تفاعلات الالديهيدات والكيتونات

تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

تتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المميز لمجموعة الكربونيل هو تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية، حيث يضاف النيوكليوفيل (مادة غنية بالإلكترونات) إلى ذرة كربون الكربونيل

:

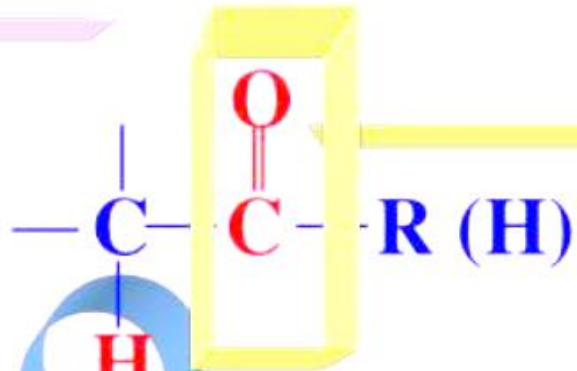
Reaction sites and reactions of aldehydes and ketones

Nucleophilic addition

أولا" الإضافه النيكلوفيلية

Oxidation And reduction

ثانيا" :الأكسدة والاختزال



Reaction of α –hydrogen

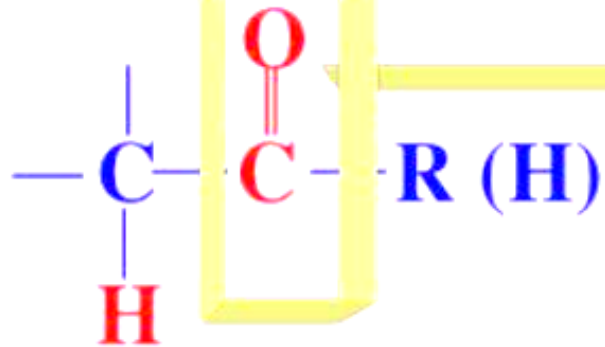
ثالثا" :تفاعلات الفا -هيدروجين

أ-إضافة كاشف جرينارد

ب-إضافة مركبات النيتروجين القاعدية

أولا" : Nucleophilic addition

الإضافه النيكلوفيلية



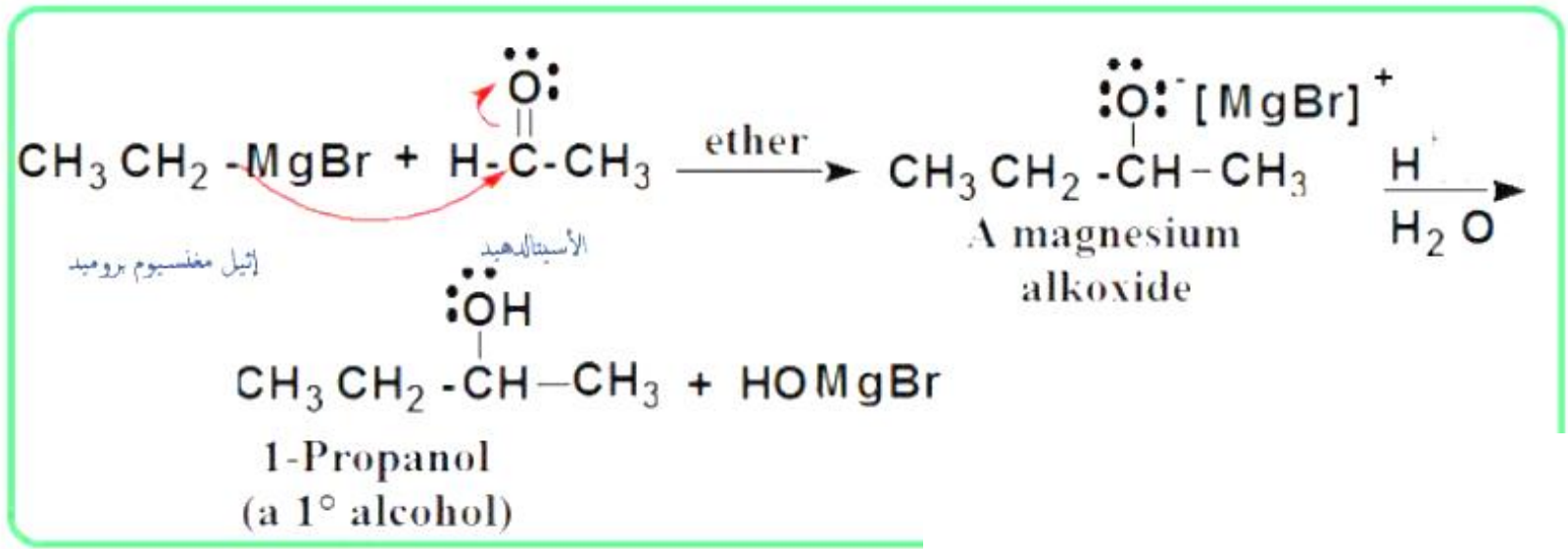
ج-إضافة الكحولات (تكوين الأستيال)

