спиртів утворюються двотретинні гліколі - пінакони:



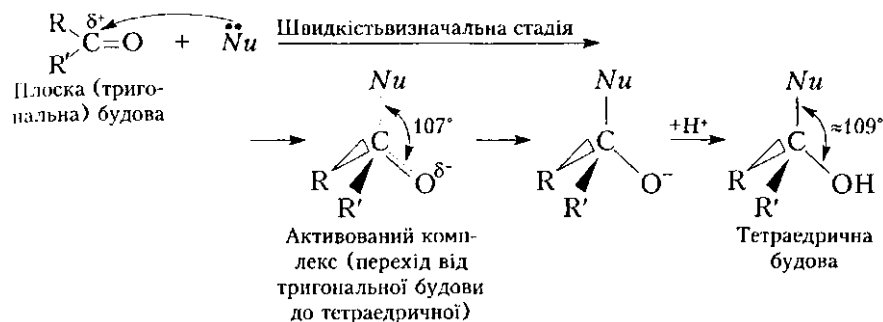
При дії концентрованої хлоридної кислоти HCl на амальгаму цинку проходить повне відновлення карбонільних сполук за Е. Клемменсеном (1913 р.) з утворенням насичених вуглеводнів:



Реакції нуклеофільного приєднання

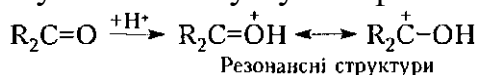
Реакції нуклеофільного приєднання найпоширеніші для карбонільної групи і проходять загалом через стадію активованого комплексу, в якому вирисовується майбутня тетраедрична будова сполуки реакції. На підставі

результатів кристалографії та квантовомеханічних розрахунків мінімуму вільної ентальпії встановлено, що нуклеофіл атакує площину карбонільної групи під кутом 107° і кут $Nu-C-O$ зберігає це значення в активованому комплексі:



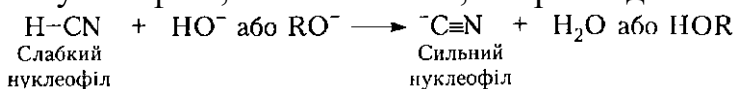
Для збільшення реакційної здатності органічних сполук, у тому числі альдегідів і кетонів, часто застосовують кислотний або основний каталіз.

Протонування карбонільних сполук при кислотному каталізі збільшує позитивний заряд атома вуглецю і полегшує його атаку нуклеофілом:



Тому у разі відсутності кислотної активації такі слабкі нуклеофіли, як вода, спирти або етери, реагують з більшістю альдегідів і кетонів дуже повільно.

При основному каталізі з нуклеофільних реагентів утворюються сильніші нуклеофіли, ніж початкові, наприклад:



Реакції нуклеофільного приєднання можна, у свою чергу, умовно поділити на три основні групи: 1) просте приєднання, 2) приєднання - відщеплення і 3) приєднання вуглецевих нуклеофілів.

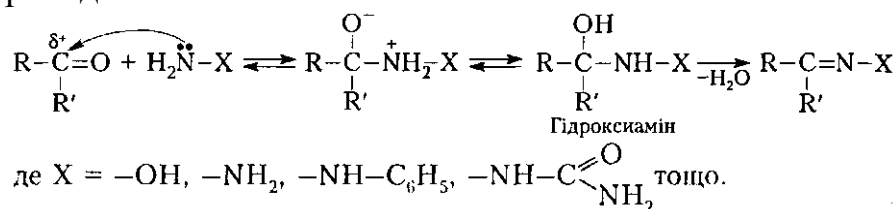
Кислотний каталіз — збільшення реакційної здатності сполуки під дією кислоти. Активація сполуки за допомогою $H^+(H_3O^+)$ — специфічний кислотний каталіз, а за допомогою всієї молекули кислоти — загальний кислотний каталіз.

Основний каталіз — збільшення реакційної здатності сполуки під дією основ. Активація сполуки за допомогою HO^- — специфічний основний каталіз, а за допомогою інших основ — загальний основний каталіз.

Приєднання — відщеплення

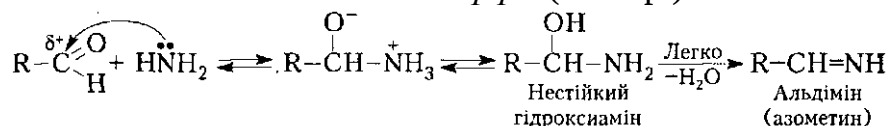
Приєднання азотовмісних нуклеofilів на зразок азотистих основ (первинних амінів) та аміаку до альдегідів і кетонів відбувається з подальшим відщепленням води внаслідок енергетичної вигідності утворення зв'язку $>C=N-$. Особливості цього процесу полягають у тому, що присутність кислот збільшує електрофільність атома вуглецю карбонільної групи, але одночасно зменшує нуклеофільність атома азоту завдяки зв'язуванню протоном кислоти його пари електронів. Тому необхідно підбирати такі проміжні умови, щоб одночасно відбувалася активація карбонільної групи і помітно не ослаблювалася нуклеофільна сила азотовмісної сполуки. У першу чергу це залежить від хімічної будови вихідних сполук.

