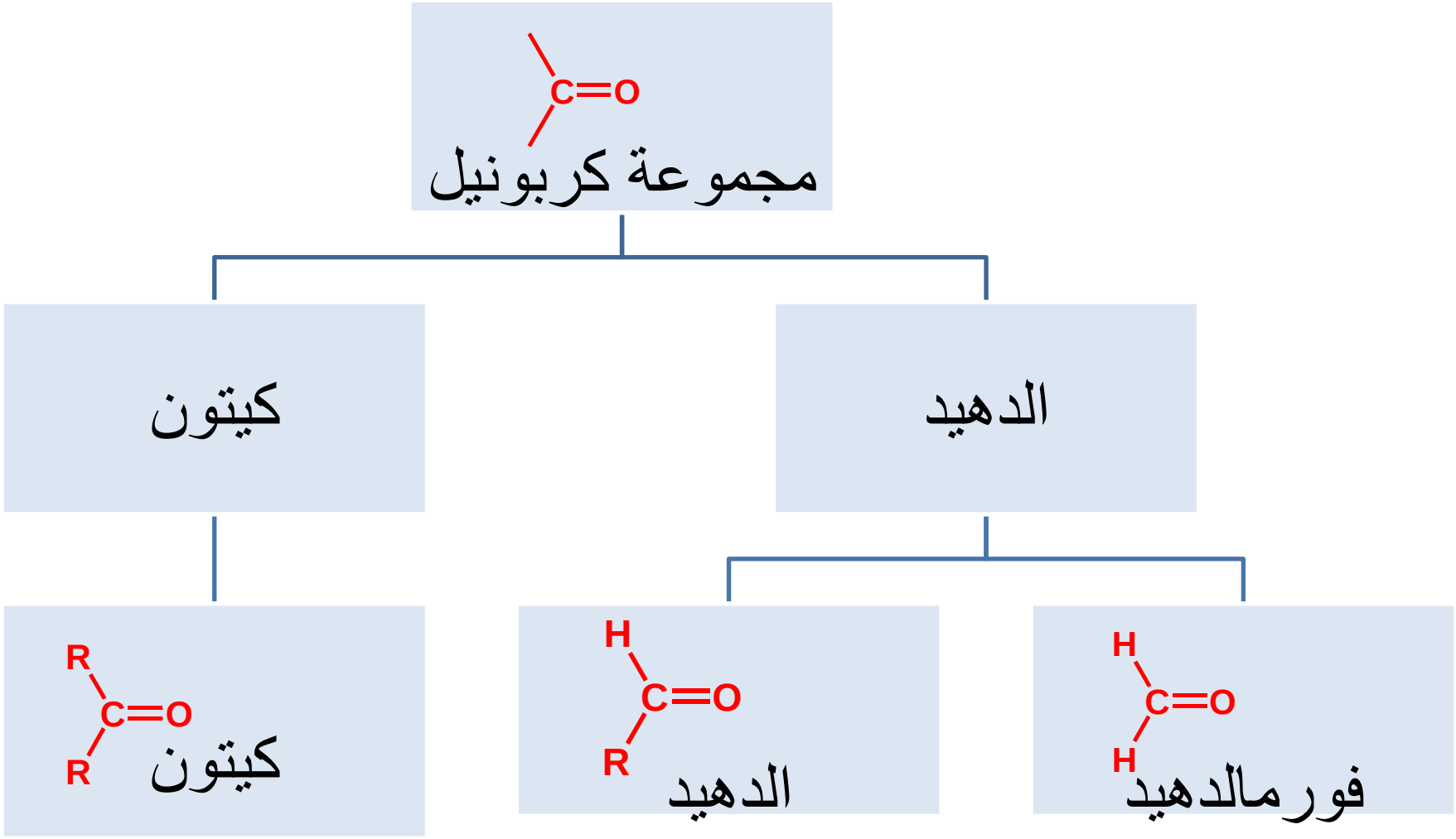
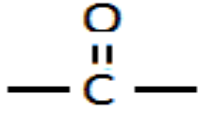
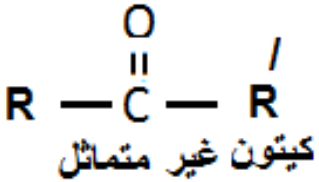
الألدهيدات و الكيتونات

الالدهيدات و الكيتونات

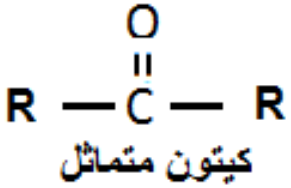


الالدهيدات و الكيتونات

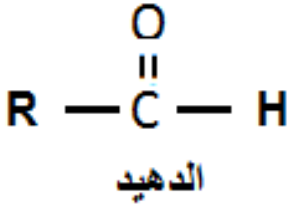
- يتميز التركيب لها بوجود مجموعة الكربونيل 
- نجد أن مجموعة الكربونيل تكون طرفية في الالدهيدات , ووسطية في الكيتونات , ونجد ان هذه المركبات قد تكون اليفاتية او اروماتية 0



RCOR’



RCOR



RCHO

تسمية الالدهيدات والكيتونات

1- التسمية الشائعة:

أ. الالدهيدات :

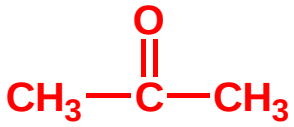
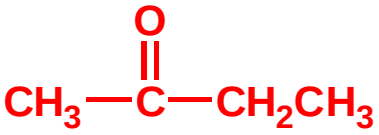
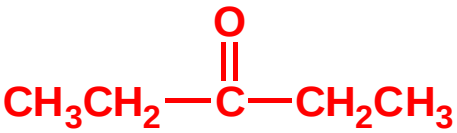
يذكر اسم الحمض محذوفا منه المقطع "يك "و استبداله ب كلمة " الدهيد"

الحمض	الألدهيد
HCO_2H	HCHO
حمض فورميك	فورمالدهيد
CH_3CO_2H	CH_3CHO
حمض اسيتيك	اسيتالدهيد
$CH_3CH_2CO_2H$	CH_3CHCHO
حمض بروبيونيك	بروبيونالدهيد

ب الكيتونات:

- يذكر اسم مجموعات الالكيل المتصلة بمجموعة الكربونيل مرتبة ابجديا + كلمة كيتون

في حالة تماثل مجموعات الالكيل يستخدم المقطع ثنائي في اول الاسم مع ذكر اسم مجموعة الالكيل مرة واحدة

الاسم	الكيتون
	
	
	

2- التسمية الايوباك

أ. ألالدهيدات

رقم المجموعة البديلة

اسم المجموعة البديلة

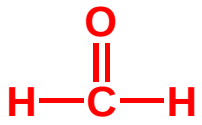
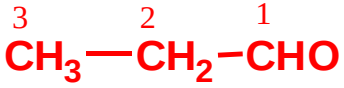
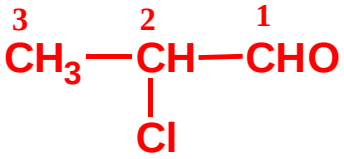
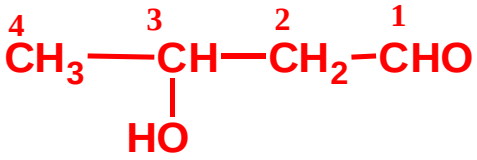
اسم الالكان المقابل لأطول سلسلة تحتوي علي مجموعة CHO + ان

تتكرر علي حسب عدد المجموعات البديلة

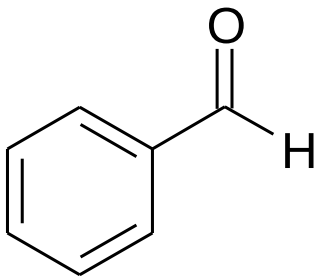
ترتب أبجديا

تأخذ مجموعة ال CHO رقم 1 ولا يكتب

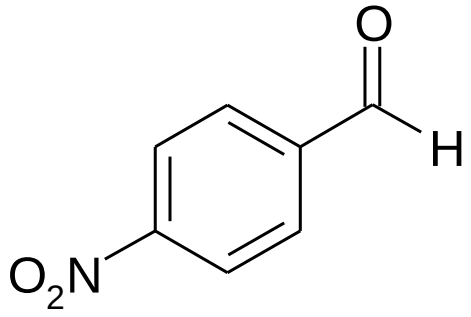
أمثلة:

الالدهيد	الاسم
	ميثانال
	بروبانال
	2- كلوروبروبانال
	3- هيدروكسي بيوتانال

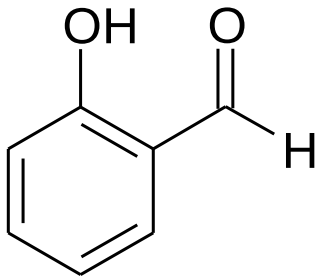
الألدهيدات الأروماتية دائما تكون مشتاقة من ابسط الدهيد اروماتي وهو البنزالدهيد



