

**ЛЕКЦ №9**

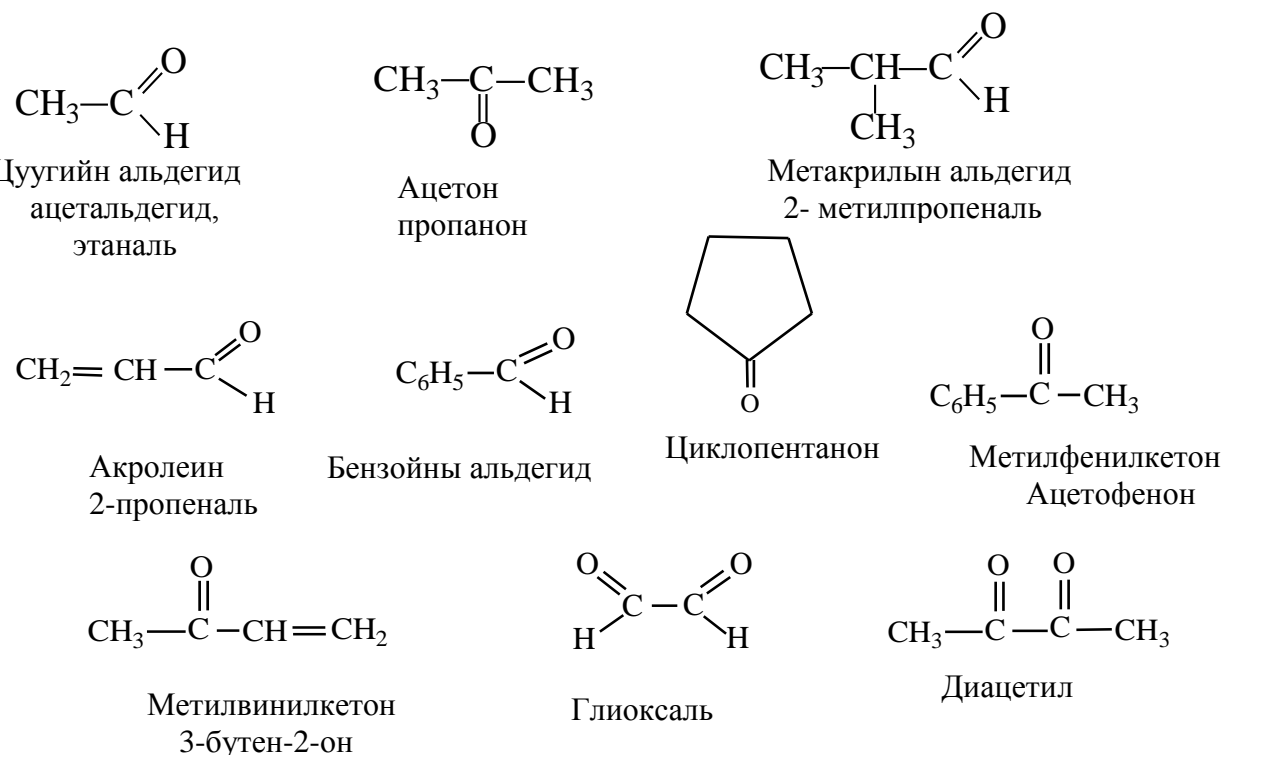
**АЛЬДЕГИД БА КЕТОНУУД**

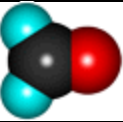
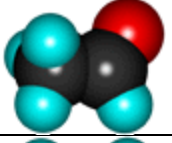

Молекулынхаа найрлагандаа карбонилын бүлэг  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$  агуулсан органик нэгдлүүдийг альдегид ба кетонууд гэнэ. Альдегидуудад карбонилын бүлгийн

нүүрсустөрөгчийн атом нь нүүрсустөрөгчийн язгуур ба Н-тэй холбогдсон  $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H}$  байх

бол кетонуудад нүүрсустөрөгчийн 2 язгууртай холбогдсон  $\text{R}_1\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}_2$  байна.  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H}$

бүлгийг альдобүлэг, Кетоны  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$  бүлгийг кето бүлэг гэдэг. Альдегид ба кетонуудын найрлаганд оролцож буй нүүрсустөрөгчдийн шинж чанараас хамааруулан тэдгээрийг ханасан, ханаагүй, цагираг бүтэцтэй, ароматик ба гетероцагирагт гэх мэт ангилна. Карбонил бүлгийнх нь тоогоор монокарбонилын, дикарбонилын поликарбонилын нэгдлүүд гэх мэт ялгадаг.



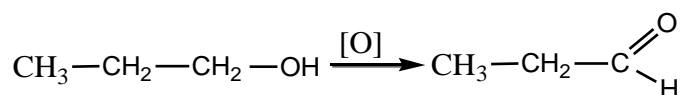
Нэршил	Томъёо	Молекулын загвар
Формальдегид (метаналь)	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	
Ацетальдегид (этаналь)	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{O}$	
Ацетон (пропанон)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	

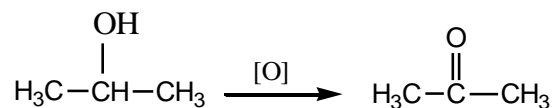
**Нэршил, изомер:** Альдегидуудыг гол төлөв тэдгээрийг исэлдүүлэхэд үүсгэдэг хүчлийнх нь нэрээр нэрлэнэ. Жишээ нь цууны альдегид г.м. Уламжлалт нэршлээр кетонуудыг нэрлэхдээ нүүрсустөрөгчдийн язгуурыг нэрлэж дээр нь кетон гэдэг үгийг авч үздэг жишээ нь диметилкетон.

Харин олон улсын нэршлээр альдегид, кетонуудыг карбониль бүлгийн нүүрстөрөгчээс эхлэн оруулан нүүрстөрөгчийн атомуудыг тоолж харгалзах ханасан нүүрсустөрөгчийн нэрэн дээр альдегид бол –"аль"- кетон бол –"ОН"- гэдэг төгсгөл залгаж, хүчилтөрөгчтэй холбогдсон нүүрстөрөгчийн атомын дугаарыг тоогоор зааж нэрлэнэ. Нүүрстөрөгчийн атомуудын хэлхээг карбониль бүлэгтэй аль ойр талаас нь эхлэн дугаарлана. Хажуугийн халагч язгууруудыг нэрлэхдээ нүүрсустөрөгчдийн бусад функциональ бүлгүүдийнхтэй адил байна. Изомер бодисууд нь нүүрсустөрөгчийн язгуурын бүтэцтэй холбоотой байна.