د-إضافةسيانيد الهيدروجين

إضافة كاشف جرينارد
Grignard Reagents

يتفاعل كاشف جرينارد مع المجموعة الكربونيلية مكونا" معقدا" يتحلل بوساطة الماء وبوجود حمض (كعامل مساعد) معطيا" الكحول الأولي أو الثانوي أو الثالثي حسب نوعية المجموعات المتصلة بمجموعة الكربونيل

مثال : تفاعل إثيل مغنسيوم بروميد مع الأسيتالدهيد معطيا" كحول ثانوي



كيتون $\xrightarrow[2\text{- HX}]{1\text{- RMgX}}$ كحول ثالثي

ألدهيد عدا الميثانال $\xrightarrow[2\text{- HX}]{1\text{- RMgX}}$ كحول ثانوي

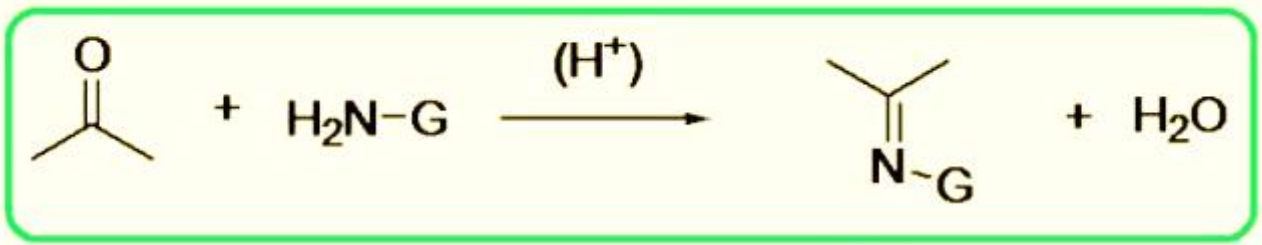
ميثانال $\xrightarrow[2\text{- HX}]{1\text{- RMgX}}$ كحول أولي

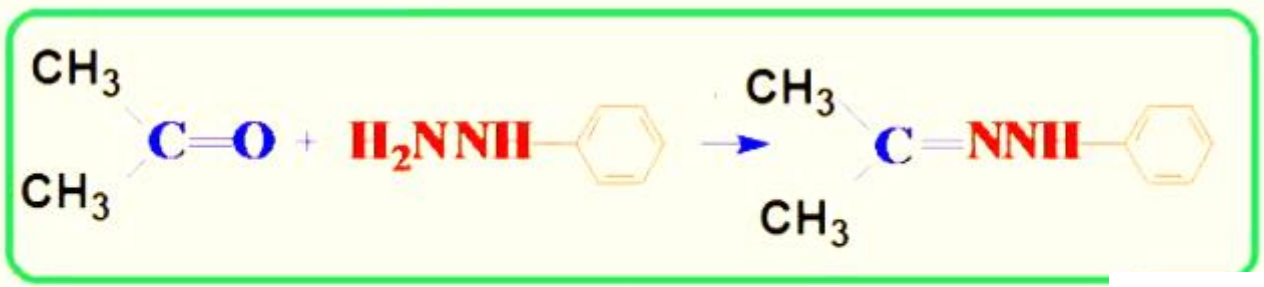
ب- إضافة مركبات النيتروجين القاعدية

(إضافة مشتقات الأمونيا)

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع عدد من الكواشف التى تحتوي على مجموعة الأمين H_2N-G