Benzaldehyde

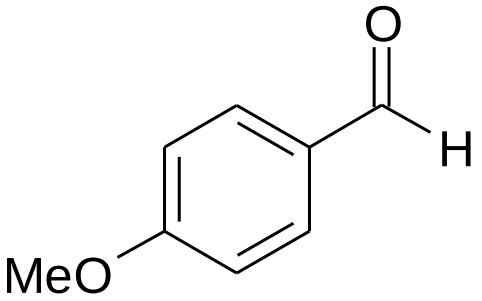


p-Nitrobenzaldehyde



o-Hydroxybenzaldehyde

(Salicyladehyde)



p-Methoxybenzaldehyde

(Anisaldehyde)

ب الكيتونات:

رقم المجموعة البديلة

اسم المجموعة البديلة

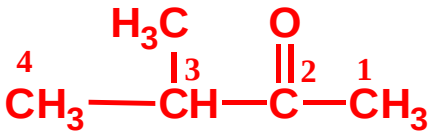
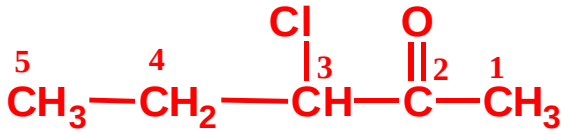
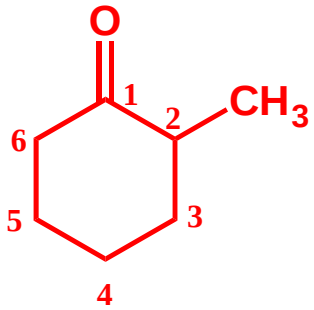
رقم مجموعة CO

اسم الالكان المقابل لأطول سلسلة تحتوي علي CO + ون

تتكرر علي حسب عدد المجموعات البديلة

ترتب ابجديا

يتم الترقيم من الاتجاه الاقرب لمجموعة ال CO

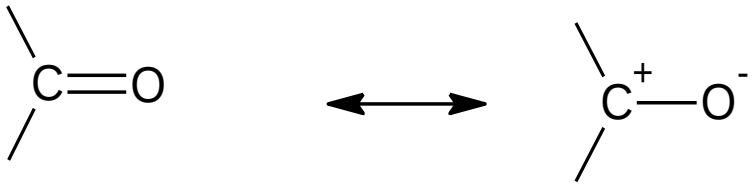
الكيتون	الاسم
	3- ميثيل-2- بيوتانون
	3- كلورو-2- بنتانون
	2- ميثيل سيكلوهكسانون

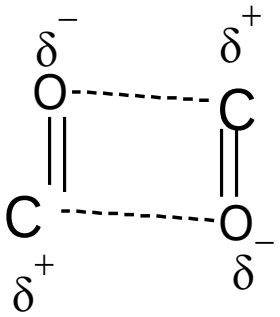
- – أكتب صيغ المركبات التالية

- أ- 4- ميثيل-3- هكسانون.
- ب- 5-هيدروكسي-3-ميثيل-2-بنتانون

اولاً - الخواص الفيزيائية :

أ – القطبية :





* جزيئات الالدهيدات والكيتونات قطبية (علّل)؟ لوجود رابطة قطبية وهي الرابطة المزدوجة بين C و O لوجود فارق في في السالبية بين C و O

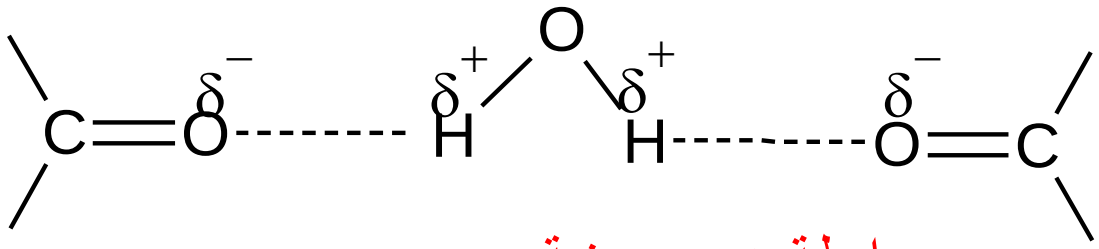
س/ ايهما اعلى قطبية الكحولات ام الالدهيدات والكيتونات

س/ ايهما اعلى قطبية الايثرات امالالدهيدات والكيتونات

* 2- الروابط الهدروجينية :

الالدهيدات والكيتونات لاتحتوي على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها (علل) لعدم وجود هيدروجين حمضـــي مرتبط بالاكسجين .

*** يمكن للالدهيــدات والكـــيتونات أن تكون روابط هيدروجينية مع الماء



رابطة هيدروجينية

الخواص الفيزيائية:

الذوبان:

ـ تذوب في المذيبات القطبية كالماء بسبب قطبية جزيئاتها وإمكانية تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الألدهيدات والكيتونات وجزيئات الماء.

علل تذوب الالدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الماء؟, يرجع ذلك للروابط هيدروجينية التي تنشأ بين ذرة هيدروجين الماء وذرة الأكسجين مجموعة الكربونيل

درجة الغليان:

ـ مرتفعة نسبياً بسبب قطبية الجزيئات وتزداد درجات غليانها بزيادة الوزن الجزيئي.

ـ أعلى من الهيدروكربونات والإيثرات لكنها أقل من الكحولات لأن قطبيتها أقل من الكحولات ولا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

الكحولات > الالدهيدات والكيتونات > الايثيرات > الالكانات

الرابطة الهيدروجينية	قطبية	اقل قطبية	غير قطبية

علل درجة الغليان الالدهيدات والكيتونات أقل من درجة غليان الكحولات ؟, يرجع ذلك لعدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على تكوين روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها

3- درجة الغليان و الذائبية :

- درجة غليانها وذائبيتها أعلى من الإيثرات (علل)

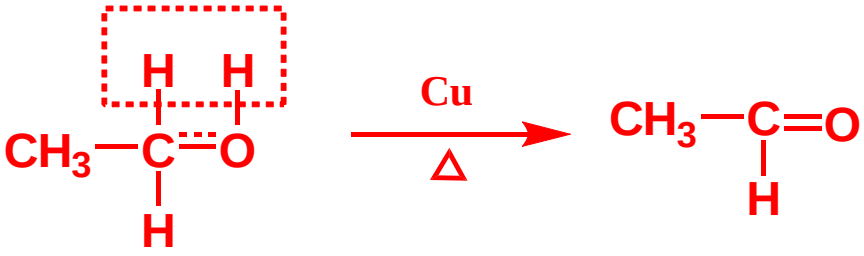
وذلك بسبب أن قطبيتها أعلى .

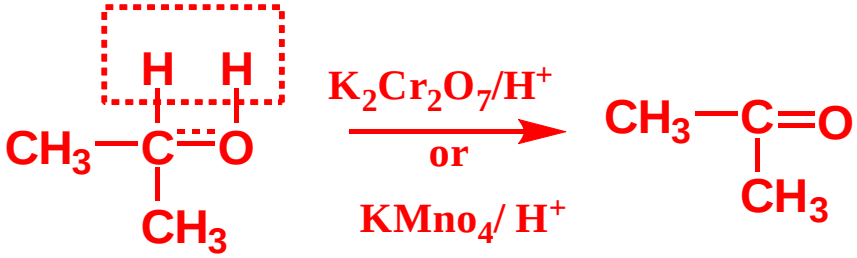
درجة غليانها وذائبيتها في الماء أقل من الكحولات (علل)

لأن قطبية الكحولات أعلى منها .

تحضير الالدهيدات والكيتونات:

1- أكسدة الكحولات:

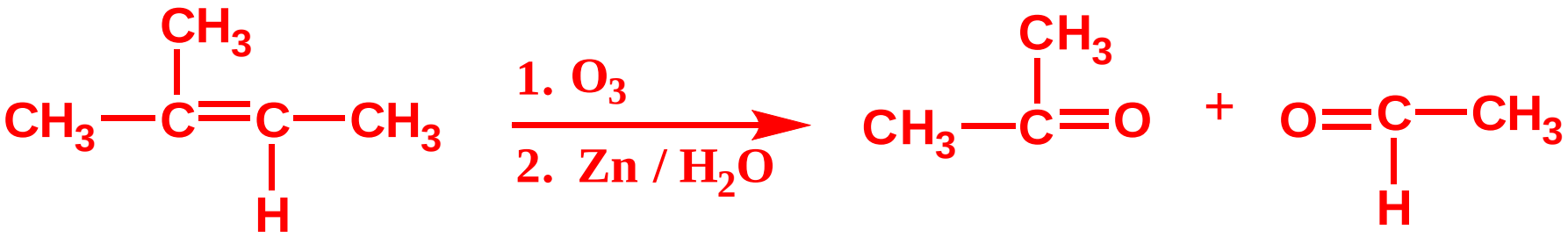




- يتم انتزاع الهيدروجين من الكحول الأولي
- بوجود عوامل مساعدة ويتكون الألدهيد المطابق.
- تتم الأكسدة بواسطة عوامل مؤكسدة كيميائية مثل حمض الكروميك.
- وبما أن الألدهيد سهلة الأكسدة في حد ذاتها فلابد من التحكم في ظروف الأكسدة حتي تتوقف عند مرحلة تكوين الألدهيد.
- تستخدم هذه الطريقة لتحضير الألدهيدات الأليفاتية والالروماتية.