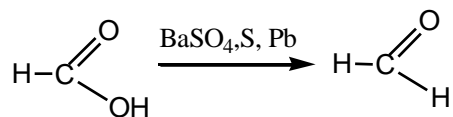
#### Гарган авах аргууд:

1. Спиртийн дегидрожих урвалын үед спиртийн уурыг дегидрогенжүүлэгч катализатор (улайсгасан Cu, Fe, Ni г.м.) дундуур нэвтрүүлэхэд анхдагч спиртээс альдегид, хоёрдогч спиртээс кетон үүсдэг.
2. Спиртийн исэлдэх урваар анхдагч спиртээс альдегид хоёрдогч спиртээс кетон гарган авна. Исэлдүүлэгчээр хромын хольц, калийн перманганат, хүчилтөрөгчийг /металл зэстэй хамт/ хэрэглэнэ.

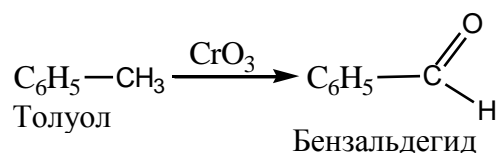




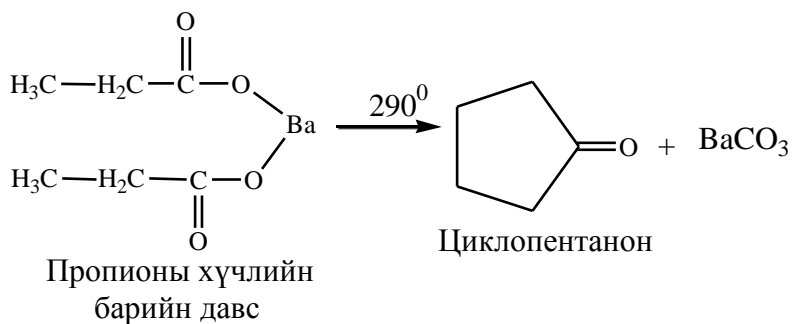
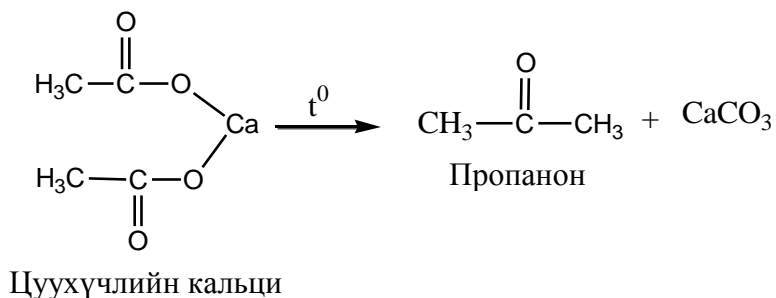
3. Карбон хүчлийг альдегид болтол ангижруулах: Практикт карбон хүчлийг бус түүний уламжлалуудыг авдаг. Катализатороор  $\text{BaSO}_4 + \text{S} + \text{Pd}$  хольцыг хэрэглэнэ.



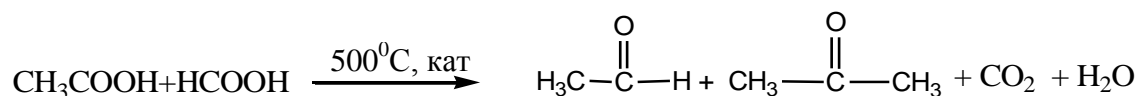
4. Хажуугийн хэлхээндээ  $-\text{CH}_3$  бүлэг агуулсан ароматик нүүрсустөрөгчдийг исэлдүүлэх замаар альдегидыг гарган авч болно.



5. Карбон хүчлийн давсны задралаар кетонуудыг гаргадаг.



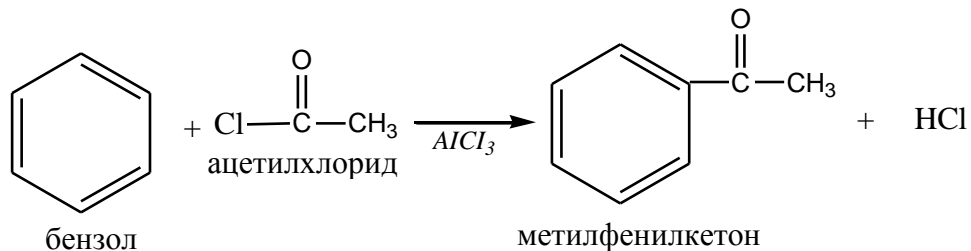
Харин шоргоолжны хүчлийн давсны задралаар альдегид үүсдэг. Мөн альдегид ба кетоныг хамтад нь дараах урвалаар гаргаж болно.



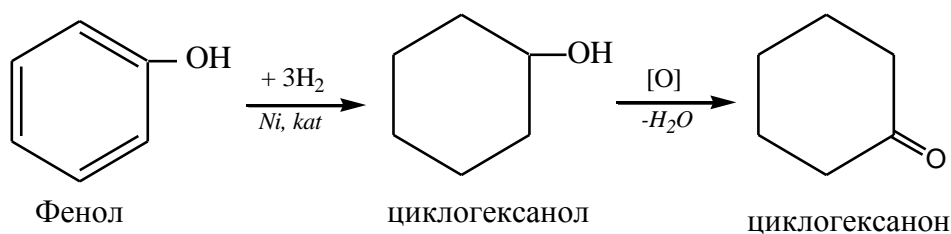
6. Нүүрсустөрөгчийн дигалогент уламжлалын гидролизоор альдегид ба кетоныг гарган авна.



9. Ароматик альдегид, кетонуудыг гарган авахад дээрхи аргуудаас гадна бас онцлог урвалуудыг (жишээ нь: Фридель-Крафтсын урвал) ашиглана.

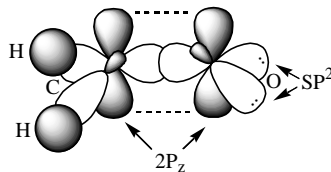


10. Фенолыг ангижруулж циклокетонуудыг (циклоалканон) гаргадаг.