ويمكن تمثيلها بالصيغة

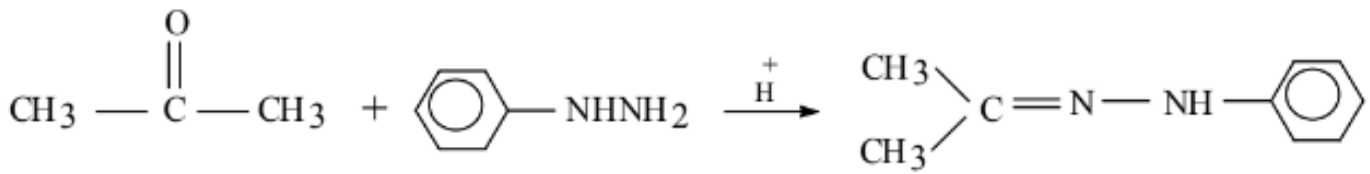




التفاعل مع مشتقات الأمونيا :

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH2 حيث إن :

أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازايد على التوالي. وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكيتونات. ويحفز التفاعل عادة بالحموض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات طبيعة إلكتروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأستيون.

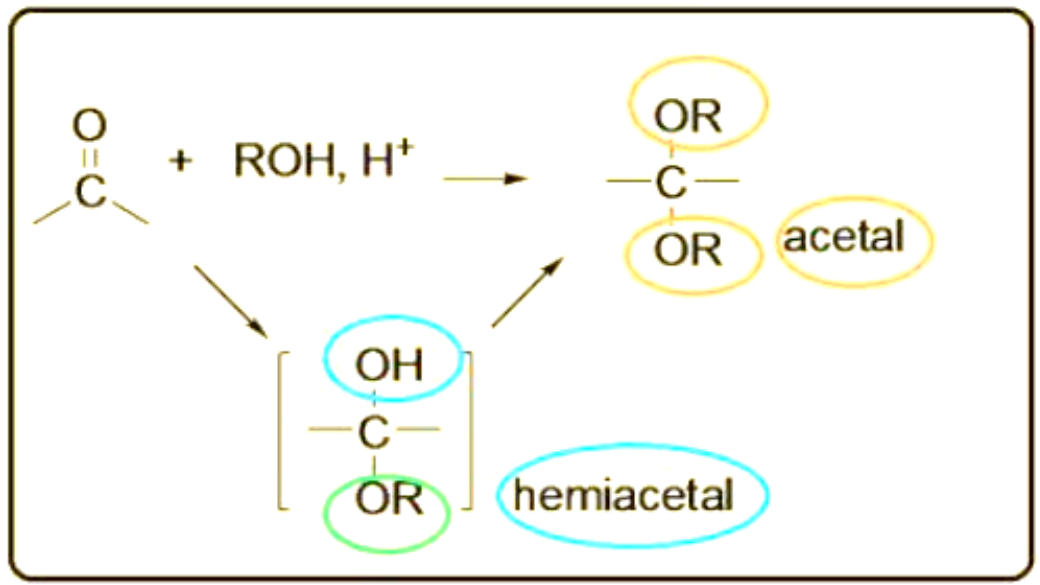


Acetone Phenylhydrazene

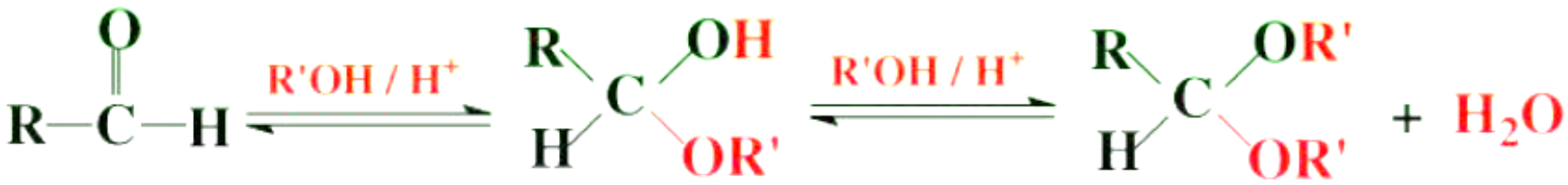
Addition of alcohols (تكوين الأستيال) إضافة الكحولات

يضاف الكحول إلى الالدهيدات والكيتونات بوسط حمضى أو قاعدي ويتكون إما استيال أو الكيتال

Hemiacetal: A molecule containing an -OH and an -OR or -OAr bonded to the same carbon	Hemiacetal هو الجزئ الذي يحتوي على على OH-مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة OR or -OAr نفس الكربون