2- التحلل الاوزوني للالكينات:

عن طريق التحلل الأوزوني للألكينات حيث ينتج الألدهيد والكيتون حسب الألكين المستخدم



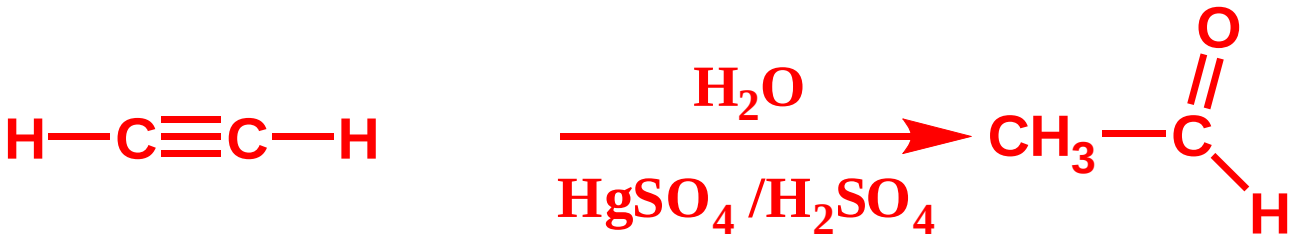
3- اضافة الماء الي الالكاينات:

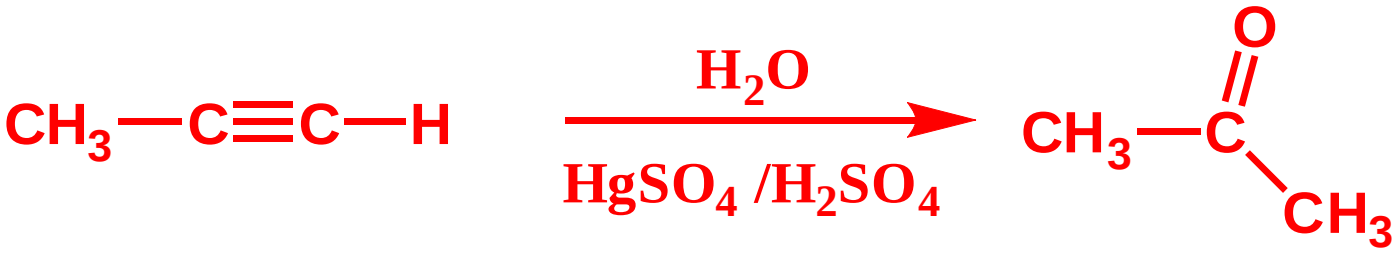
إضافة الماء للألكاينات (الأسيتيلينات) في وجود حمض الكبريت المخفف وعوامل الحفز

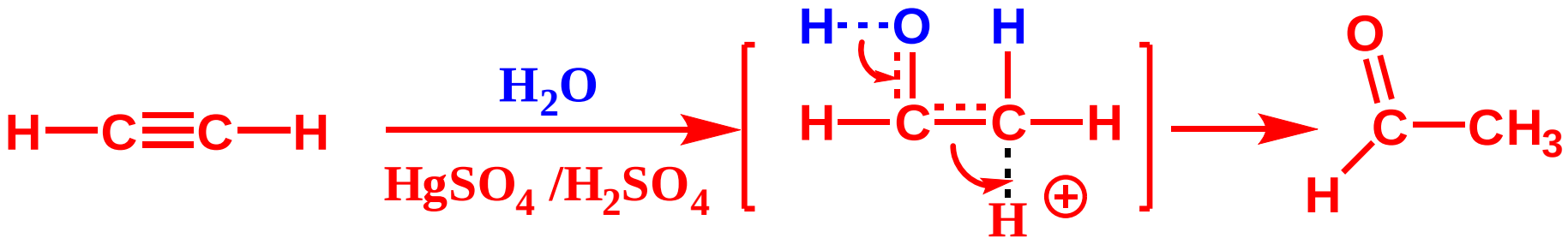
- لتحضير الأسيتالدهيد تتم إضافة الماء للأسيتيلين
- أما مشتقات الأسيتيلين فتعطي كيتونات.

ملاحظة:

من العوامل المؤكسدة برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$، بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$، النحاس المسخن Cu و300°م ويرمز لها جميعاً بالرمز(O).

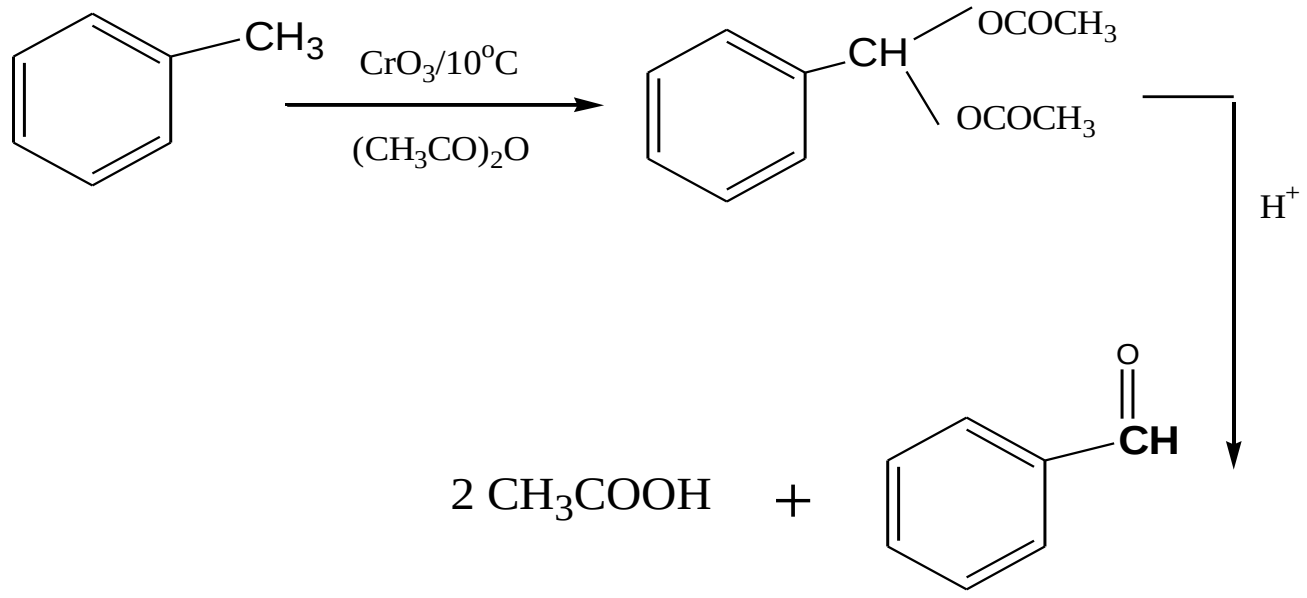





H—C≡C—H
H2O
HgSO4 /H2SO4
H
O
H
H—C
C—H
H
O
C—CH3
H

4- أكسدة مركبات الطولوين (ميثيل البنزين)

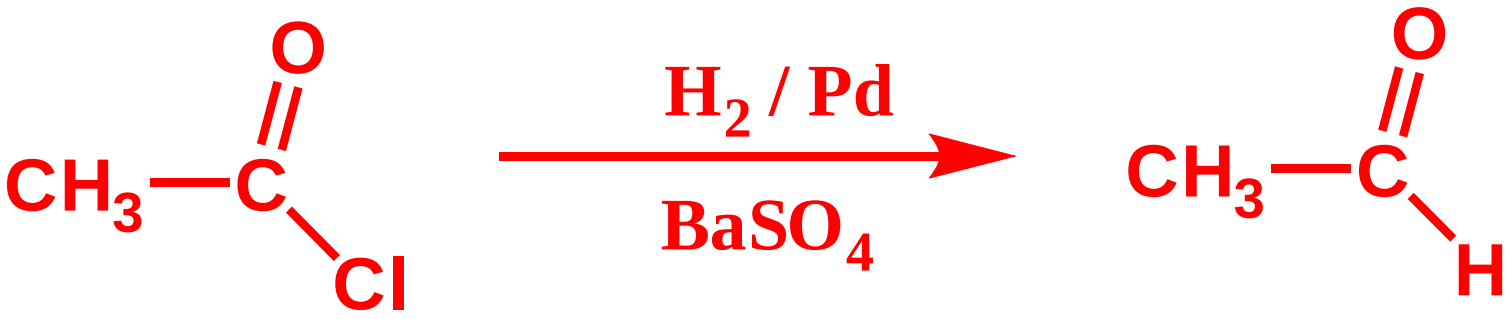
- يتأكسد الطولوين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك الى بنزالدهيد.
- يتم التأكسد تحت ظروف معينه لكى لا يتأكسد الألدهيد الناتج الى الحمض المقابل
- **أفضل طريقة لتحضير البنزالدهيد هي** : الأكسدة بواسطة ثالث أكسيد الكروم وانهيدريد حمض الخليك