Найважливішими є реакції карбонільних сполук з первинними амінами, які проходять таким чином:

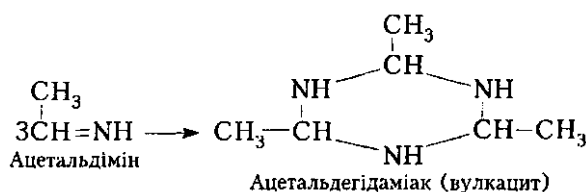


У цілому в кислому середовищі швидкість процесу визначається стадією утворення гідроксиамінів, а в лужному - стадією дегідратації.

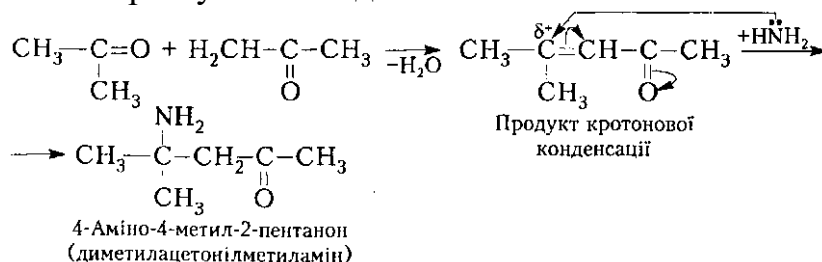
1. Взаємодія з аміаком. Взаємодія альдегідів з аміаком відрізняє їх від кетонів, оскільки останні з аміаком безпосередньо не реагують. !Утворені альдіміни ще називаються *основами Х. Шиффа* (1864 р.):



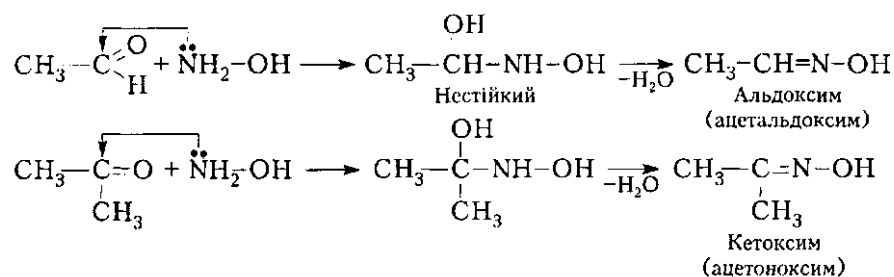
За умов реакції альдіміни здатні полімеризуватись у циклічні сполуки - альдегідаміаки:



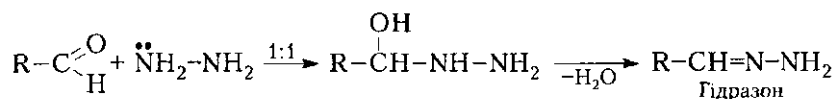
Кетони з аміаком реагують складніше і значно повільніше:



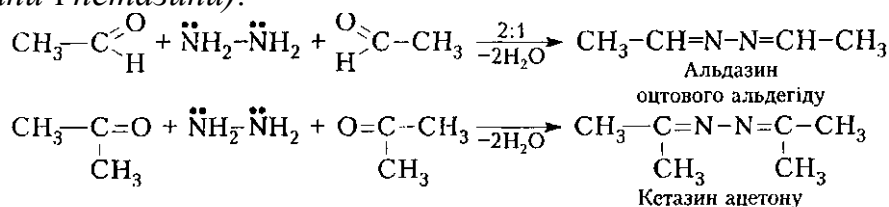
2. Взаємодія з гідроксиаміном. Взаємодія альдегідів і кетонів з гідроксиаміном застосовується для їх кількісного визначення. Отримані сполуки називаються *оксимами* {альдоксимами і кетоксимами відповідно). Взаємодія карбонільних сполук з гідроксиаміном відбувається таким чином:



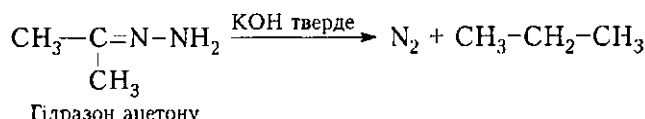
3. Взаємодія з гідрaziном та його похідними. Гідразин $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ може приєднуватися до карбонільних сполук у співвідношенні 1:1 або 1:2. У першому випадку утворюються *гідразони*:



При співвідношенні карбонільна сполука - гідразин 2:1 утворюються *азини (альдазини і петазини)*:

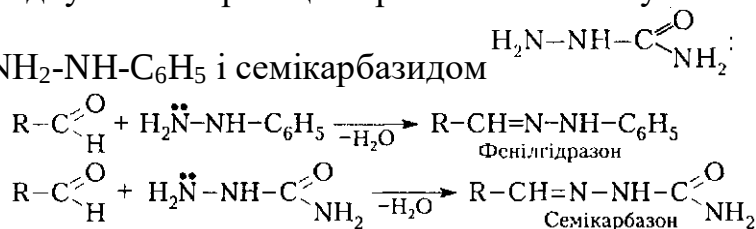


Гідразони при нагріванні перетворюються в алкани (М. Кіжнер, 1910 р.):



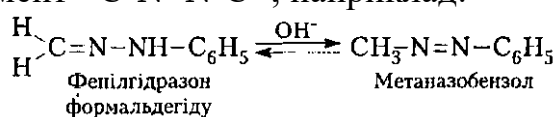
Використання сильнополярного диметилсульфоксиду як розчинника дозволяє проводити таку реакцію при кімнатній температурі {відновлення за Кіжнером}.