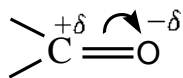
**Шинж чанар:** Шоргоолжны альдегид нь хий, бусад альдегид ба кетонууд нь шингэн ба хатуу бодисууд. Доод альдегидууд эвгүй хурц үнэртэй байхад дээд альдегидууд ( $C_{10}-C_{12}$ ) харьцангуй таатай үнэртэй бодисууд байх тул гоо сайхны бүтээгдэхүүний үйлдвэрлэлд өргөн хэрэглэнэ. Альдегид ба кетонууд уснаас хөнгөн, ихэнх нь усанд сайн уусна. Альдегидууд, зарим кетонуудыг талх, дарс, зарим хүнсний бүтээгдэхүүний үнэр, амтыг тааламжтай болгоход хэрэглэдэг.

Хамгийн энгийн карбонилт нэгдэл болох шоргоолжны альдегидын молекул хавтгай бүтэцтэй  $C=O$  ба  $C-H$  холбооны урт нь тус бүр харгалзан 0,12 ба 0,11 нм,  $H-C-O$  ба  $H-C-H$  холбооны валентын өнцөг нь  $121,8^{\circ}$  ба  $116,5^{\circ}$  болно



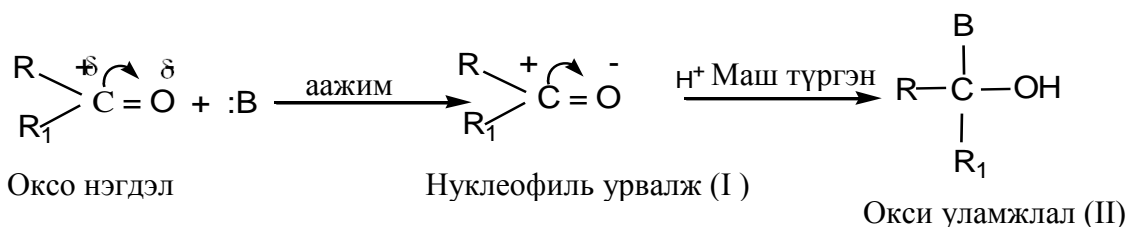
Альдегид ба кетонууд нь химийн идэвхи сайтай органик нэгдлүүд юм. Энэ нь тэдгээрийн найрлаганд байх карбонил бүлгийн бүтцийн онцлогтой холбоотой. Карбонил бүлгийн  $C$  ба  $O_2$ -ийн атомуудын хооронд сигма ( $\sigma$ ) ба пи ( $\pi$ ) холбоо байна. Цахилгаан сөрөг чанар ихтэй.  $O_2$ -ийн атом нь  $\pi$  холбооны электроны нягтралыг өөр рүүгээ татсаны улмаас

хүчилтөрөгчийн атом нь электроны нягтрал ихтэй, нүүрстөрөгч нь нягтрал багатай болдог байна.



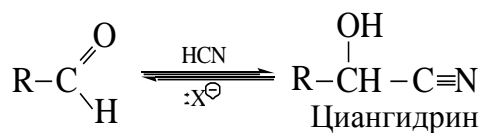
Өөрөөр хэлбэл дээрх бүлгийн C-нь электрофиль шинж чанартай болж нуклофиль урвалжуудтай, O-нь нуклофиль шинжтэй болж электрофиль урвалжуудтай идэвхитэй харилцан үйлчлэлцэнэ. Альдегид ба кетонууд нь нэгдүүлэх, исэлдүүлэх, конденсацййн ба полимержих зэрэг дараах төрлийн урвалд орно.

**Нуклеофил нэгдэх урвал:** Альдегид бүлгийн нүүрстөрөгч нь нуклофиль урвалжуудтай харилцан үйлчлэлцэхэд давхар холбоо нь тасарч анионыг үүсгэх ба энэ нь  $\text{H}^+$  - той харилцан үйлчлэлцэж окси нэгдэл үүсгэдэг.

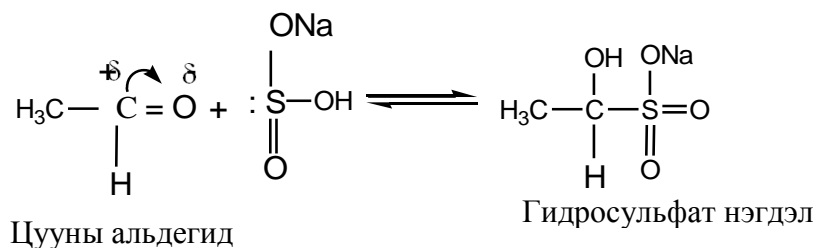


Энд оксо нэгдлүүд болох синилийн хүчил, спиртүүд, натрийн гидросульфат, бусад урвалжтай харилцан үйлчлэлцэх урвалууд орно.

Синилийн хүчлийг нэгдүүлэх: урвал нь шүлтлэг орчинд явагддаг. Энд  $\text{OH}^-$  бүлэг циант устөрөгчтэй харилцан үйлчлэлцэж идэвхитэй нуклеофиль болох цианидын ионыг үүсгэнэ. Хэрэв  $\text{OH}^-$  -ионы оролцоогүй бол урвал бараг явагдахгүй.

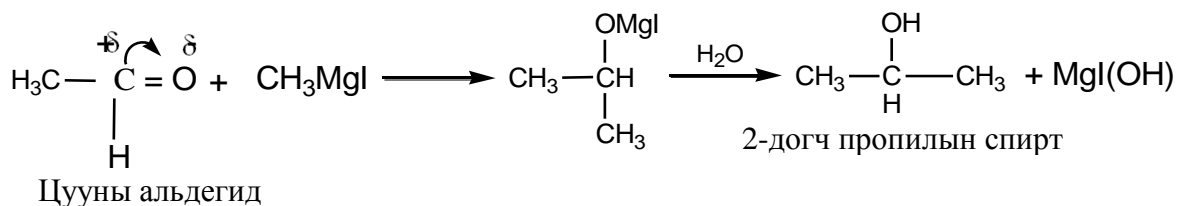


Натрийн гидросульфитыг нэгдүүлэх:



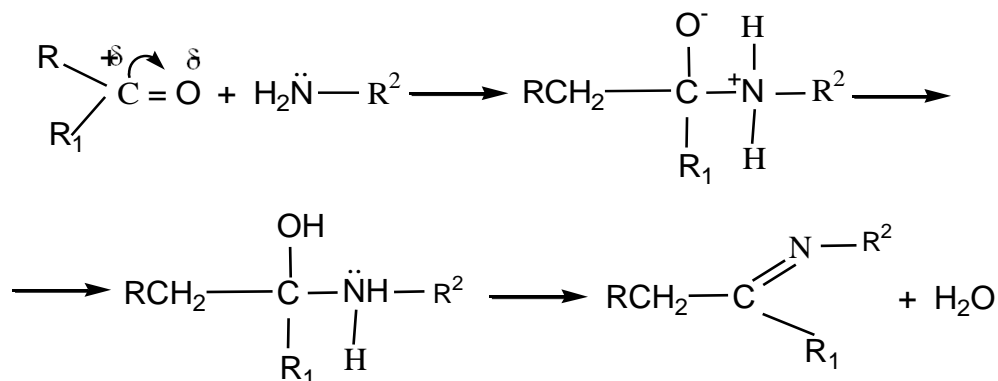
Энэ урвалыг хүнсний бүтээгдэхүүн дэх оксо нэгдлүүдийг ялгах, агуулгыг нь тодорхойлоход өргөн ашиглана.

Металлорганик нэгдлийг нэгдүүлэх:



Ийм маягаар карбонил агуулсан тохирох нэгдлүүдийг сонгох замаар анхдагч, хоёрдогч, гуравдагч, спиртүүдийг гаргаж болно.

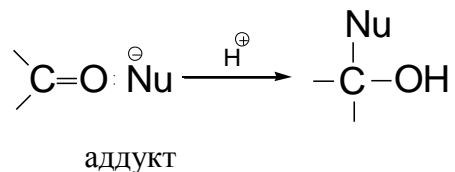
Карбонил бүлэг рүү янз бүрийн аммиак, анхдагч, хоёрдогч амин, гидразин, гидроксилламин зэрэг амин бүлэгтэй N-нуклеофилүүд нэгдэх чадвартай. Аммиак ба анхдагч амин бүлэгтэй нэгдэл карбонил бүлэг рүү нэгдэнэ.



Урвал нь ихэвчлэн усны молекулыг алдаж C=N хоёрлосон холбоотой нэгдлийг үүсгэн төгсөнө. Карбонил бүлгийн азоттой уламжлалууд нь өөрийн тусгай нэртэй байдаг. Жишээ нь: R<sup>2</sup>=H, Alk, Ar (азометин, имин), OH (оксим), NH<sub>2</sub> бол гидразон г.м карбонилт нэгдлийн азотот уламжлалууд үүсдэг.

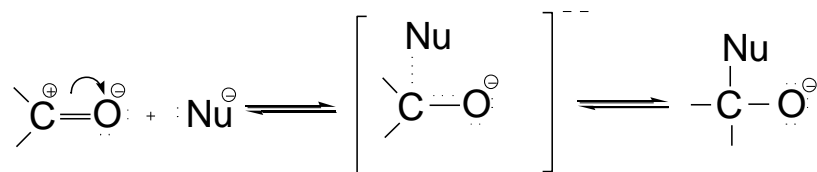
### Нуклеофил нэгдэх урвал(A<sub>N</sub>)

Урвалыг дараах ерөнхий бүдүүвчээр илэрхийлнэ.

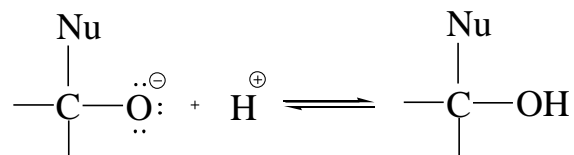


*Урвалын механизм*

I шат. Нуклеофил урвалж карбонилын бүлгийн нүүрстөрөгчийн атомтай нэгдэх.



II шат. Алкоксид ионд электрофил болох протон ба катион нэгдэх.



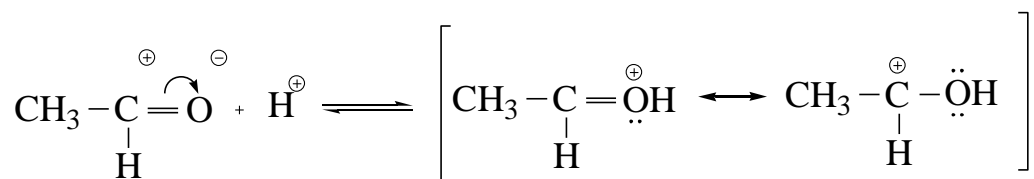
Карбонилт нэгдлүүд хүчтэй нуклеофилтэй тасалгааны температурт, сул электрофилтэй хүчил ба суурийн катализаторын оролцоотой явагдана.

**О-нуклеофилтай нэгдэх урвалууд.**

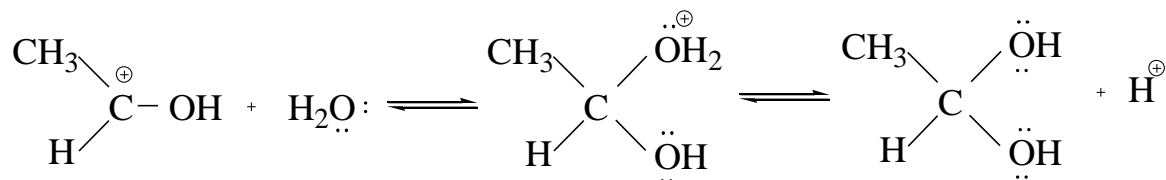
**а.Альдегид ба кетоны гидратац**

Карбонилт нэгдлийн гидратацаар геминаль диол үүснэ. Ихэнх геминаль диолууд батжилгүй тул усаа алдаж альдегид, кетон үүсгэнэ. Гидратацийн урвал хүчлийн ба суурийн үйлчлэлээр явагддаг. Хүчлийн үйлчлэлээр ацетальдегидын устай нэгдэх урвалын механизмыг авч үзье.

I шат. Карбонил бүлэг хоромхон хугацаанд протонжино.

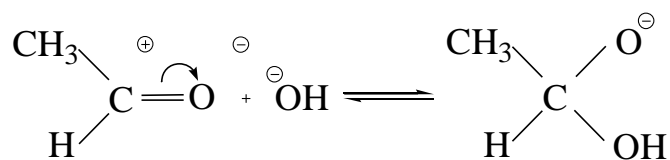


II шат. Үүссэн катион нь устай нэгдэж альдегидын гидрат үүсгэнэ.