5- من هاليدات الأحماض (اختزال كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية)

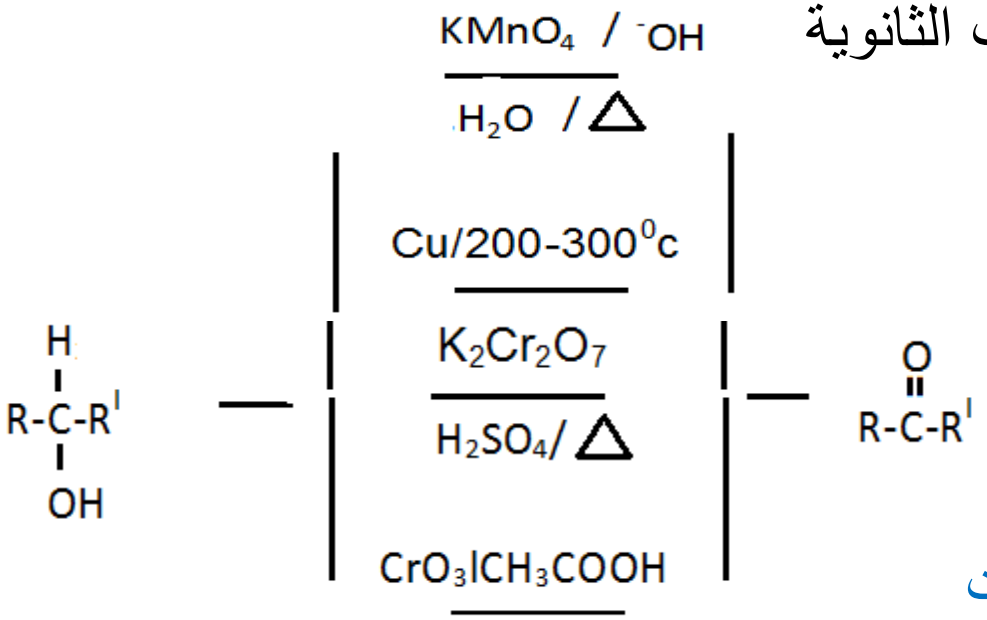
الألدهيدات:

أختزال كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية بالهيدروجين في وجود عوامل مساعده وتعرف **هذه الطريقة باسم** **روزن موند**

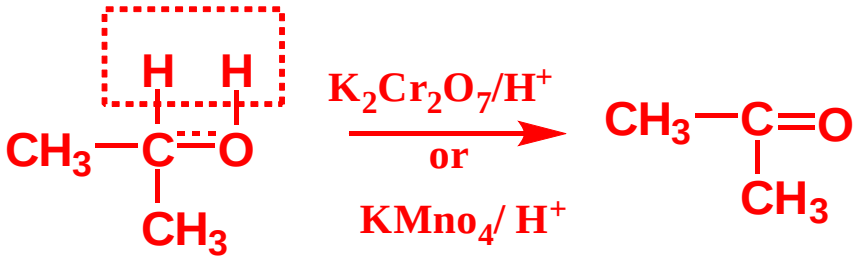


* الكيتونات

- 1/ أكسدة الكحولات الثانوية



يمكن تحضير الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات الثانوية في وجود عامل مؤكسد قوي مثل بيكرومات أو برمنجات البوتاسيوم في وسط حمضي.



2- من هاليدات الأحماض (اختزال كلوريدات الاحماض الكربوكسيلية)

الكيتونات:

يمكن الحصول على الكيتونات الأليفاتية أو الأروماتية.

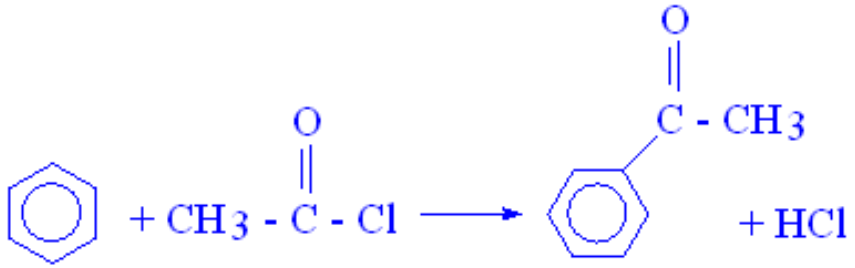
تكون الكيتونات عن طريق تفاعل كلوريدات الحموض الكربوكسيلية مع ثنائي ميثيل الكادميوم. الحامض ويمكن تحضير مركبات الكادميوم العضوية عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع كلوريد الكادمويوم الجاف.

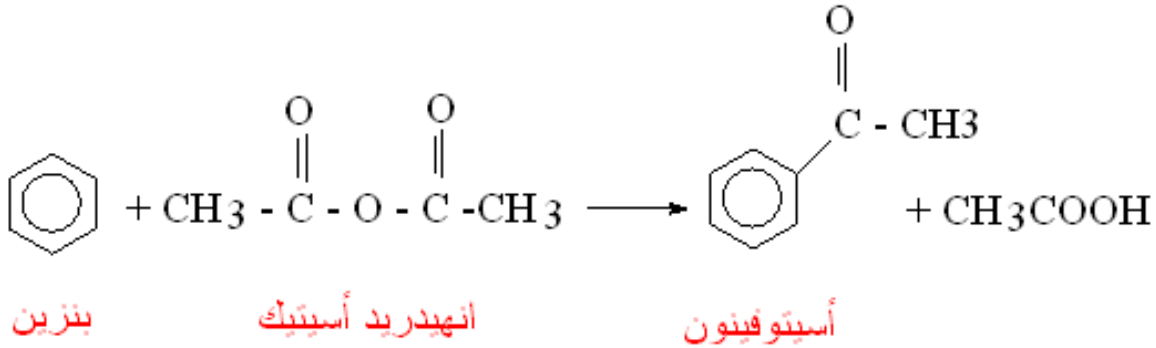
$$2R\text{-}Mg\text{-}X + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2Mg\,X\,Cl$$

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

3- بواسطة تفاعل فريديل - كرافت: By Friedel Craft's Reaction

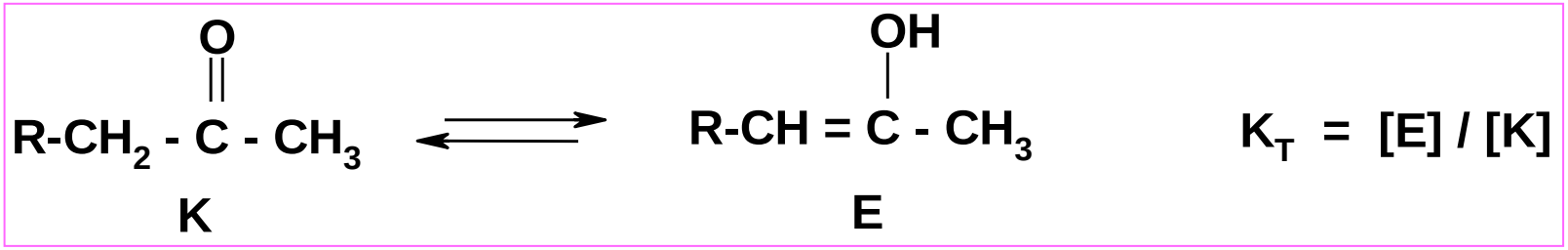
وهي من أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات العطرية. يتفاعل البنزين مع كلوريد الاسيتيل أو انهيدريد أسيتيك في وجود **كلوريد الألومنيوم** ليعطي ميثيل فييل كيتون (أسيتوفينون)





التشكل التوتوميرى(Tautomeris)

- يكتسب هذا النوع من التشكل المركبات التى بها مجموعة ميثيلين (-CH_2-)حامضية فى الوضع ألفا (α) بالنسبة لمجموعة كربونيل . و دلت الدراسات على أن كل من هذه المركبات يوجد فى صيغتين الأولى تسمى صيغة (كيتو K) و الثانية تسمى صيغة (أينول E) فى حالة أتزان و تعرف النسبة بين تركيز صيغة(أينول) و صيغة (كيتو) باسم ثابت الأتزان التوتوميرى.



* ثانياً / الخواص الكيميائية :

- تفاعلات الألدهيدات والكيتونات تتشابه إلى حد كبير

(عـــلّـــــــــــل)

لوجود مجموعة الكاربونيل فيهما .