Аналогічно відбуваються реакції карбонільних сполук з фенілгідрaziном $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ і семікарбазидом

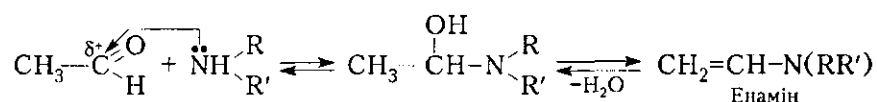


Реакції кетонів і альдегідів з останніми двома сполуками використовують для їх ідентифікації, оскільки отримані продукти є кристалічними речовинами, які можна виділити і визначити за температурою топлення.

Гідразони під дією лугів здатні ізомеризуватися в азосполуки, які містять у молекулі фрагмент $\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}\equiv$, наприклад:



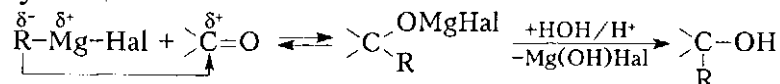
Вторинні аміни RR'NH реагують з альдегідами складніше, залежно від своєї будови та умов реакції, з утворенням води і нестійких ненасичених амінів (енамінів):



Приєднання вуглецевих нуклеофілів

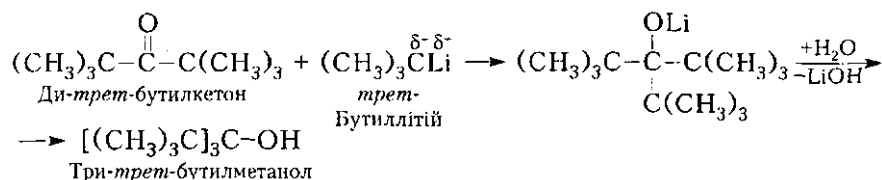
Головною рисою взаємодії карбонільних сполук з вуглецевими нуклеофілами є утворення між ними нового зв'язку С-С. Така взаємодія проходить шляхом як простого приєднання, так і приєднання -відщеплення.

1. Взаємодія з реактивами Гріньяра та іншими металорганічними сполуками. Алکیلна складова R є нуклеофілом, який легко приєднується до електрофільного вуглецю:

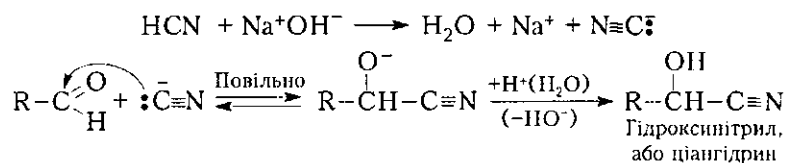


При застосуванні мурашиного альдегіду одержують первинний спирт, інші альдегіди утворюють вторинні, а кетони - третинні спирти.

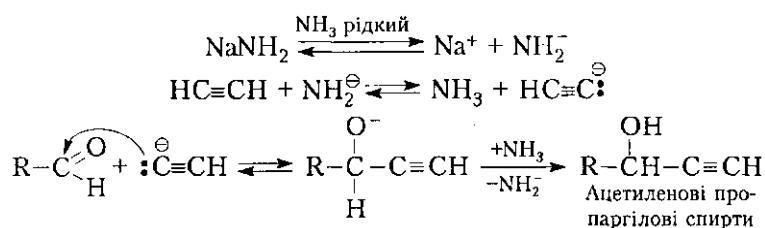
Привертають увагу реакції карбонільних сполук з літійорганічними. Це дозволяє синтезувати такі сполуки третинної будови, які за допомогою реактивів Гріньяра не утворюються внаслідок просторових перешкод, наприклад:



2. Взаємодія з ціанідною кислотою. Реакція карбонільних сполук з ціанідною кислотою HCN широко використовується для синтезу карбонових кислот та їх похідних. Механізм цієї реакції було встановлено ще 1903 р. (А. Лепворт), і він полягає в нуклеофільній атаці ціанід-іонана карбонільний вуглець. Ціановодень - слабкий нуклеофіл, і в кислому середовищі реакція проходить надзвичайно повільно. Для збільшення швидкості застосовують основний каталіз за допомогою органічних основ, лугів, які прискорюють дисоціацію ціанідної кислоти з утворенням сильного нуклеофілу $\text{N}\equiv\text{C}^-$, наприклад:

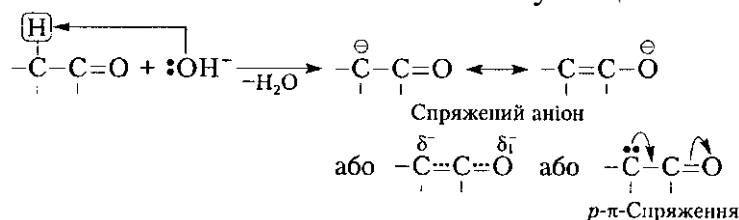


3. Взаємодія з ацетиленами. При взаємодії альдегідів і кетонів з ацетиленом та його монопохідними утворюються ацетиленові спирти різної будови. Оскільки ацетилен та його монопохідні, які містять термінальний водень, відносяться до слабких кислот, то з метою підвищення їх нуклеофільності застосовують основи аналогічно прикладу з ціанідною кислотою. При цьому утворюються сильніші нуклеофіли. Як основи використовують рідкий аміак, амід натрію, гідроксид калію:

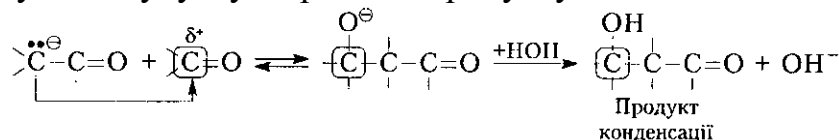


Реакції конденсації

До великої групи реакцій альдегідів і кетонів належать реакції конденсації з утворенням нових С-С або С=С-зв'язків. Вони засновані на підвищеній реакційній здатності атомів водню в α-положенні відносно карбонільної групи внаслідок проявлення її негативних І та М-ефектів. Здебільшого такі реакції проходять у присутності основних або кислотних каталізаторів. При дії основних каталізаторів з карбонільної сполуки утворюється аніон, який стабілізується завдяки р-π-спряженню і проявляє нуклеофільні властивості головним чином атомом вуглецю:



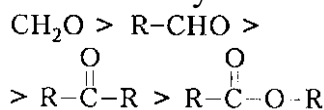
Вища нуклеофільність атома вуглецю пояснюється енергетичною вигідністю утворення нового зв'язку С-С приблизно на 90 кДж/моль, ніж зв'язку С-О, незважаючи на більшу електронегативність атома кисню або його здатність приймати до себе негативний заряд. Спряжений аніон атакує іншу карбонільну молекулу з утворенням продукту конденсації:



Наведена принципова схема реакції характерна для всіх органічних сполук, які містять атом або атоми водню в α-положенні до С=О-групи. Крім альдегідів та кетонів реакції такого алгоритму спостерігаються для естерів і похідних карбонових кислот.

За характером взаємодії між собою в наведених процесах сполуки поділяються на *карбонільні* та *метиленові компоненти*.

Загалом до карбонільної компоненти можна віднести всі карбонільні сполуки. Для деяких з них здатність взаємодіяти з нуклеофілом зменшується в ряду:



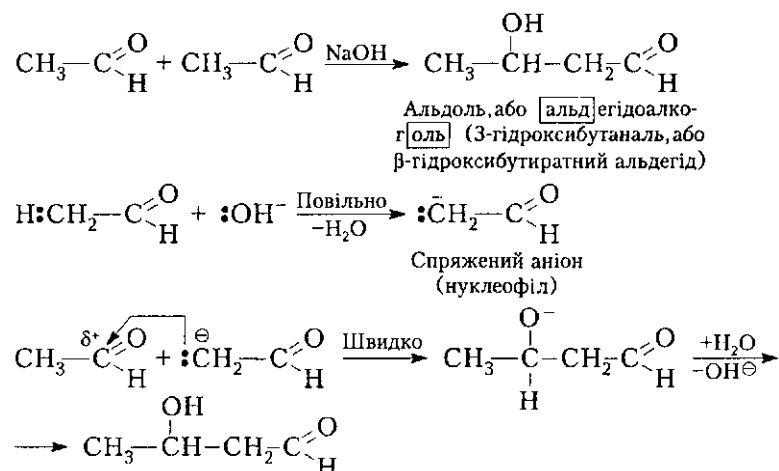
Метиленовою компонентою крім карбонільної сполуки може бути практично будь-яка, що містить атом водню в α-положенні відносно

Карбонільні компоненти — сполуки, які містять у молекулі карбонільну С=О-групу.

Метиленові компоненти — сполуки, які містять в α-положенні до карбонільної або іншої групи електроноакцепторного характеру атом(и) водню.

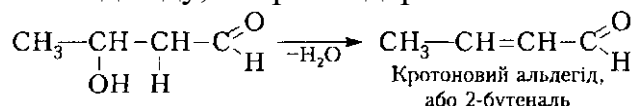
електроноакцепторного замісника на зразок -NO, -NO₂, -SO₂, -CN, -CCl₃ (так звані С-Н-кислоти).

1. Альдольна конденсація. Альдегіди в лужному середовищі вступають у реакції альдольної конденсації (О. Бородин, Ж. Вюрц, 1872 р.) за механізмом:



Спочатку під дією основного каталізатора - гідроксид-аніона або етоксид-аніона C₂H₅O⁻ з оцтового альдегіду утворюється спряжений аніон - сильний нуклеофіл, який атакує електрофільний центр карбонільної групи наступної молекули оцтового альдегіду. Одержаний у результаті такої взаємодії алкоголятний аніон швидко перетворюється в альдоль.

Синтезовані альдоли при нагріванні, як правило, легко відщеплюють воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Процес добування ненасиченого альдегіду або кетону з альдолю називається *кратоновою конденсацією*, за назвою альдегіду, вперше одержаного таким методом:



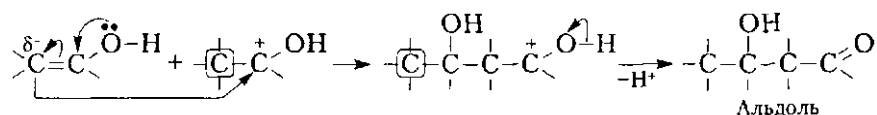
Альдегіди здатні вступати до альдольної конденсації і в кислому середовищі, але зупинити реакцію на стадії альдолю при цьому досить важко, і найчастіше отримується продукт кратонової конденсації.