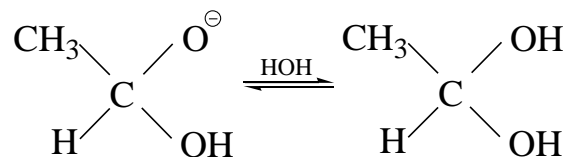
**Суурийн үйлчлэлээр нэгдэх урвал дараах механизмаар явагдана.**

I шат. Уснаас илүү нуклеофил шинж чанар үзүүлдэг гидроксид ион карбонилын нүүрстөрөгчтэй нэгдэнэ.

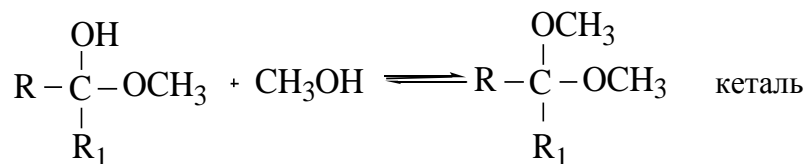
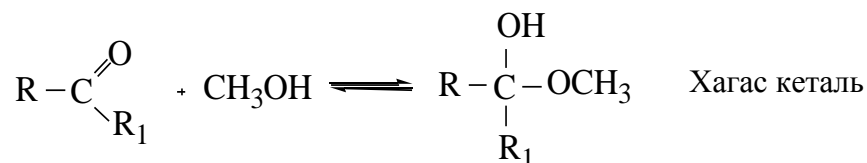
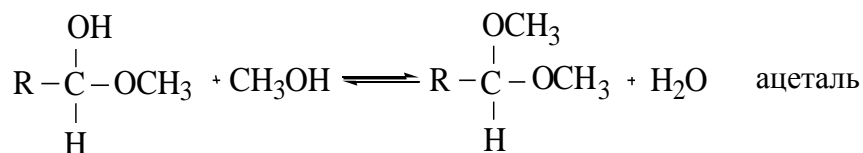
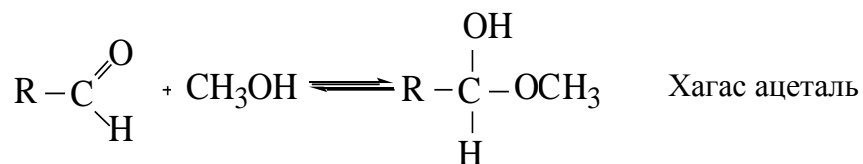




II шат. Усны молекул анионтой нэгдэж альдегидын гидрат үүсгэнэ.



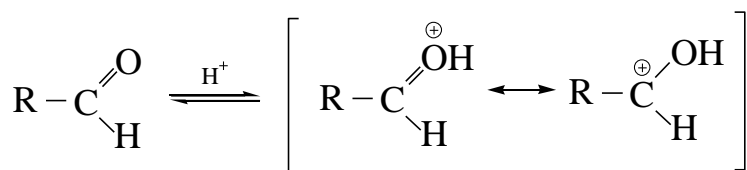
**б.Спирттэй нэгдэнэ.** Анхдагч доод спиртүүд альдегид ба кетонтой нэгдэж хагас ацеталь ба ацеталийг шат дараалан үүсгэнэ. Кетоноос хагас кеталь ба кеталь үүсдэг.



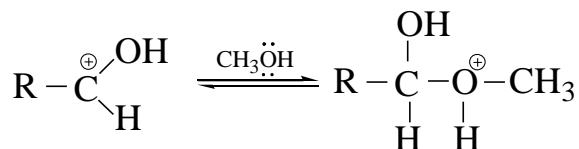
Хагас ацеталь ба хагас кеталь үүсгэх урвалууд хүчил ба суурийн үйлчлэлээр явагдана.

**Хүчлийн үйлчлэлээр явагдах хагас ацетальжих урвалын механизм**

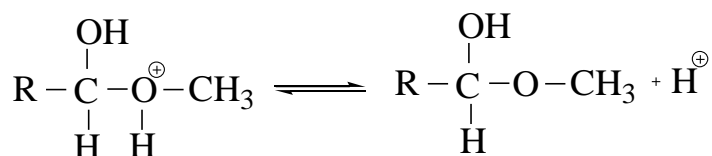
I шат. Карбонил бүлэг протонжиж карбонилийн нүүрстөрөгчийн электрофил чанарыг ихэсгэнэ.



II шат. Спиртийн молекулыг нэгдүүлнэ.

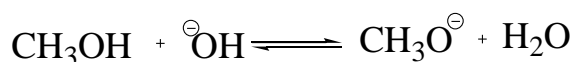


III шат. Спирт нэгдүүлсэн бүтээгдэхүүн протоноо алдана.

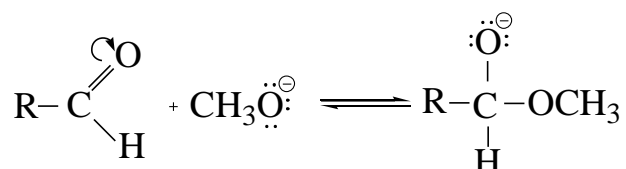


**Суурийн оролцоотойгоор явагддаг хагас ацеталь үүсгэх урвал дараах механизмаар явагдана.**

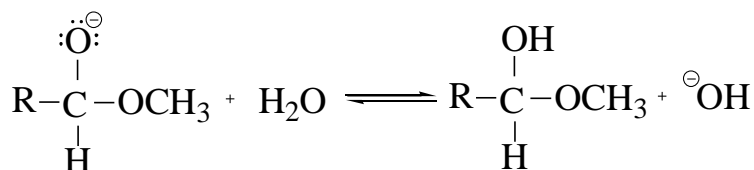
I шат. Нуклеофил урвалж болох алкоксид ионыг үүсгэх.



II шат. Нуклеофил урвалж карбонилийн бүлэгтэй нэгдэж алкоксид ион үүсгэх.