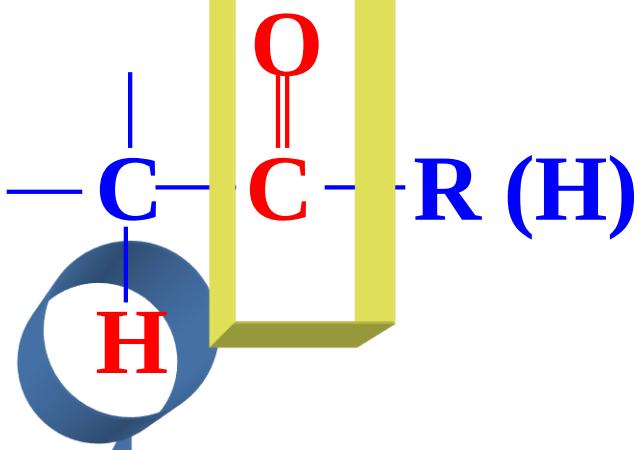
Reaction sites and reactions of aldehydes and ketones

Nucleophilic addition

أولا" الإضافة النيكلوفيلية

Oxidation And reduction

ثانيا" :الأكسدة والاحتزال



Reaction of α –hydrogen

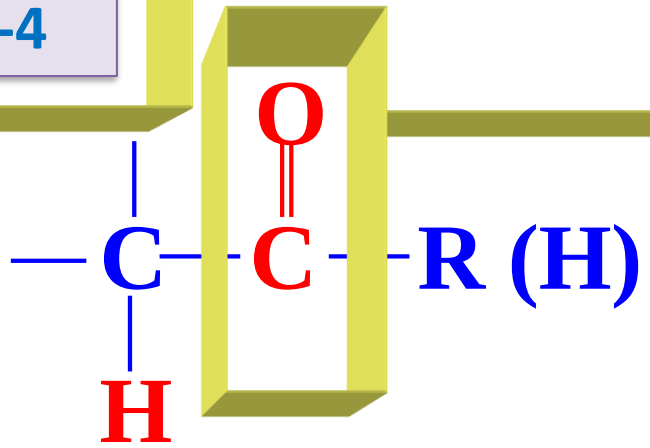
ثالثا" :تفاعلات الفا - هيدروجين

أولا" : Nucleophilic addition
الإضافة النيكلوفيلية

1-إضافة كبريتت الصوديوم الهيدروجينية

2-إضافة كاشف جرينارد

4-إضافة مركبات النيتروجين القاعدية



5-إضافة الكحولات (تكوين الأستيال)

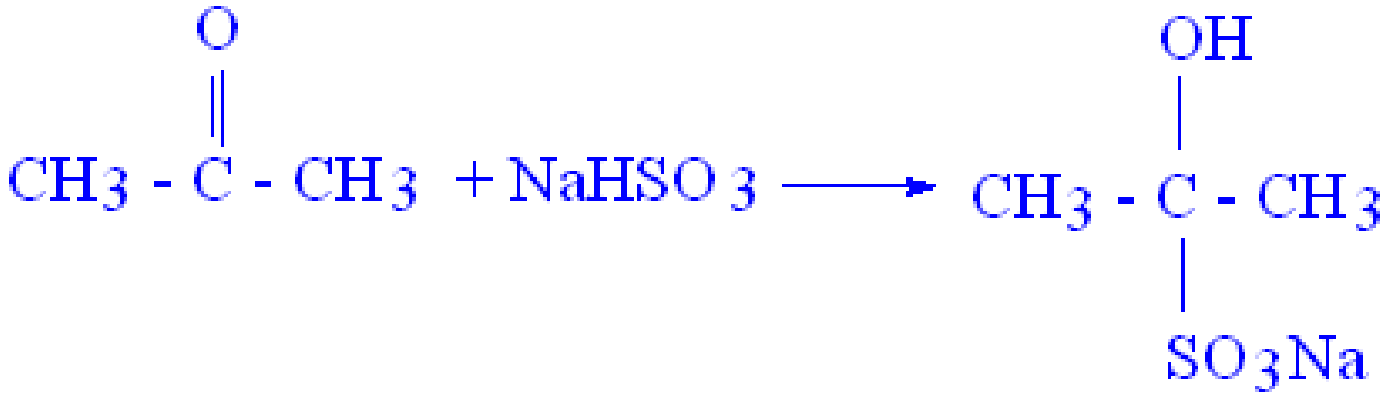
3-إضافةسيانيد الهيدروجين

الخواص الكيميائية:

أولا تفاعلات الإضافة:

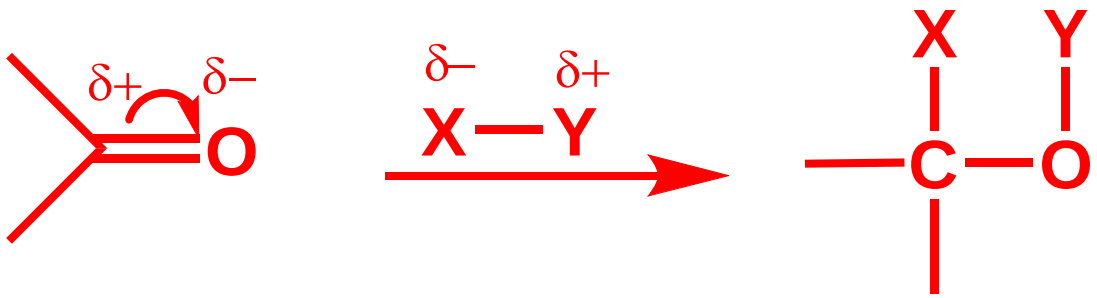
1- إضافة كبريتت الصوديوم الهيدروجينية:

تتفاعل كيتونات الميثيل فقط مع محلول كبريتيت الصوديوم الهيدروجينية $NaHSO_3$لتتكون أملاح صلبة .تنشا مواد متبلورة صلبة من هذه الإضافة , وهو يستخدم لتنقية الالدهيدات والكيتونات من الشوائب , فعند إضافة الحمض يتكون المركب الكربونيلي مرة أخرى



إضافة كواشف جرينيارد وسيانيد الهيدروجين(XY)

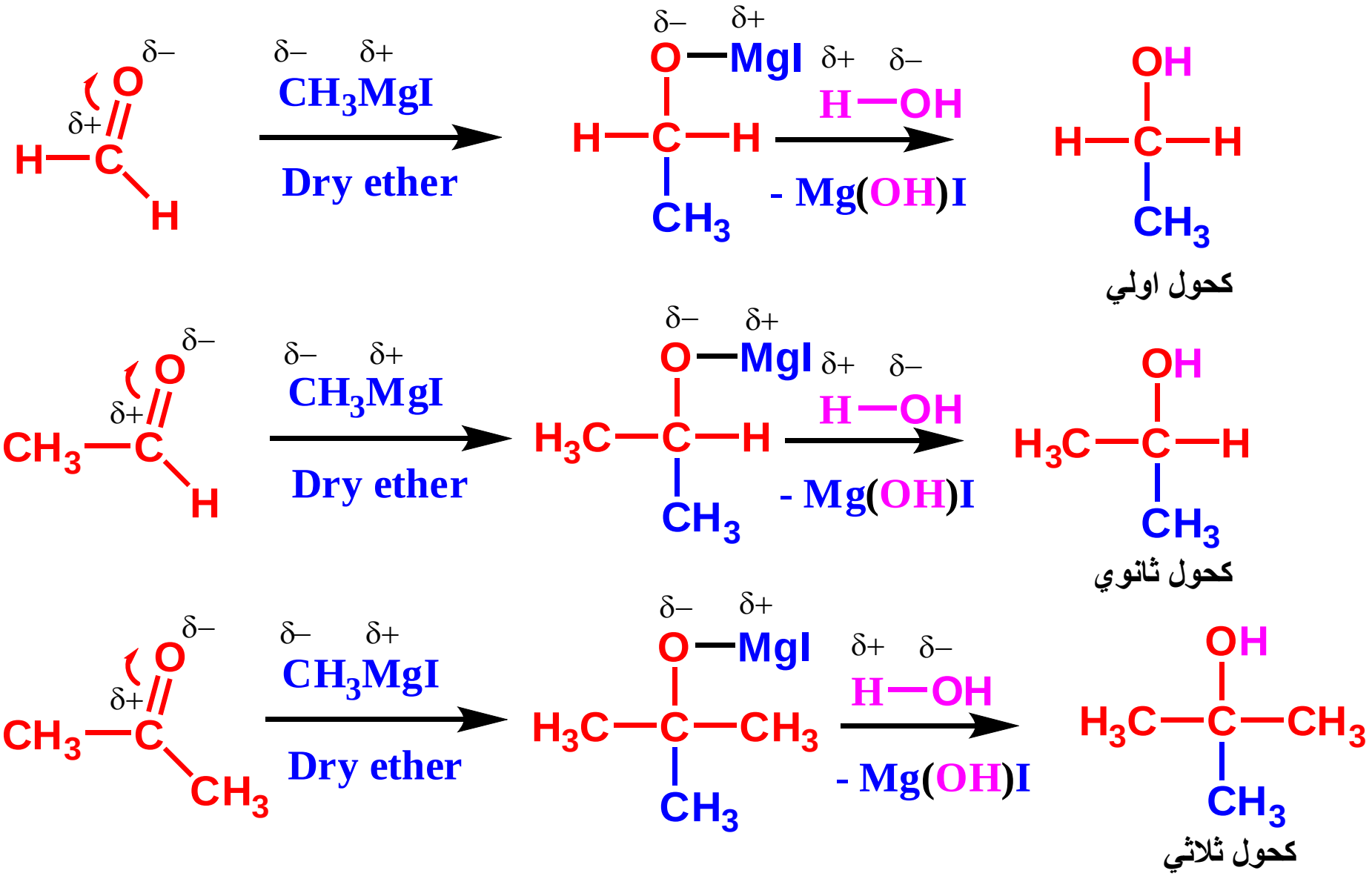
المواد $X^{-\delta}$ $Y^{+\delta}$ تضاف بحيث تضاف ال Yعلي الاكسجين و ال X علي الكربون مثل اضافة كواشف جرينيارد وسيانيد الهيدروجين