На відміну від лужного каталізатора, який діє лише на метиленову компоненту, при кислотному каталізі спостерігається дія як на метиленову, так і на карбонільну компоненту з протонізацією атомів кисню:

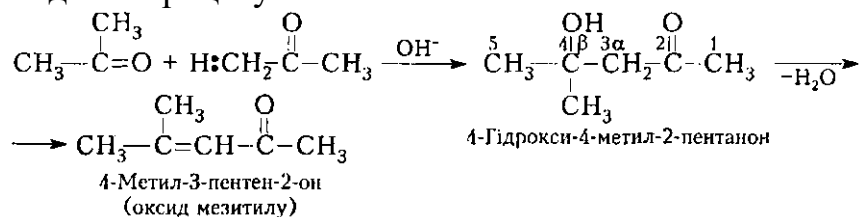


Для протонованої метиленової компоненти характерне відщеплення H⁺ від групи OH з утворенням вихідної карбонільної сполуки або від α-вуглецевого атома з утворенням енолу. В енолі під впливом +М-ефекту атома кисню та -І-ефекту вінільної групи електронна густина л-зв'язку зміщена від

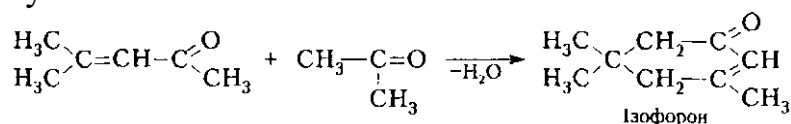
гідроксильної групи, внаслідок чого енол реагує далі з активованою карбонільною компонентою за схемою:



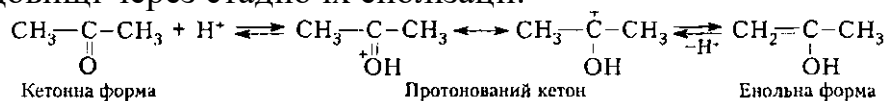
У цілому альдольна конденсація кетонів відбувається в жорсткіших умовах при нагріванні і застосуванні сильніших основ. Утворений з ацетону альдол 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон, або β-гідроксикетон, також легко відщеплює воду, перетворюючись у ненасичений кетон в умовах "кратонової" складової процесу:



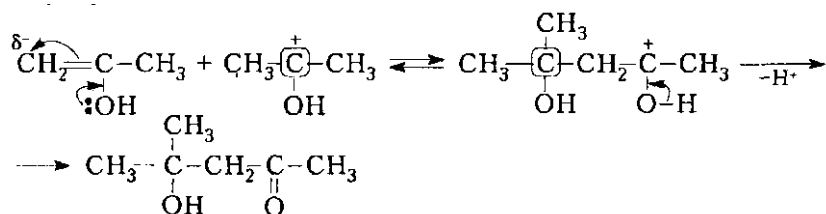
Вихід альдолу при застосуванні м'якого лужного каталізатора на зразок K_2CO_3 або $\text{Ba}(\text{OH})_2$ незначний (до 4% у наведеному прикладі), що свідчить про малу швидкість взаємодії нуклеофільного аніона $:\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ з карбонілом іншої молекули. Заміна карбонату калію сильнішим основним каталізатором карбідом кальцію CaC_2 викликає альдольно-кратонову конденсацію з утворенням оксиду мезитилу. При дії дуже сильного каталізатора, наприклад етилату натрію NaOC_2H_5 , кінцевим продуктом реакції може бути ізофорон, продукт конденсації трьох молекул ацетону. Утворення ізофоруна можна уявити як взаємодію оксиду мезитилу з третьою молекулою ацетону:



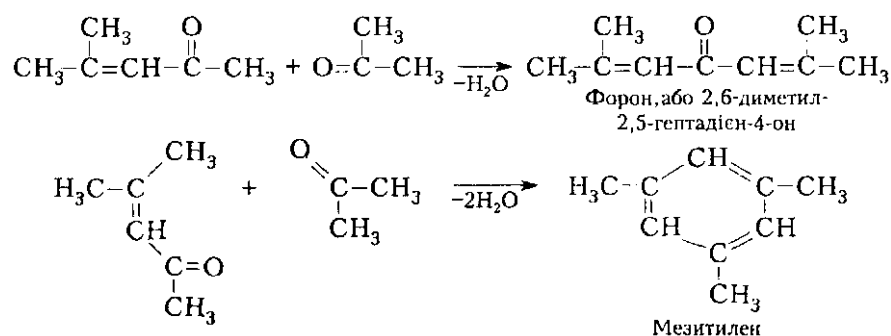
У цілому альдольно-кратонова конденсація кетонів легше проходить у кислому середовищі через стадію їх енолізації:



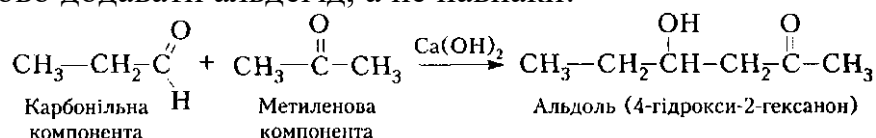
Енольна форма кетону взаємодіє з іншою молекулою протонованого кетону з утворенням альдолу:



У сильнокислому середовищі для альдолів, якими є третинні спирти, звичайно характерна дегідратація з утворенням оксиду мезитилу. В умовах реакції оксид мезитилу реагує з наступною молекулою ацетону і кінцевим продуктом, на відміну від реакції в лужному середовищі, є форон (у присутності газоподібного HCl) або мезитилен (у присутності концентрованої H_2SO_4):