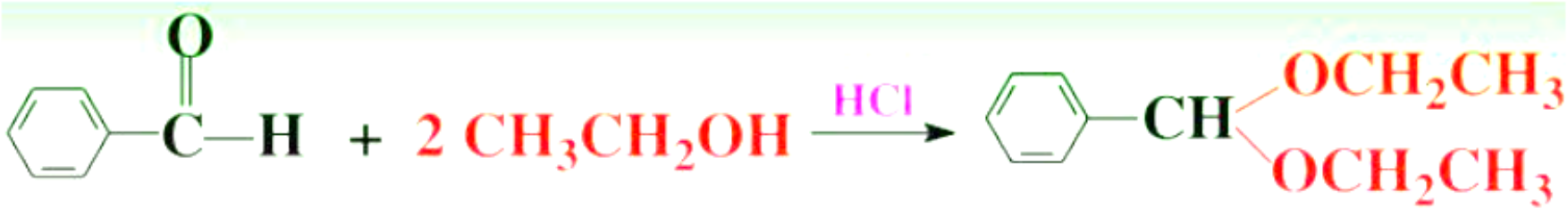
The addition of alcohols



Aldehyde **hemiacetal** **acetal**

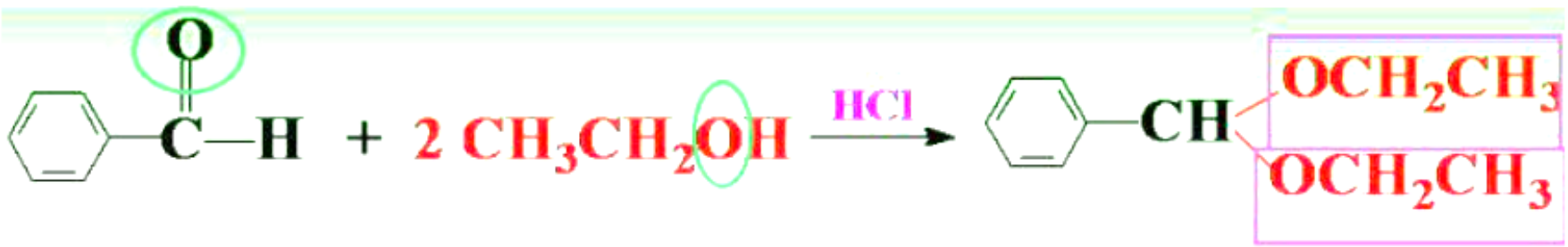
Acid catalysis Aldehydes react with alcohols

to yeld hemiacetals or acetals



Benzaldehyde Ethanol

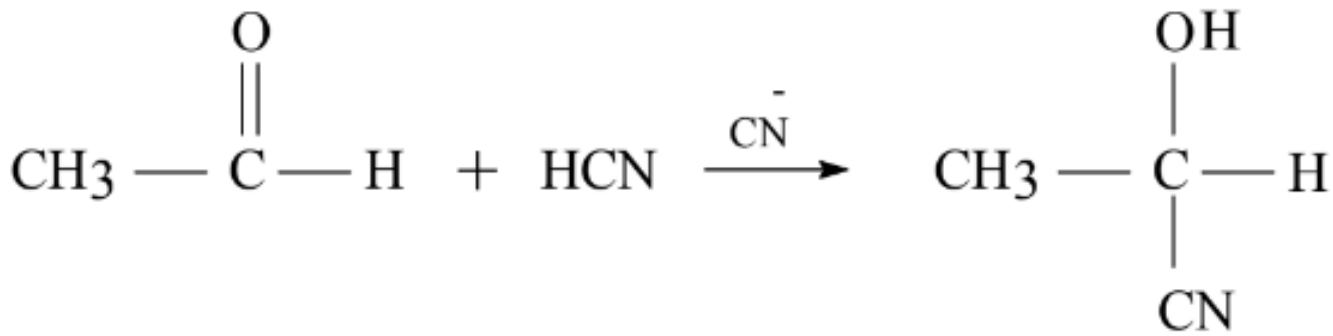
Benzaldehyde diethyl acetal (60%)