2- إضافة مركب جرينارد : Addition of Grignard Reagents

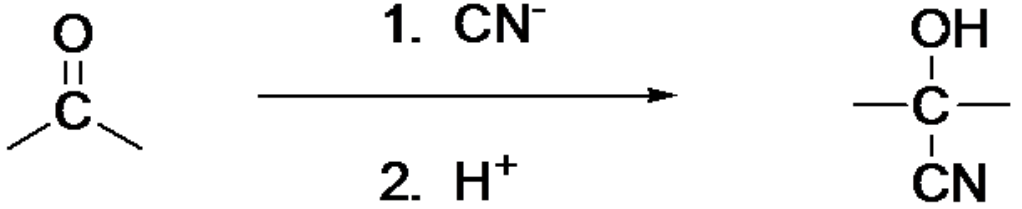
يتفاعل كاشف جرينارد مع المجموعة الكربونيلية مكونا" معقدا" يتحلل بواسطة الماء وبوجود حمض (كعامل مساعد) معطيا" الكحول الأولي أو الثانوي أو الثالثي حسب نوعية المجموعات المتصلة بمجموعة الكربونيل

اضافة كواشف جرينيارد

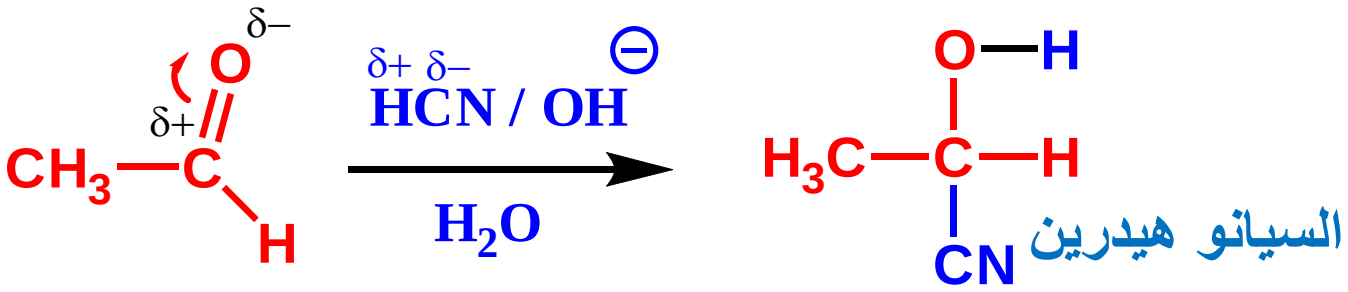


3- اضافة سيانيد الهيدروجين: Addition of Hydrgen Cyanide

يضاف حمض سيانيد الهيدروجين مع كمية قليلة 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

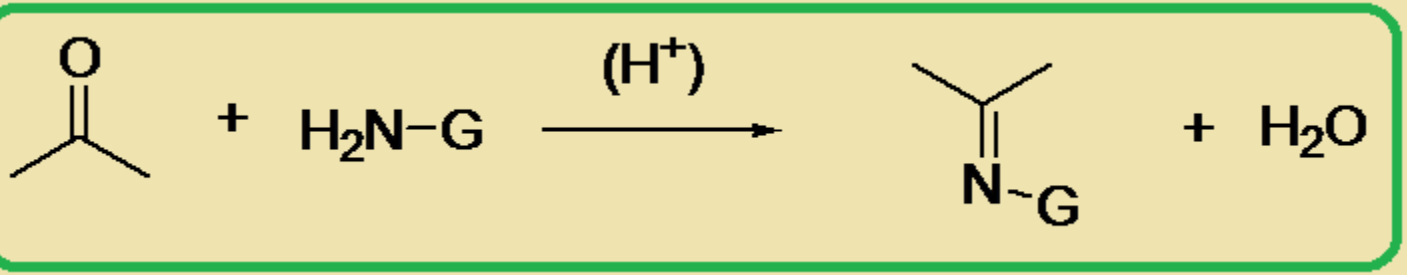


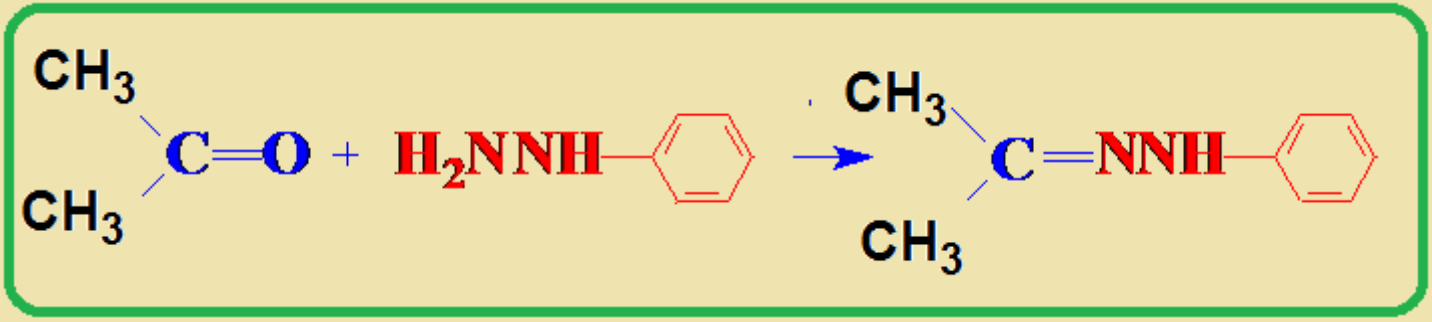
السيانو هيدرين

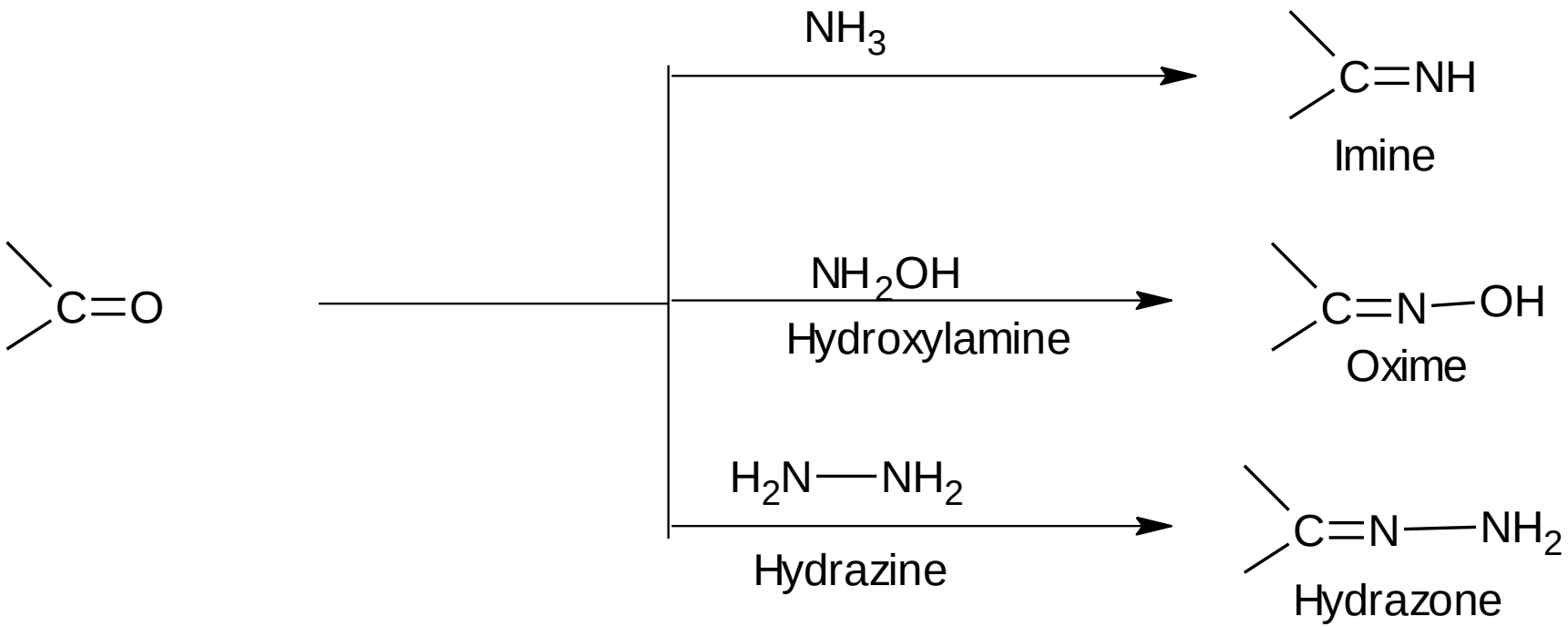
4- إضافة مركبات النيتروجين القاعدية

(إضافة مشتقات الأمونيا)