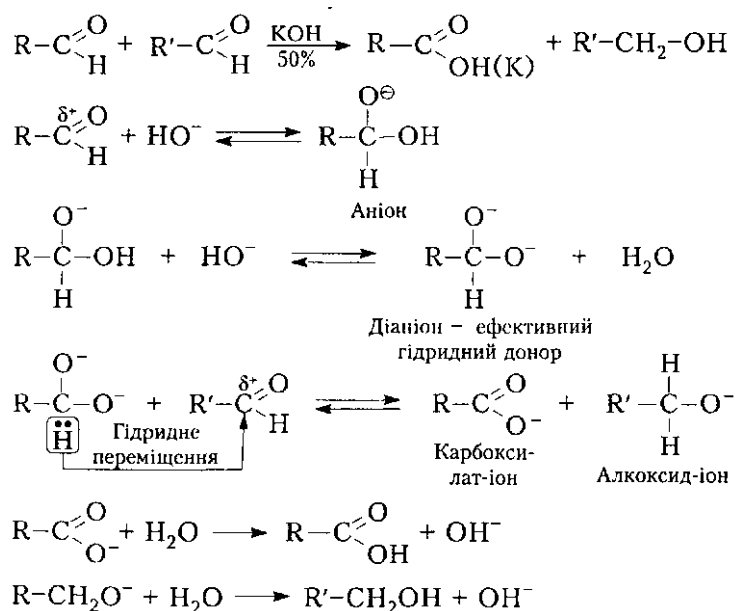
Суміші двох різних альдегідів, крім тих, що не містять в α -положенні атомів водню, вступають у перехресну альдольну конденсацію з утворенням, як правило, чотирьох різних альдолів. При конденсації альдегідів з кетонами карбонільна група альдегіду внаслідок більшого позитивного заряду на атомі вуглецю порівняно з кетоном завжди є карбонільною компонентою і взаємодіє з метиленовою компонентою кетону. З метою уникнення альдолізації альдегіду, як активнішої сполуки, необхідно до лужного розчину кетону поступово додавати альдегід, а не навпаки:



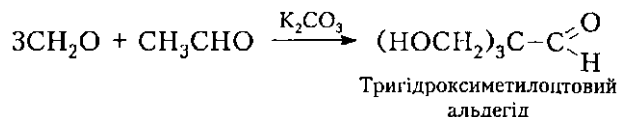
Загалом для уникнення перехресної альдолізації як карбонільну компоненту використовують у першу чергу формальдегід CH_2O , бензальдегід $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$, триметилоцтовий (піваліновий) альдегід $(\text{CH}_3)_3\text{C-CHO}$ тощо.

Для альдегідів, які не містять атома водню в α -положенні, в лужному середовищі спостерігається інший тип конденсації - реакція диспропорціювання.

2. Реакція диспропорціювання. Реакція диспропорціювання, або *реакція С. Канніцаро* (1853 р.), для альдегідів проходить у сильнолужному середовищі з утворенням продуктів окиснення - карбонових кислот і продуктів відновлення - спиртів. Вона є процесом окиснення - відновлення і відбувається за таким механізмом:



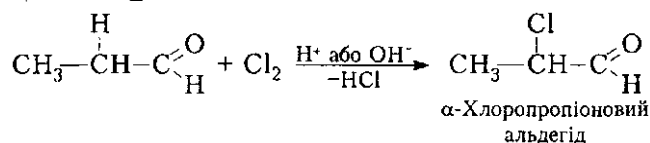
Реакцію Канніццаро можна застосовувати в одному процесі разом з альдольною конденсацією, що використовують, наприклад, при синтезі пентаеритриту. Так, формальдегід у присутності K_2CO_3 вступає в реакцію альдольної конденсації з оцтовим альдегідом з утворенням тригідроксиальдегіду:


$$(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\underset{\text{Гидридный}}{\overset{\text{O}}{\parallel}}\text{C} + \text{CH}_2=\text{O} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} (\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\underset{\text{Пентаэритрит}}{\text{CH}_2}\text{OH} + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-(\text{H})^+$$
$$\text{CH}_2=\text{O} \xrightarrow{+\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O}^- \end{array} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{H}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$$
$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} + \text{H} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{R}' \end{array} \xrightarrow{\text{Al(OR)}_3} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OCH}_2\text{R}' \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} + \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\overset{-}{\text{Al}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\
 | \\
 \text{H} \\
 \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\overset{-}{\text{Al}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \longrightarrow \\
 \longrightarrow \text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{-}{\text{Al}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons \\
 \text{Гібридне переміщення} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O} + \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\
 \text{Етилацетат}
 \end{array}$$

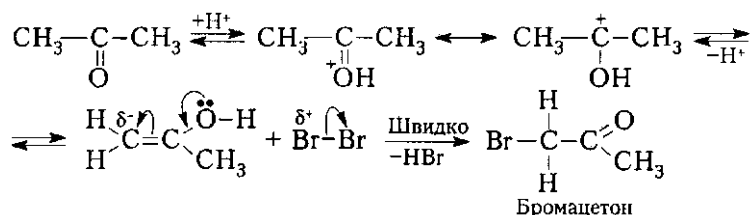
При надлишку алкоголяту алюмінію може відбуватися реакція повного відновлення альдегіду за Мейєрвейном - Верлєсєм - Понндорфом.