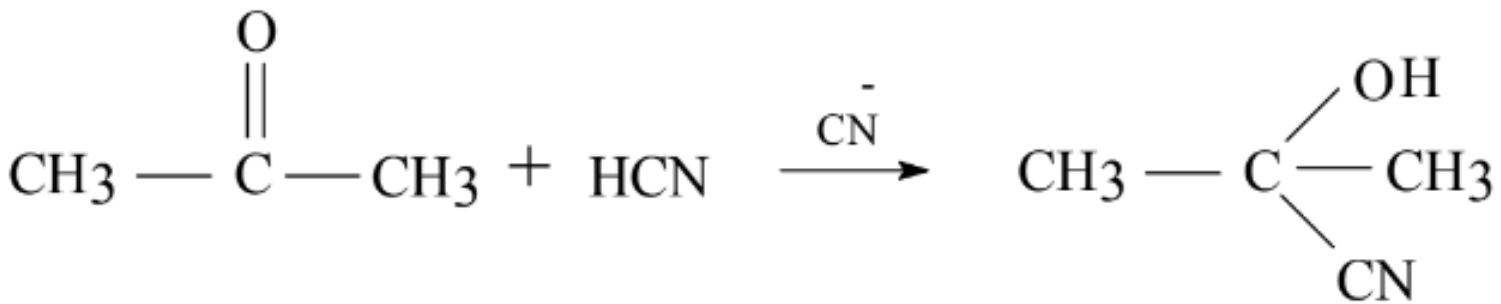
د -إضافةسيانيد الهيدروجين

يضاف حمض سيانيد الهيدروجين مع كمية فليلة من قاعدة تعمل كعامل مساعد تتفاعل مع حمض السيانيد محررة أيون السيانيد الذي يهاجم مجموعة الكربونيل ثم تقوم ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل بانتزاع البرتون من الماء المتكون وينتج أيون الهيدروكسيل وهكذا لينتج السيانوهيدرين .