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



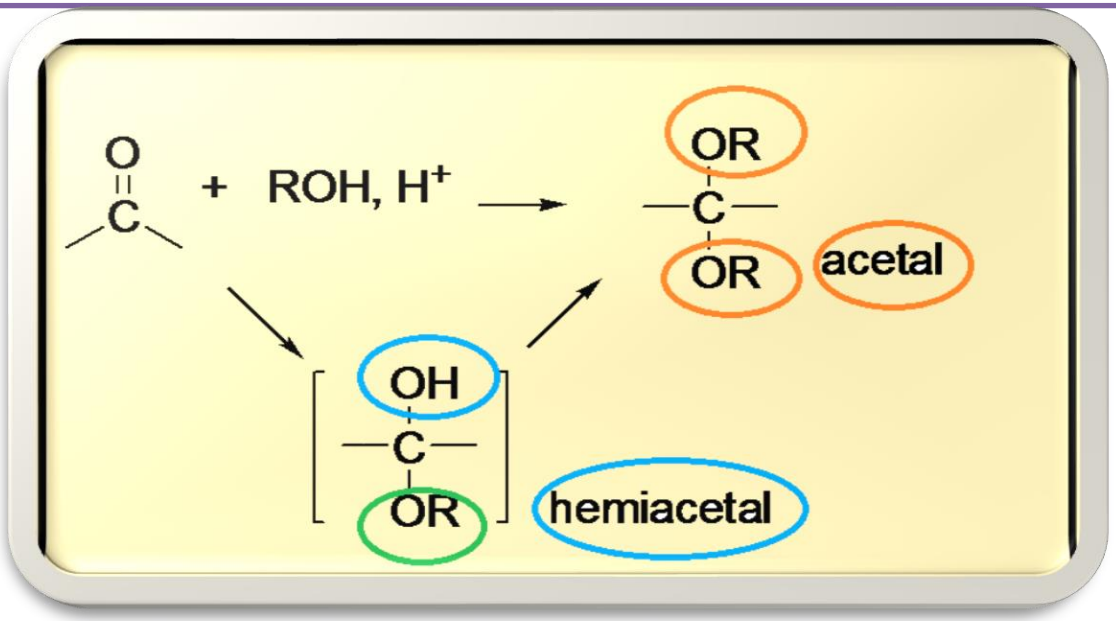



C=O
NH3
C=NH
Imine
NH2OH
Hydroxylamine
C=N—OH
Oxime
H2N—NH2
Hydrazine
C=N—NH2
Hydrazone

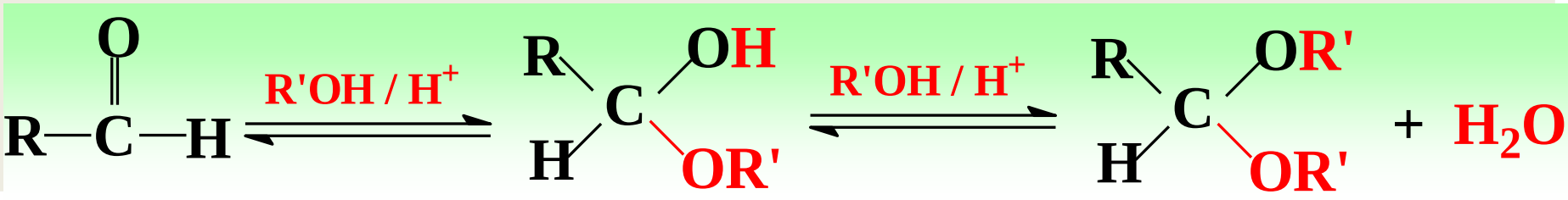
5- إضافة الكحولات (تكوين الأستيال) Addition of alcohols

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

Hemiacetal هو الجزئ الذي يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل OH- على نفس الكربون OR or –OAr ومجموعة

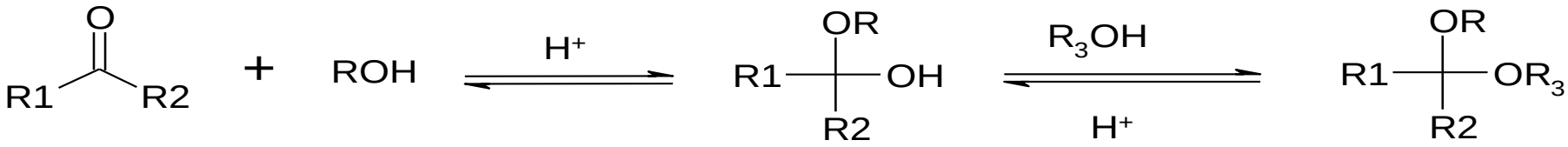


والهيمي سيتال و الأسيتال : ناتج من إضافة جزئ أو جزيئين من الكحول إلى الألدهيد على التوالي

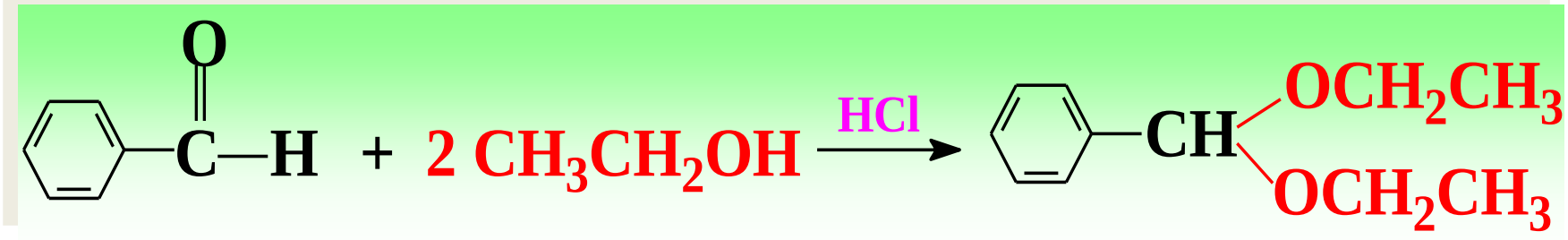


الدهيد	الهيمي اسيتال	اسيتال
Aldehyde	hemiacetal	acetal

والهيمي كيتال و الكيتال : ناتج من إضافة جزئ أو جزيئين من الكحول إلى الكيتون على التوالي



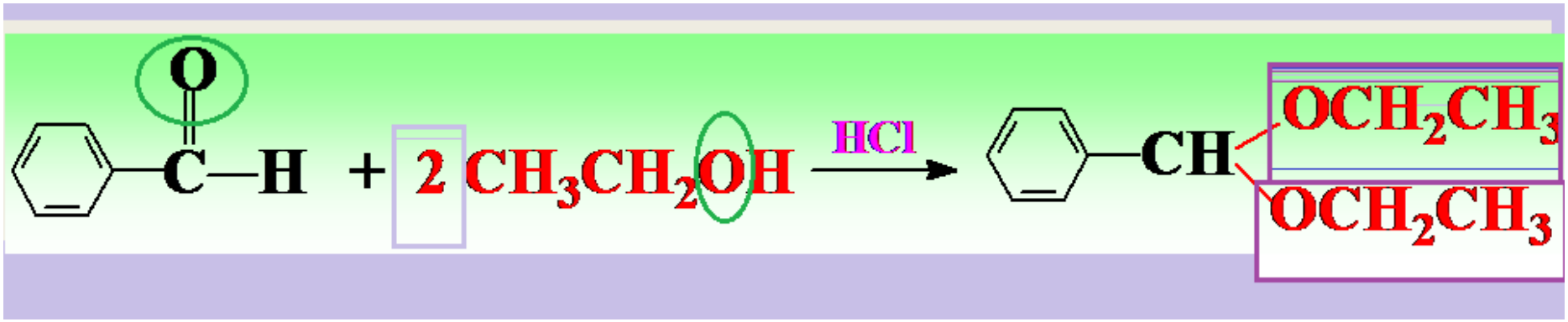
If R2 = H	Hemiacetal	Acetal
If R2 = Alkyl	Hemiketal	ketal



Benzaldehyde Ethanol

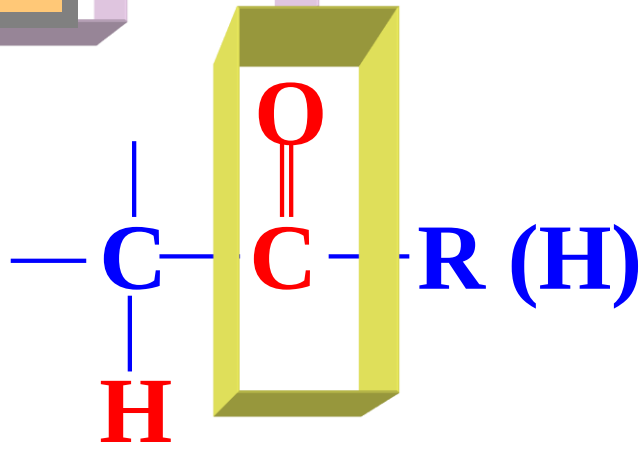
Benzaldehyde diethyl acetal

(60%)