Реакції заміщення

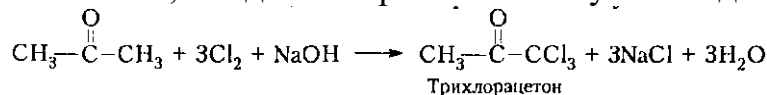
Реакції заміщення водню біля α-вуглецевого атома відносно карбонільної групи (галогенування, нітрузування) є реакціями електрофільного заміщення S_E :



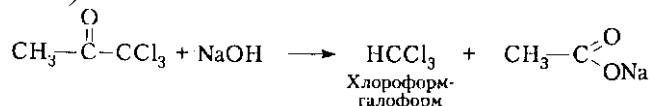
Реакція відбувається найчастіше в кислому середовищі з утворенням проміжних енолів. При цьому швидкість процесу, наприклад галогенування, залежить не від концентрації галогену, а лише від швидкості утворення енолу:



Часто при галогенуванні реакція проходить до повного заміщення атомів водню в α-положенні, і виділити проміжні сполуки не вдається:

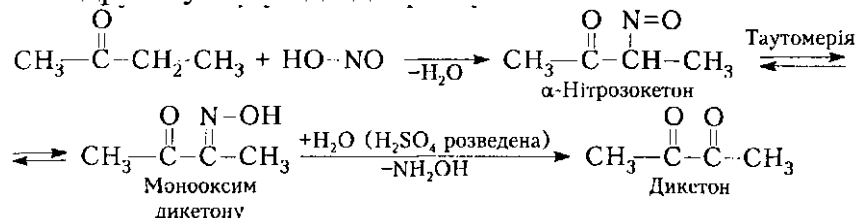


У лужному середовищі отримані сполуки на зразок трихлорацетону не стійкі і легко розщеплюються на *галоформ* і сіль карбонової кислоти (*галоформне розщеплення*):



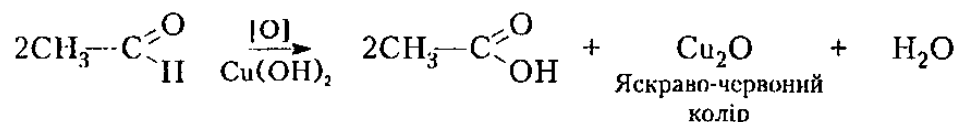
Галоформну реакцію застосовують для якісного визначення метилкетонів.

З допомогою реакції нітрузування кетонів одержують дикетони, оскільки нітрозокетони здатні до нітрато-оксимної таутомерії, і оксими, у свою чергу, легко гідролізуються до дикетонів:

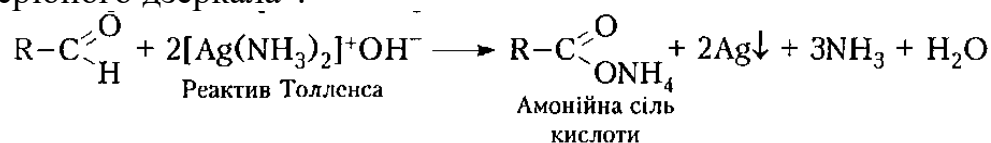


Реакції окиснення

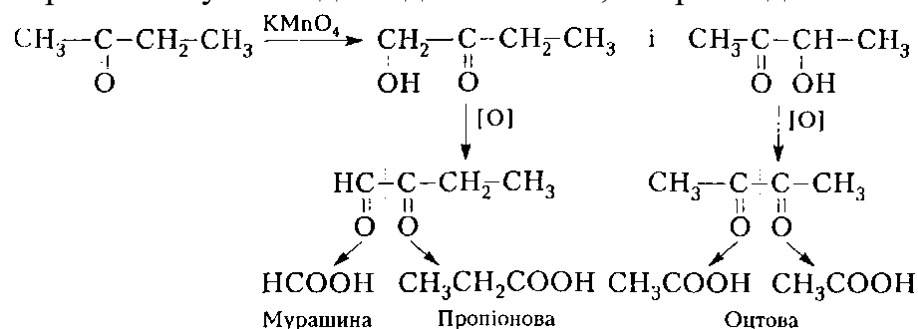
Альдегіди легко окислюються в присутності багатьох окисників до відповідних кислот. Так, широко використовують для ідентифікації альдегідів реакції їх окиснення під дією гідроксиду міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла називається "реакцією срібного дзеркала":



Кетони в наведені реакції не вступають, і їх окиснення відбувається складніше, з розривом вуглецевого ланцюга з обох боків карбонільної групи. При цьому утворюється суміш відповідних кислот, наприклад:

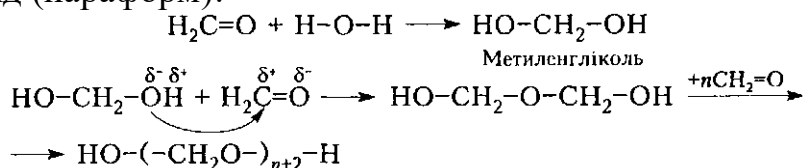


У випадку розгалужених кетонів утворюються низькомолекулярніші кислоти.

Реакції полімеризації

Реакції полімеризації характерні лише для альдегідів, в першу чергу для формальдегіду.

При ступінчастій полімеризації формальдегіду у водних розчинах залежно від умов з формаліну утворюється α-поліоксиметилен або параформальдегід (параформ):

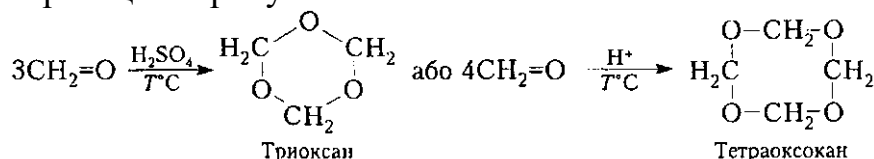


де $n = 8:100$ (параформ) і $100 < n < 1000$ (α-поліоксиметилен).