cyanohydrin

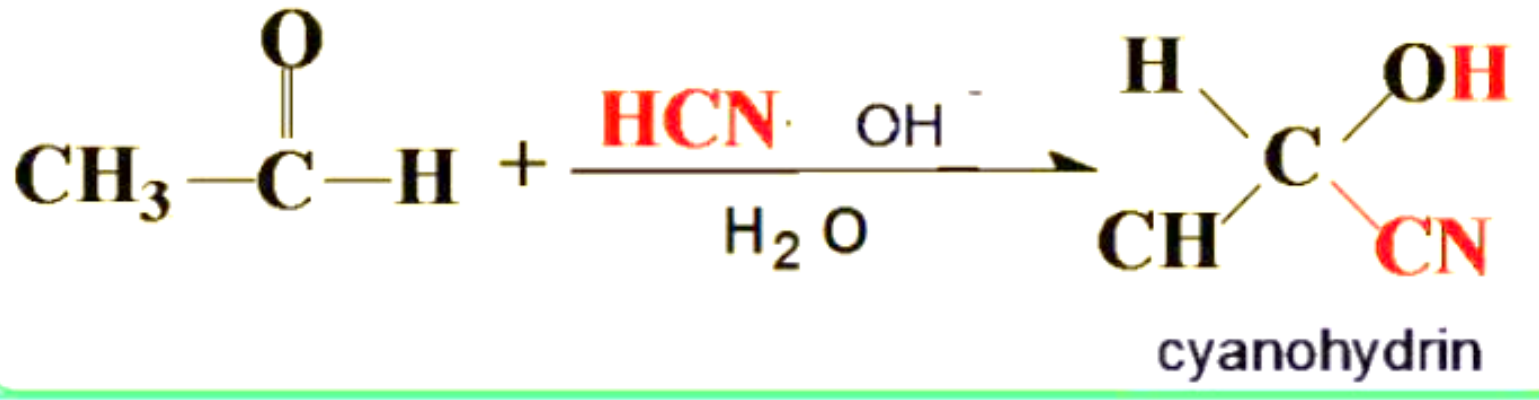


Acetaldehyde cyanohydrine

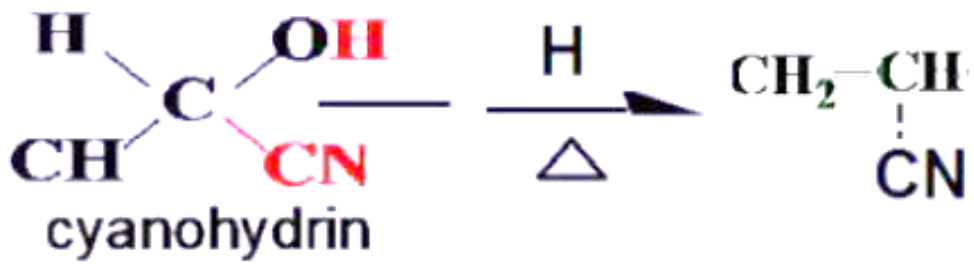


Acetone cyanohydrine

د-إضافه سيانيد الهيدروجين Addition of cyanide

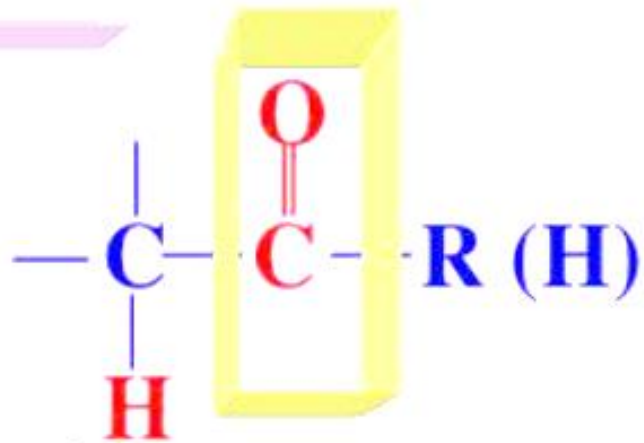


يعتبر السيانو هيدرين مهما" فى تحضير الأكريلونيترايل (المهم تجاريا")



ثانيا" تفاعلات اختزال مجموعة الكربونيل

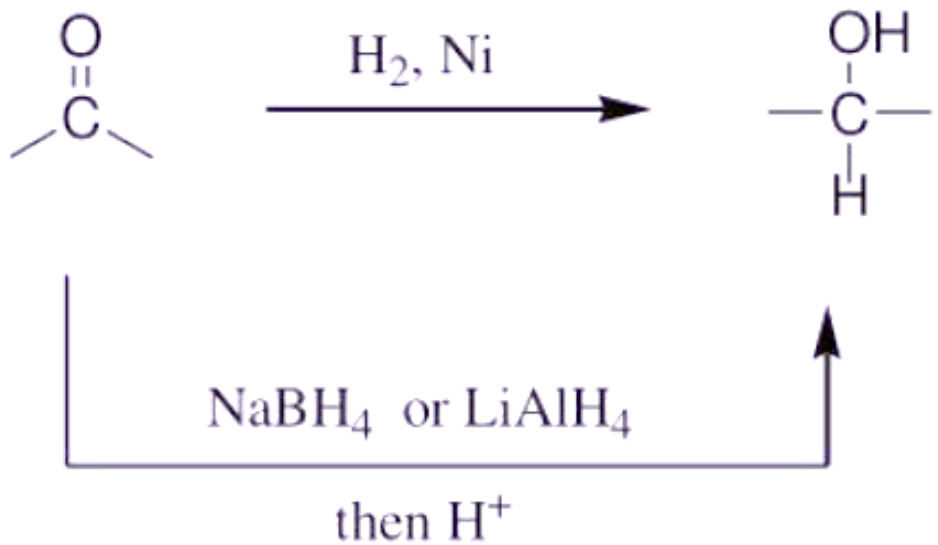
Oxidation And reduction
الأكسدة والاختزال

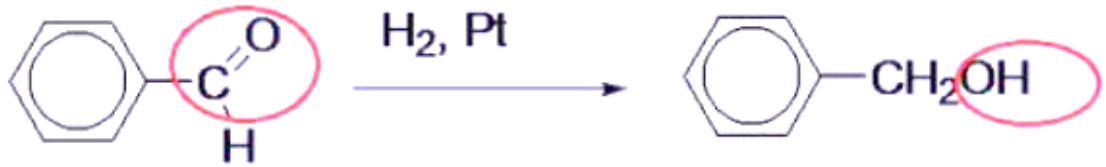


يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في كل من الألدهيدات والكيتونات إلى الكحولات المطابقة بوساطة الهيدروجين بوجود عامل مساعد كالبلاديوم أو البلاتين أو النكيل كما يتضح من