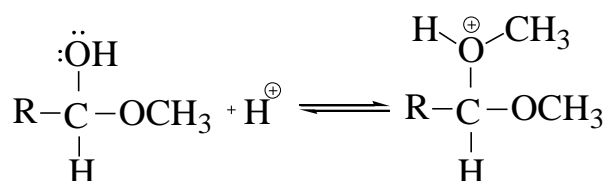
III шат. Алкоксид ионд протон нэгдэх.



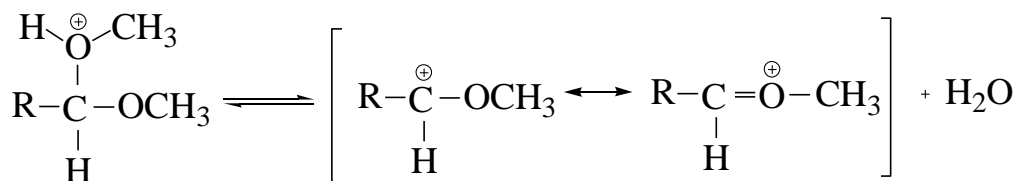
Хагас ацеталь ба хагас кеталиуд геминаль бүтэцтэй хоёр атомт спиртийн дутуу эфир юм. Тэд батжил муутай учраас хялбар задарч эх альдегид, кетоныг үүсгэнэ. Ацеталь ба кеталь нь геминаль диолын гүйцэд эфир юм. Тэд химийн шинж чанараараа хагас ацеталь ба хагас кеталиас эрс ялгаатай ба энгийн эфирийн адил исэлдэхгүй, ангижруулагчтай урвалд ордоггүй, суурийн үйлчлэлд тэсвэртэй байдаг. Ацеталь, кеталь үүсгэх урвал зөвхөн хүчлийн оролцоотой явагдана.

### **Урвалын механизм**

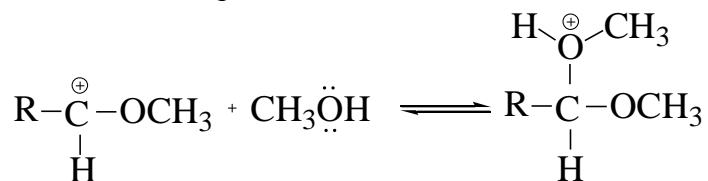
I шат. Хагас ацеталь протон нэгдүүлэх



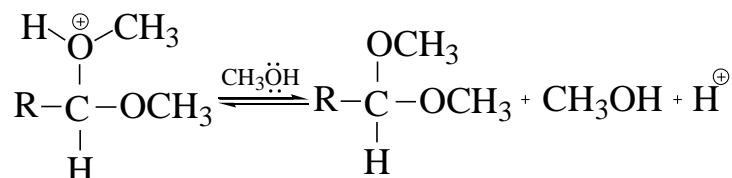
II шат. Гидроксоны ион нь ус ба катион үүсгэн диссоциацлагдах



III шат. Катионд спирт нэгдэх



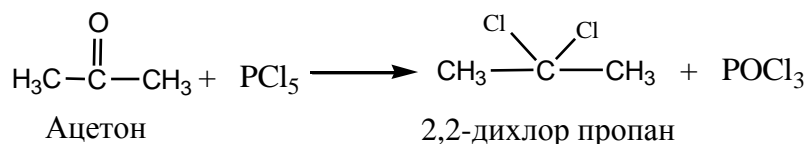
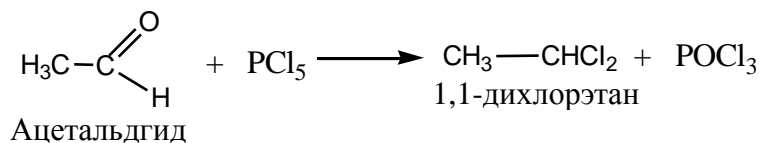
IV шат. Гидроксоны ион протоноо алдаж ацеталь үүсгэх



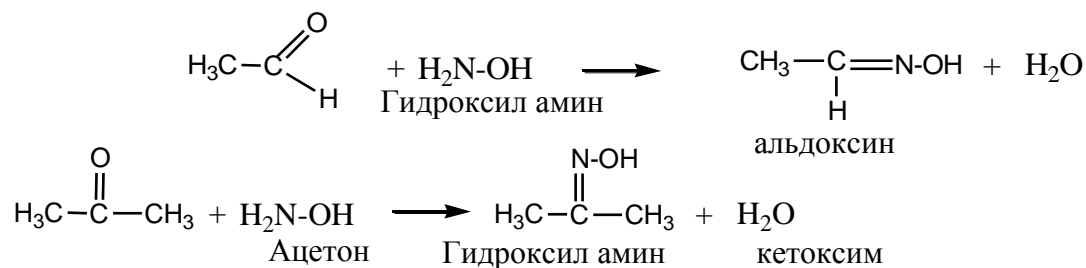
Ацеталь ба кеталиуд хүчлийн оролцоотойгоор гидролизод орж альдегид ба кетоныг үүсгэдэг байна.

**Халах урвал:** Альдегид, кетоны хүчилтөрөгчийн атом нь бусад атомуудаар солигдоно.

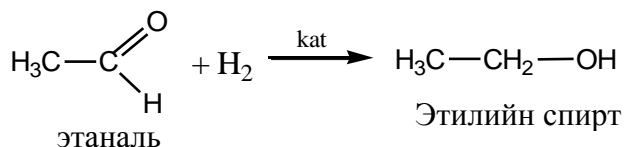
А. Фосфорын пентахлоридтай үйлчлэлцэх

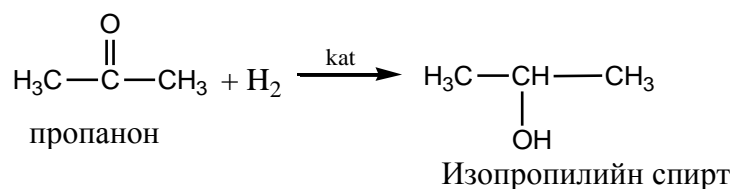


Б. Гидроксиламинтай харилцан үйлчлэлцэх



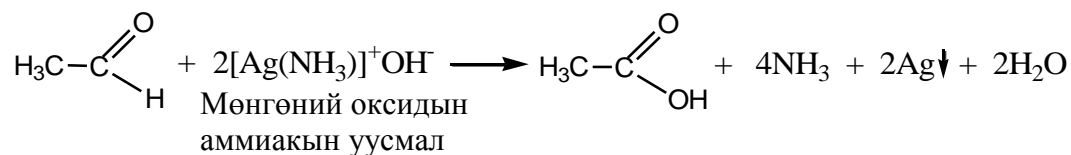
**Альдегид ба кетонуудын ангижрах урвал:** Альдегидын ангижрах урвалаар –анхдагч спирт, кетоныхоор хоёрдогч спирт үүснэ. Спиртийг гарган авахад бид эдгээр урвалтай танилцсан. Катализатороор Ni, Co, Pt, Pd авдаг.