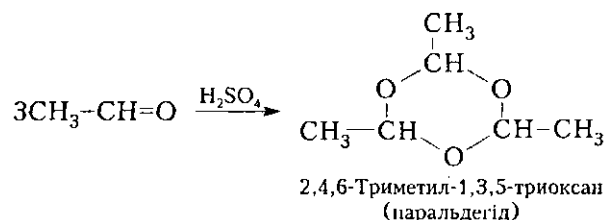
Обидві форми полімеру формальдегіду при нагріванні легко деполімеризуються, що й використовують для добування формальдегіду в газоподібному стані високого ступеня чистоти.

Деполімеризація високомолекулярної сполуки — процес одержання мономеру з полімеру.

Формальдегід схильний вступати також у реакції циклічної полімеризації в присутності кислот:

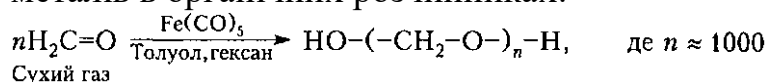


Здатність до циклічної полімеризації проявляє й оцтовий альдегід:

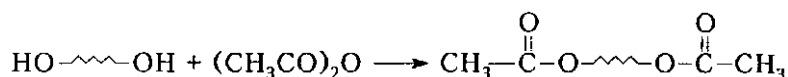


Циклічні тримери (тетрамери) формальдегіду залежно від умов здатні до деполімеризації при нагріванні і, що особливо важливо, до подальшої полімеризації з утворенням високомолекулярного поліформальдегіду.

Формальдегід полімеризується також завдяки розкриттю л-зв'язку карбонільної групи в присутності каталізаторів на зразок оксиду алюмінію, амінів, карбонілів металів в органічних розчинниках:

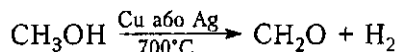


Такий високомолекулярний поліформальдегід застосовується для виробництва синтетичного волокна. Для підвищення його термічної стабільності кінцеві гідроксильні групи ацилюють оцтовим ангідридом, що дозволяє збільшити стійкість полімеру при нагріванні у відсутності кисню до 250°C:

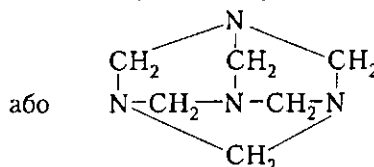
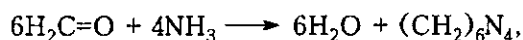


Окремі представники

Мурашиний альдегід (формальдегід) - прозорий газ з різким запахом, отруйний. Його 40%-ний водний розчин (формалін) широко використовується для синтезу високомолекулярних сполук (смоли, пластмаси, волокна), в органічному синтезі, для дезинфекції. У промисловості формальдегід отримують каталітичним окисненням або дегідруванням метанолу і неповним окисненням метану:



На основі формальдегіду у великій кількості отримують уротропін, або гексаметилентетрамін, який застосовується при виробництві пластичних мас, вибухівки, ліків:



Оцтовий альдегід - рідина з різким запахом, виробляється у великих кількостях для одержання оцтової кислоти, етанолу, дивінілу, етилацетату, оцтового ангідриду тощо.

Ацетон - прозора рідина, ефективний розчинник для багатьох органічних сполук. Широко використовується у виробництві ацетатного шовку, пороху, фото- і кіноплівки, органічного скла тощо.

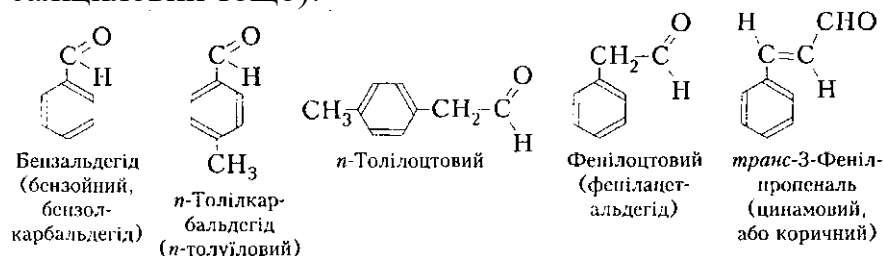
Ароматичні альдегіди і кетони. Хінони

Ароматичними альдегідами і кетонами називаються сполуки, які містять альдегідну $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ або карбонільну групу $>\text{C}(=\text{O})$ в молекулі з одним як мінімум ароматичним ядром. Вони бувають чисто ароматичними або аліфатично-ароматичними.

Хінони належать до циклічних кетонів без ароматичного характеру.

Ароматичні альдегіди і кетони

Назви аренальдегідів за систематичною номенклатурою IUPAC утворюють з назви аренового залишку Ar і закінчення *карбальдегід*. Для $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COH}$ переважно застосовують напівтривіальну назву бензальдегід поряд з бензолкарбальдегідом, або бензенкарбальдегідом. Широко використовують тривіальні назви ароматичних альдегідів від назв відповідних кислот, в які вони переходять при окисненні (бензойний, цинамоновий, саліциловий тощо):



Назви ароматичних кетонів за систематичною номенклатурою утворюються від назв вуглеводнів, у структурі яких розміщені арильні залишки, і закінчення *-он*. Для радикально-функціональної номенклатури назви складаються з назв вуглеводневих груп, перелічених за алфавітом та закінчення *-кетон*.

Традиційно для аренкетонів залишилося багато тривіальних і напівтривіальних назв: ацетофенон, бензофенон, кетон Міхлера тощо:

