الالديهايدات والكيتونات

مركبات الكاربونيل

الديهايد RCHO

المجموعة الوظيفية الرئيسية هي مجموعة الكاربونيل < كيتون RCOR

المجموعة الوظيفية التي تحتوي على مجموعة كاربونيل ← حامض كاربوكسيلي RCOOH

الاستر RCOOR
الاميد $RCONH_2$

مجموعة الكاربونيل: هي التي ترتبط فيه ذرة كاربون برابطة ثنائية مع ذرة اوكسجين

تتميز الالديهايدات عن الكيتونات بأحتوائها على مجموعة كاربونيل (C=O) وهي واسعة الانتشار في الطبيعة

الالديهايدات: هي مركبات تحمل مجموعة كاربونيل تترتبط فيها هيدروجين واحد على الاقل.

$RC(=O)H$

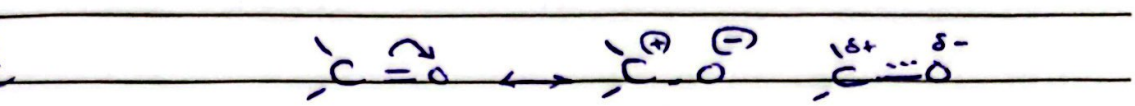
الكيتونات: هي مركبات تحمل مجموعة كاربونيل وترتبط مجموعتين الكيل او اريل.

$RC(=O)R$

حيث R هي مجموعة الكيل او اريل.

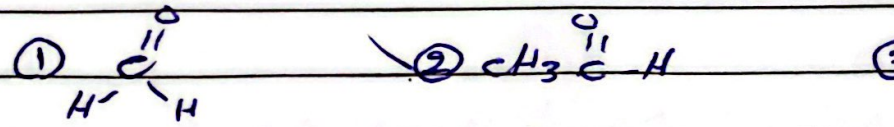
حيث تكون مجموعة الكاربونيل $C^{=O}$ تهجين sp^2 والزاوية 120°

حيث تكون ذرة الكاربون مركزاً "الكتروفيلي اي يتعرض لهجوم نيوكليوفيلي وذلك بسبب الفرق في السالبيه الكهربائيه بين الاوكسجين والكاربون الاصغر الموجود في مجموعه الكاربونيل مايؤدي الى استقطابها وذلك يجذب الكثافه الالكترونيه باتجاه ذره الاوكسجين الاكثر سالبيه كهربائيه مما يمنح ذره الكاربون خصائص الكتروفيلية .



وبذلك تتفاعل الالديهايدات والكيتونات مع النيوكليوفيلات وتزداد تفاعليتها بالخفاض الاعاقه الفراغيه حول مجموعه الكاربونيل (كلما كان عدد المجموعات المرتبطه بالكاربون الكاربونيل اقل) .

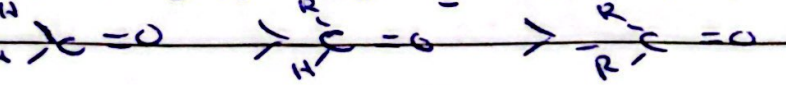
* عد المركب الاكثر فعاليه تجاه الهجوم النيوكليوفيلي



تعتبر الالديهايدات اكثر فعاليه من الكيتونات بسبب الاعاقه الفراغيه والالكترونيه والاقتراب النيوكليوفيلي اسهل والشحنه الموجبه اقل استقراراً".

* تقييم الكيتونات بصورة عامة بفعاليه اضعف من الالديهايدات وذلك لاسباب

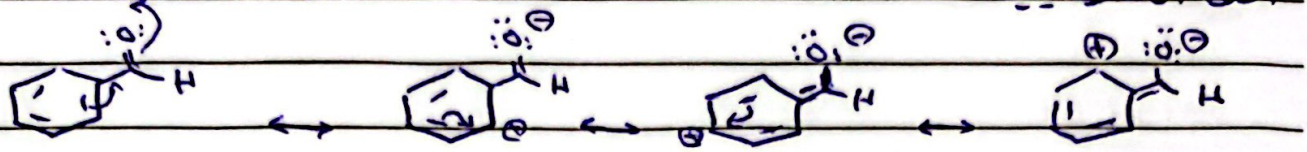
1- الفعل التحريضي الدافع للمجموعتين R و R في الكيتون ويؤدي الى اضعاف الشحنه الموجبه للكاربون



بسبب الاعاقه الفراغيه التي تكون في حالة الكيتون اكبر مما هي عليه في حالة الالديهايد مما يعيقها او يمنع اضافه اية مجموعه الى مجموعه كاربونيل وتصبح اقل فعاليه .