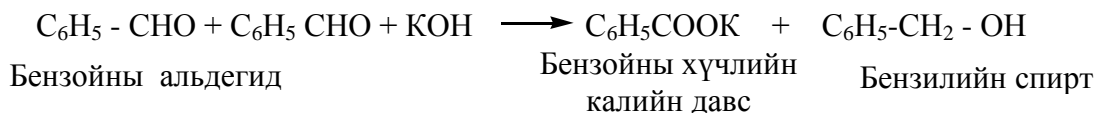
### Альдегид ба кетонуудын исэлдэх урвал:

А. Сул исэлдүүлэгчидтэй харилцан үйлчлэлцэх:



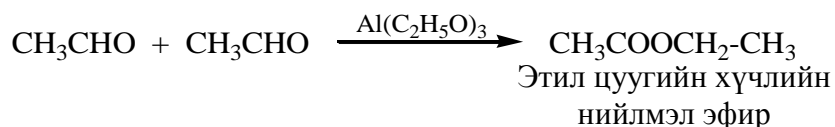
Энэ урвалыг мөнгөн толины урвал гэх ба альдегидыг таних чанарын гол урвал юм. Толь болон сүлд модны чимэглэл хийхэд ашиглана. Кетонуудын исэлдэх урвал нь хүчтэй исэлдүүлэгчдийн оролцоотойгоор карбон хүчлүүдийн хольц үүсгэн явагддаг.

Б. Канницарогийн урвал:



Хүчтэй шүлтийн орчинд альдегидын нэг молекул нь исэлдэж нөгөө нь спирт болтлоо ангижирч байна.

В. Тишенкогийн урвал

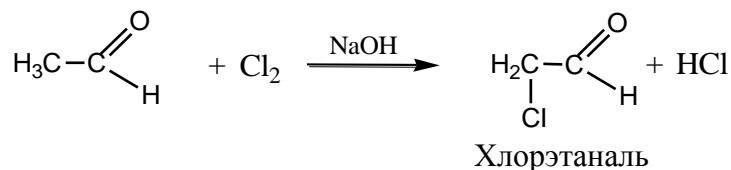


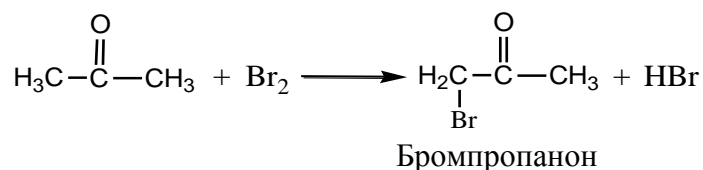
Алифатик альдегидууд усан бус орчинд хөнгөнцагааны этилатын үйлчлэлээр нийлмэл эфир үүсгэнэ.

### α-байрлал дахь устөрөгчийн атомын хөдөлгөөнт чанартай холбоотой урвалууд:

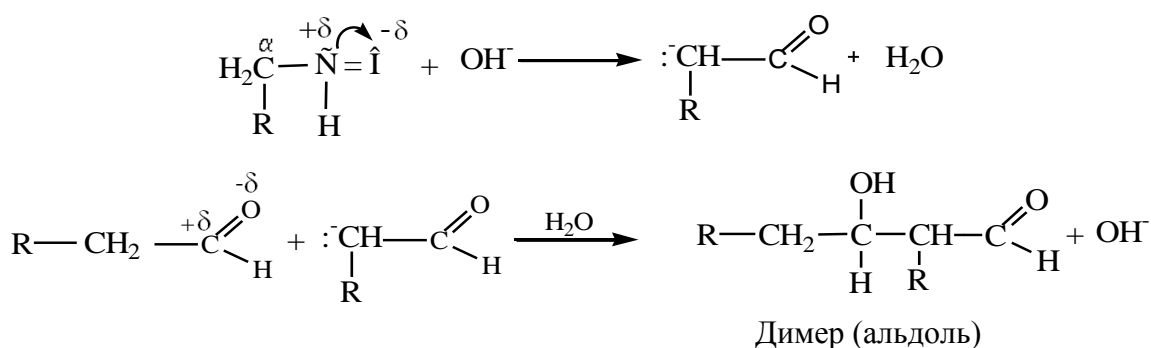
Альдегид кетоны >CO бүлгийн С-ийн атомын электроны нягтрал буурсанаас зэргэлдээх С-ийн атом (α-байрлал) дээрхи устөрөгчийн атомууд ихээхэн хөдөлгөөнт чанартай болсон байдаг.

А. Шүлтийн орчинд галогентай харилцан үйлчлэлцэж α-галогент уламжлалуудыг үүсгэнэ.



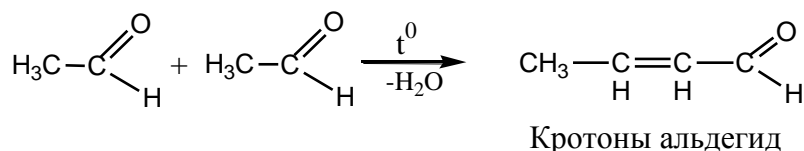


Б. Альдолийн конденсацйин урвал нь шүлтийн болон шүлтийн металлын карбонатын оролцоотой явагдана. Эхний шатанд шүлтийн үйлчлэлээр альдегидын  $\alpha$ -байрлал дахь протон алдагдаж карбанион үүсгэнэ. Улмаар альдегидын хоёрдогч молекултай димер үүсгэдэг.



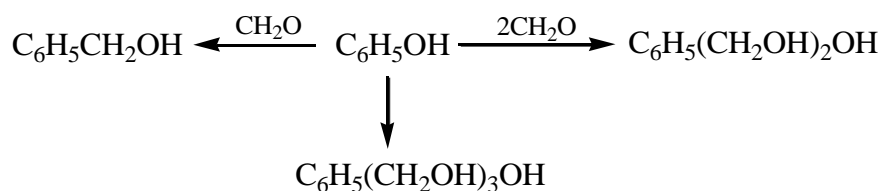
Үүссэн димер нь  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ -аль,  $\text{OH}$ -ол гэсэн 2 функциональ бүлэг агуулсан байх тул альдол гэх ба процессыг нь альдолийн конденсац гэдэг.

В. Кротоны конденсац: Халаалтын үед альдегидууд ус ялгаруулан үйлчлэлцдэг.



Ийм замаар бусад ханаагүй альдегидуудыг гаргаж болно. Доод кетонууд нь альдолийн болон кротоны конденсацйин урвалд ордог.

Г.Альдегид фенолтой үйлчлэлцэх: Хүчиллэг буюу шүлтлэг орчинд фенол спиртүүдийг үүсгэнэ.



Гидроксилийн бүлэг нь I зэргийн халагч тул формальдегидын молекул гол төлөв –о- буюу –п-байрлалд холбогдоно.Фенол спиртүүдийг халаах үед нөхцөлөөсөө хамаарч янз бүрийн бүтээгдэхүүнүүдийг үүсгэнэ.

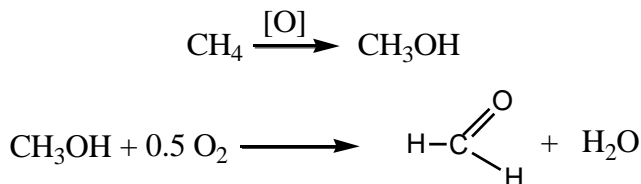
Конденсацийн урвал:

$M < 1000$  бүтээгдэхүүнийг ризол гэх ба лак болгон ашигладаг.

**Зарим чухал төлөөлөгч хэрэглээ:**

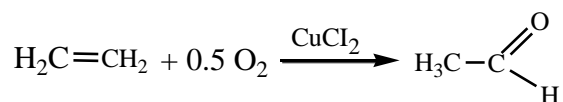
**Шоргоолжны альдегид (формальдегид, метаналь): Н-СНО**

Үйлдвэрт метаныг нь дутуу исэлдүүлэх улмаар метилийн спиртийг дегидрогенжүүлэх процессоор гаргадаг.



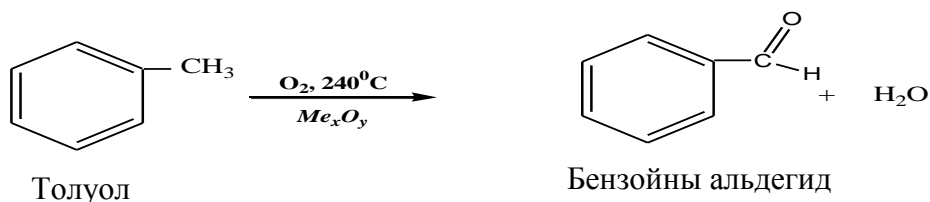
Шоргоолжны альдегидыг органик синтезд, полимер материал каучукийн мономер гаргах, эмийн бэлдмэлийн үйлдвэрлэлд өргөн хэрэглэнэ. Формалинийг үр тариаг суулгахын өмнө халдваргүйжүүлэх, арьс ширийг идээлэх, анатомын бэлдмэлий гхадгалахад хэрэглэнэ.

*Цууныальдегид (ацетальдегид, этаналь,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ):* Хурц үнэртэй хортой шингэн, ус болон органик шингэнүүдтэй дурын харьцаагаар холилдоно. Этилийн спиртийн дегидрогенжих урвал,этиленийг исэлдүүлэх, Кучеровын зэрэг урвалаар гаргана.



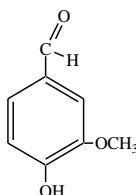
Хуванцар, цууны хүчил ба ангидрид этилийн спирт, сүүний хүчил, бусад бүтээгдэхүүнийг гарган авахад уг альдегидыг хэрэглэгдэнэ.

Бензойны альдегид: Өвөрмөц үнэртэй тосорхог шингэн, будгийн синтезд хэрэглэнэ.



Ацетон (диметил кетон, пропонон  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ): Хурц үнэртэй, өнгөгүй, шатамхай шингэн. Ус, органик шингэнүүдтэй дурын харьцаагаар холилдоно. Модыг хуурай нэрэх, изопропилийн спиртийн дегидрогенжих урвалаар гаргадаг. Үйлдвэрлэлийн олон салбарт хэрэглэгддэг, чухал ач холбогдолтой уусгагч.

Ванилин: Ароматик альдегидуудын уламжлалт нэгдэл юм. Чихэр, спиртийн бус ундааны үйлдвэрлэлд үнэр оруулагч болгон хэрэглэнэ.



Ванилин

### Шалгах асуултууд

- $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  ерөхний томъёотой бодис органик бодисын ямар ангиудад хамаарах вэ?

a. Нэг атомт спирт ба энгийн эфир	b. Альдегид ба кетон
c. Альдегид ба энгийн эфир	d. Нэг атомт спирт ба кетон
- Өгөгдсөн нэгдлүүдийн аль нь альдегид вэ?

a. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	b. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
c. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	d. $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$  нэгдлийг хялбар нэршлээр нэрлэ.

a. Диметил этил шоргоолжны альдегид	b. Метил этил цуугийн альдегид
c. Метил пропил альдегид	d. Метил изопропил альдегид
- Пропаналийг исэлдүүлэхэд үүсэх бүтээгдэхүүнийг ол.

a. Пропаны хүчил	b. Пропанол
c. Пропанон	d. Пропаналь
- Метилэтилкетоныг системт нэршлээр хэрхэн нэрлэх вэ?

a. 2-бутанол	b. 2-бутаналь
c. 2-бутандиол	d. 2-бутанон
- Карбонил бүлгийн хоёрлосон холбоонд нэгдэх урвал ямар механизмаар явагдах вэ?

a. Электрофиль нэгдэх	b. Нуклеофильнэгдэх
c. Радикал нэгдэх	d. Явагдахгүй
- Спирттэй харилцан үйлчлэлцэж ацеталь үүсгэдэг бодисыг заа.

a. Альдегид	b. Алкадиен
c. Ацетилен	d. Ацетон
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  нэгдлийг нэрлэ?

a. Пентаналь	b. 2-пентаналь
c. 2-пентеналь	d. 2-пентенон