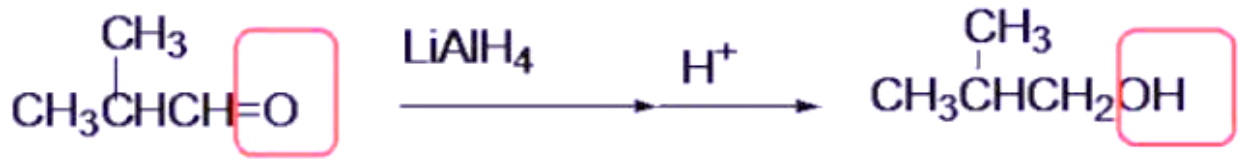
ReductionTo alcohols

تفاعلات اختزال مجموعة الكربونيل





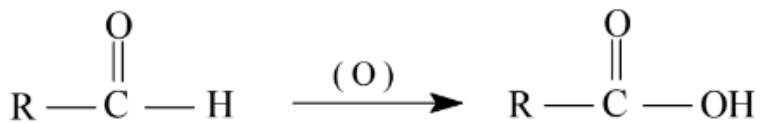
benzaldehyde benzyl alcohol



isobutyraldehyde isobutyl alcohol

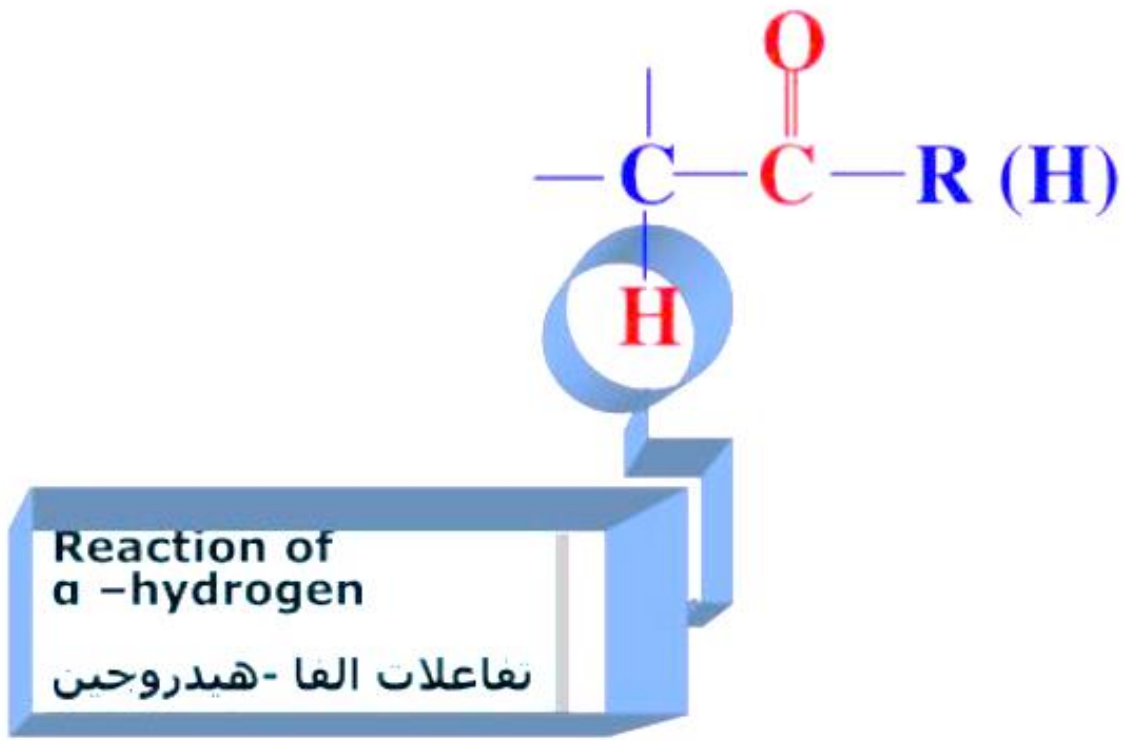
الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة أما الكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.