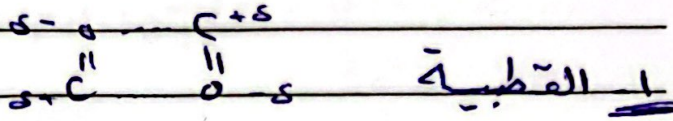
Dr.Safa.Mesh

الالديهايدات العطريه مثل البنزلديهايد اقل فعاليه من الالديهايدات اليفاتيه لان الفعل الرنيني الناتج للالكترونات الحلقه العطريه يجعل ميزه الكاربونيل اقل الكتروفيليه .



* الخواص الفيزيائيه :

١- القطبية

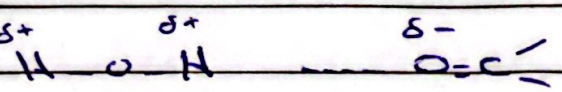


س/ مركبات الالديهايد والكيتون قطبية ؟ لوجود مجموعه رابطه قطبية هي الرابطه المرفوعه بين الكاربون والاوكسجين لوجود فرق في السالبية بينهما

٢- الرابطه الهيدروجينيه

لاتحتوي الديهايدات والكيتونات على رابطه هيدروجينيه بين جزيئاتها ؟ لعدم وجود هيدروجين حامضي مرتبط بالاوكسجين

* يمكن للالديهايدات والكيتونات ان تكون روابط هيدروجينيه مع الماء



الذوبان تذوب في المركبات القطبية كالماء بسبب قطبية جزيئاتها وتكون روابط هيدروجينيه بين الالديهايد والكيتون وجزيئات الماء .

Dr.safa.Msh

علل تذوب الالديهايدات والكيتونات ذات الاوزان الجزيئية المنخفضة في الماء ؟
السبب يرجع لوجود روابط هيدروجينية بين ذره هيدروجين للماء وذرة اكسجين مجموعة الكاربونيل .

درجة الغليان
تكون مرتفعة نسبياً بسبب قطبية الجزيئات وتزداد درجات غليانها بزيادة الوزن الجزيئي . وتكون اعلى من الهيدروكاربونات والايثرات ولكنها اقل من الكحولات لان قطبيتها اقل من الكحولات ولا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاتها

كحولات > الالديهايدكيتون > ايثرات > الهيدروكاربونات
الروابط الهيدروجينية قطبية اقل قطبية غير قطبية

علل درجة الغليان الالديهايد والكيتون اقل من الكحولات ؟
السبب يرجع الى عدم قدرة الالديهايد والكيتونات على تكوين روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها .

س ايهما اعلى قطبية الكحولات ام الديهايدات والكيتونات ؟
س ايهما اعلى قطبية الايثرات او الالديهايدات والكيتونات ؟

س درجة الغليان والذائبية : درجة غليانها وذائبيتها اعلى من الايثرات ؟
وذلك بسبب قطبيتها اعلى .

درجة غليانها وذائبيتها في الماء اقل من الكحولات ؟
لان قطبية الكحولات اعلى منها .

Dr.Saba Mish

تحضير الالديهايد والكيتونات

① اكسدة الكحولات

يتم انتزاع الهيدروجين من الكحول الاولي بوجود عامل مساعد ويتكون الالديهايد

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{Cu} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

تتم الاكسدة بواسطة عوامل مؤكسدة مثل حامض الكروميك :

$$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH \xrightarrow[KMnO_4/H^+]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

اكسدة كحول ثانوي يعطي كيتون .

تستخدم هذه الطريقة لتحضير الالديهايدات الاليفاتية والاروماتية .

العوامل المؤكسدة $K_2Cr_2O_7$ و Na_2CrO_4 و CrO_3 و $KMnO_4$ تؤكسد الـ ppc الى : ppc

② التحلل الاوزوني للالكينات

عن طريق التحلل الاوزوني للالكينات .

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3 \xrightarrow[Zn/H_2O]{O_3} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

③ اضافة الماء الى الالكينات

بوجود حامض كبريتيك مخفف وعوامل محفزة .

لتحضير الاسيتالديهايد يتم اضافة الماء للاسيتلين

اما مشتقات الاسيتلين فتعطي كيتونات

Dr. Saba Mush

ملاحظة

من العوامل المؤكسدة $KMnO_4$ ، $K_2Cr_2O_7$ ، Cu ساخن وتسمى يمرر لها بالرمز (O)

$$HC\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4/H_2SO_4]{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$\xrightarrow[HgSO_4/H_2SO_4]{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4/H_2SO_4]{H_2O} \left[H-\overset{H-O:}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H\right] \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

(٣) المسمى مركبا التولوين (ميثيل بنزين)

بواسطة ثاني اكسيد المنغنيز وحامض الكبريتيك الى بنزلديهايد

$$\xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CrO_3/10^\circ C} \xrightarrow{H^+} + 2CH_3COOH$$

تعتبر افضل طريقة لتحضير البنزلديهايد هي اكسدة بواسطة ثالث اوكسيد كروم والزيد حامض الخليك

(٤) من صالبات الاضافة (افتزال كلوريدات الاحماض الكاربوكسيلية)

بوجود عامل مساعد تعرف هذه الطريقة (روزنموند)

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[BaSO_4]{H_2/Pd} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

(٥) يمكن تحضير الهيدرة تحويل الالكانيات والالكينات الكاربونيلات من خلال اضافة ماء حسب قاعدة ماركونيكوف بوجود حامض

$$HC\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4/H_2SO_4]{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Prsafa Mesh

تحضير الكيتونات

١- أكسدة الكحولات الثانوية بوجود عامل مؤكسد

$$R\overset{OH}{\underset{|}{C}}H-R \xrightarrow[\text{or Cu 200-300c}]{\substack{KMnO_4/OH \\ H_2O/\Delta}} R\overset{O}{\overset{||}{C}}R$$

$$\xrightarrow[\text{or } H_2SO_4/\Delta]{K_2Cr_2O_7}$$

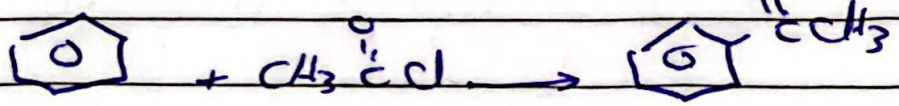
② من هاليدات الأحماض (اختزال كلوريدات الحوامض الكاربوكسيلية) مع تفاعل متيل كادميوم عن طريق كاشف كريتيارد مع كلوريد كادميوم جاف

$$2R-MgX + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2MgXCl$$

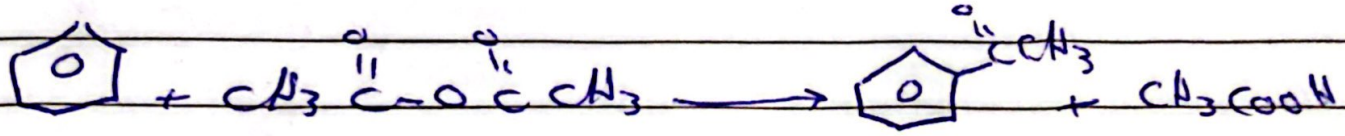
$$R_2Cd + R\overset{O}{\overset{||}{C}}Cl \longrightarrow 2R\overset{O}{\overset{||}{C}}R + CdCl_2$$

③ تفاعل كاشف فريدل كرافت

وهو يعتبر من افضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات العطرية حيث تتفاعل البنزين مع كلوريد الاسيتيل او انهيدريد اسيتيك في وجود كلوريد الالومنيوم لتعطي متيل فنيل كيتون (اسيتوفينون)



بنزين — كلوريد اسيتيل — اسيتوفينون



انهيدريد اسيتيك

الموضوع : التاريخ ١/ ١٠/ ٢٠٢٤

Dr. Safa. M. Sh

الخواص الكيميائية

١- الاكسدة والاختزال الديهايد والكيتون

Oxidation and reduction of aldehydes and ketones

٢- الاضافة النيكلوفيلية Nucleophilic addition

@ اضافة كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية.

تتفاعل الكيتونات المثيل فقط مع كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية $NaHSO_3$ لتكون املاح صلبة، تنشأ مواد متبلورة وتستخدم لتنقية الالديهايد والكيتون من الشوائب.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + NaHSO_3 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\underset{SO_3Na}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

ب) اضافة كاشف كرينارد Addition of Grignard Reagents

يتفاعل كاشف كرينارد مع المجموعة الكاربونيلية وتكون معقد يتحلل بوضعه الماء بوجود حامض كحامل مساعد معطية كحول اولي او ثانوي او ثالثي حسب المجموعة المتصلة بالكاربونيل

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\text{جاف / ايثر}]{CH_3:MgI} H-\overset{OMgI}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow[-Mg(OH)]{H-OH} H-\overset{OH}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H$$

كحول اولي

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\text{جاف / ايثر}]{CH_3MgI} CH_3-\overset{OMgI}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow[-Mg(OH)]{H-OH} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H$$

كحول ثانوي

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{ايثر / جاف}]{CH_3MgI} CH_3-\overset{OMgI}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow[-Mg(OH)]{H-OH} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

كحول ثالثي

الضروب المتعلقة في

هنالك نوعين من الإضافة :

① الإضافة تحت ظروف معتدلة (قاعدية)

② الإضافة تحت ظروف حامضية .

Ⓐ $RC(=O)R + H^+ \rightleftharpoons RC(=OH)R \rightleftharpoons R-C(-OH)-R$

تحت ظروف حامضية

تعتمد الفعالية النسبية للألديهايد والكيتون الباحثة عن البرتة على عاملين :

① التأثير الإلكتروني للمجاميع المتعلقة بمجموعة كاربونيل

② الإعاقة الراعية للمجاميع المجهدة على الكاربونيل .

ميكانيكية

$RC(=O)R \xrightarrow[H_2O]{NaHSO_3} R-C(-OH)(-SO_3Na)-R$

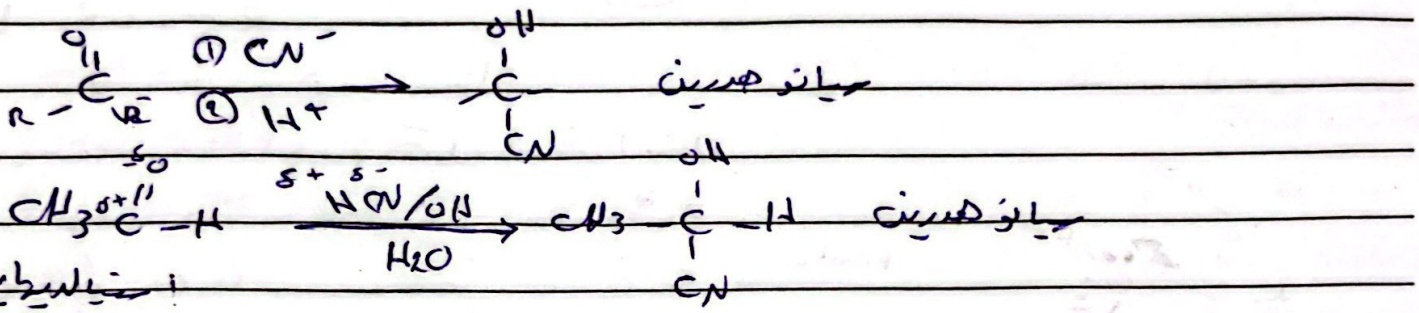
كاشف بالمختبر للبرتة

$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{-2} + H^+$

$R-C(=O)-R + SO_3^{-2} \rightleftharpoons R-C(-O^-)(-SO_3^-)-R \xrightarrow{H^+} R-C(-OH)-SO_3^-$

$\xrightarrow{Na^+} R-C(-OH)-SO_3^-Na^+$

⑧ اضافة سيانيد الهيدروجين Addition of Hydrogen cyanide
يضاف HCN (سيانيد الهيدروجين) مع كيه قليله من القاعدة تحفل كعامل مساعد تتفاعل مع حامض السيانيد مرتبة CN التي يهاجم مجموعة كاربونيل ثم تتوم ذره الاكسجين مجموعة الكاربونيل بالتقاط البروتون من الماء المتكون ينتج ايون الهيدروكسيل و ينتج سيانوهيدرين



يستفاد من مركبات السيانوهيدرينات في تحضير مركبات النتريل عضوية و من تحضير الحوامض الكاربوكسيليه عضوية لان التحلل المائي في وسط الحامضي او القاعدي يعطي الفا- هيدروكسي التي تحتفظ بذرتي ماء ليعطي هيدروكاربونات غير مشبعة.