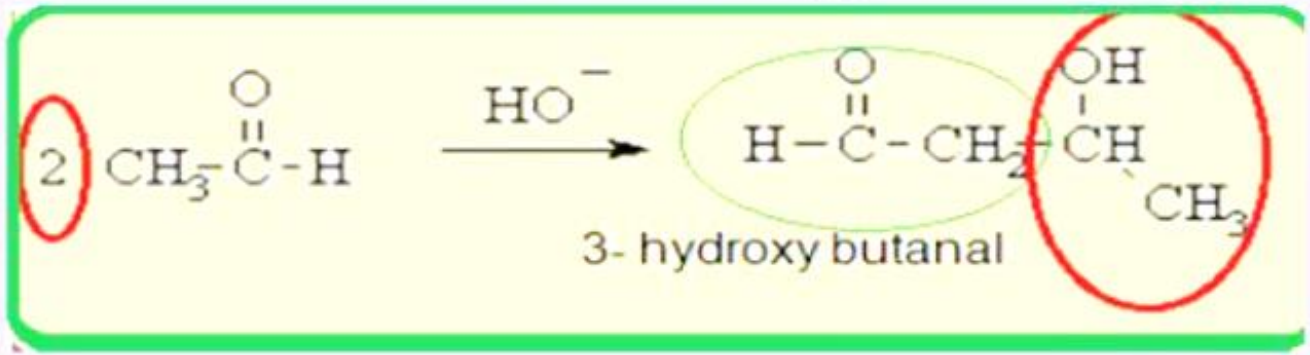
ثالثا" تفاعلات التكاثف

تتميز ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة الكربون ألفا في المركبات الكربونيلية بأن لها صفة حمضية نائشة عن تأثير مجموعة الكربونيل وينشأ شكل آخر يسمى إينول enolويسهل إنفصال ذرة الهيدروجين

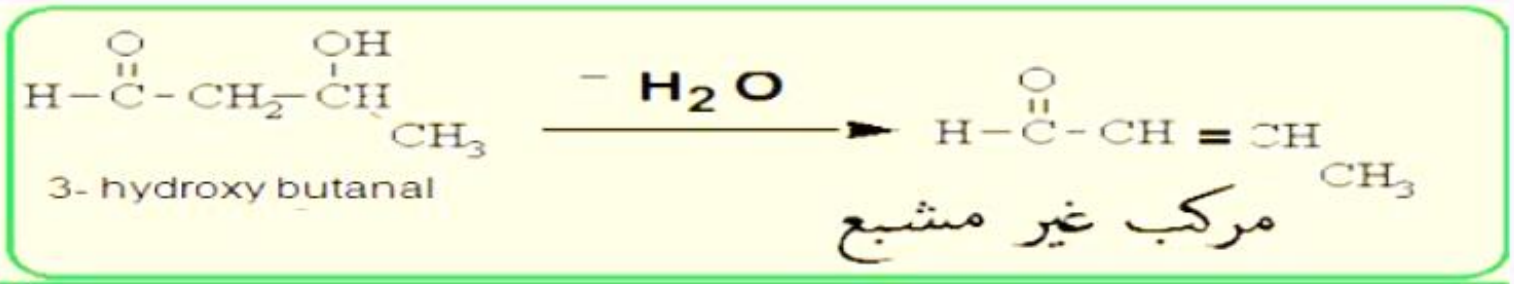


تكاثف الدول Aldol Condensati

في هذا التفاعل يتكاثف جزئين من الألدهيدات أو الكيتونات من نفس النوع ليعطي مركب يحوي مجموعة ألدهيد ومجوعة كحول تقع على ذرة الكربون بيتا من هنا أتت التسمية الدول



وعندما يفقد جزيء ماء فإنة يتكون مركب غير مشبع يحتوي على مجموعة الألدهيد



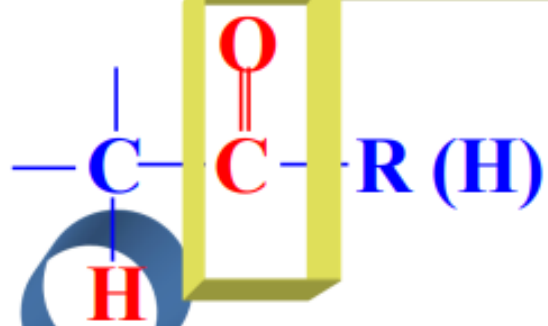
Reaction sites and reactions of aldehydes and ketones

Nucleophilic addition

أولا" الإضافة النيكلوفيلية

Oxidation And reduction

ثانيا" :الأكسدة والاحتزال



Reaction of α –hydrogen

ثالثا" :تفاعلات الفا - هيدروجين