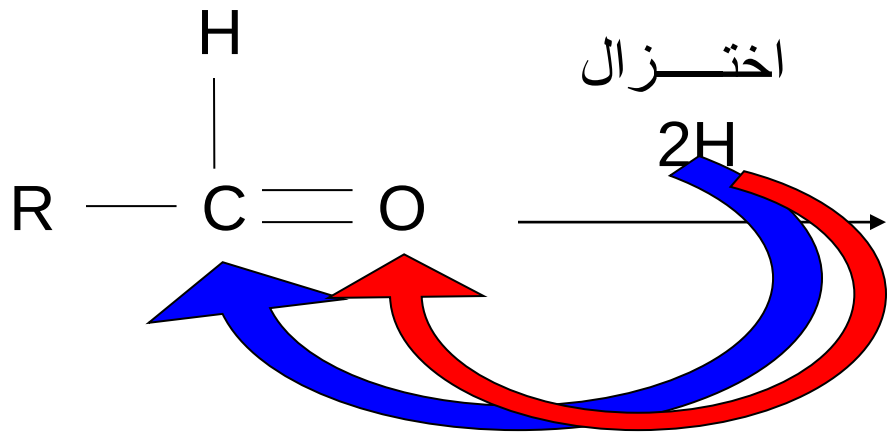


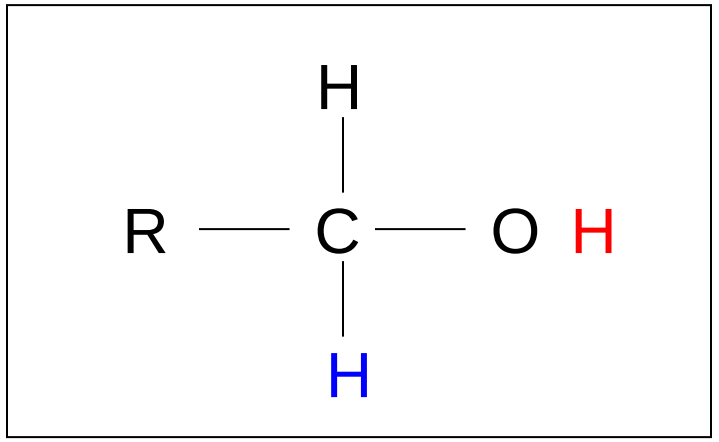
ثانيا“ تفاعلات اختزال مجموعة الكربونيل

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 او بواسطة مواد كيميائية مثل LiAlH4 كما يتضح من





ألـدهـيـــد

كحـــول أولـــــي

بمـاذا يسـمى هذا الـنوع من التـفاعـلات ؟

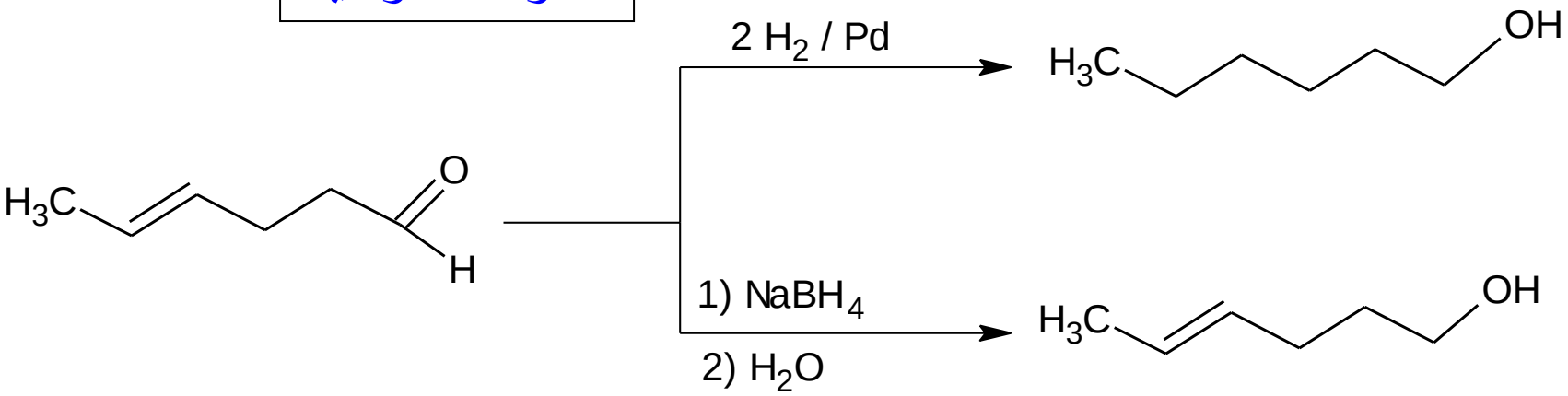
اختـــــزال

الصيـغة العـامة للمركـب النـاتـج تـدل علـى

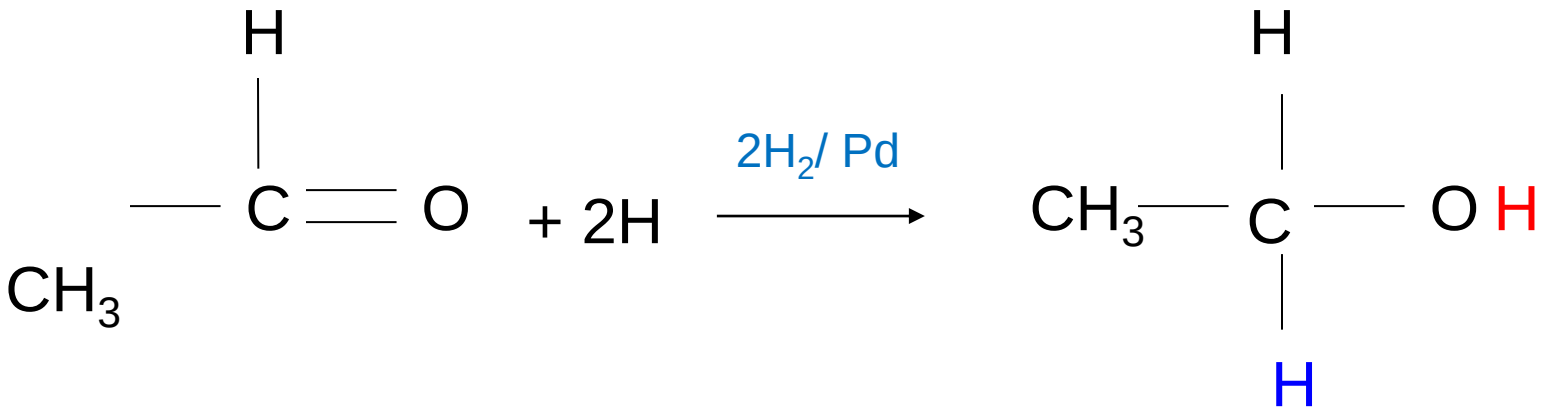
كحول أولـي

عنـد اختـزال الألـدهـيـد يـنـتج

كحولات أولـية

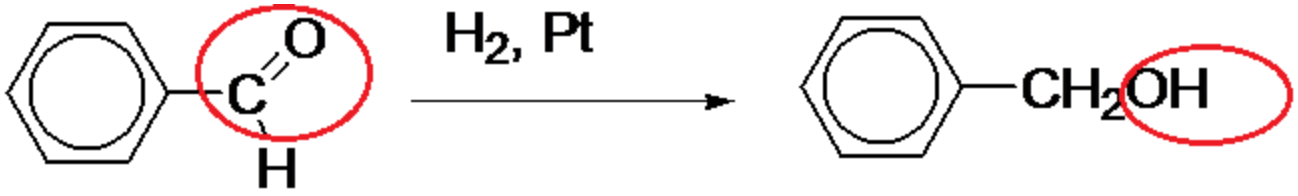


تدريب : اختزال الإيثانال لينتج الكحول المقابل الإيثانول؟



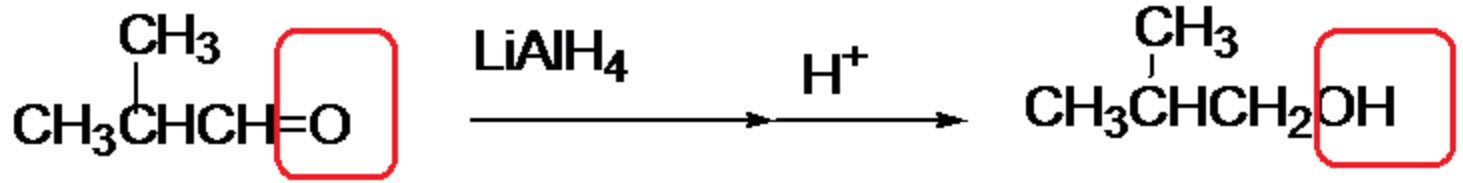
إيـــثـــانـــال

إيـــثـــانـــول



benzaldehyde

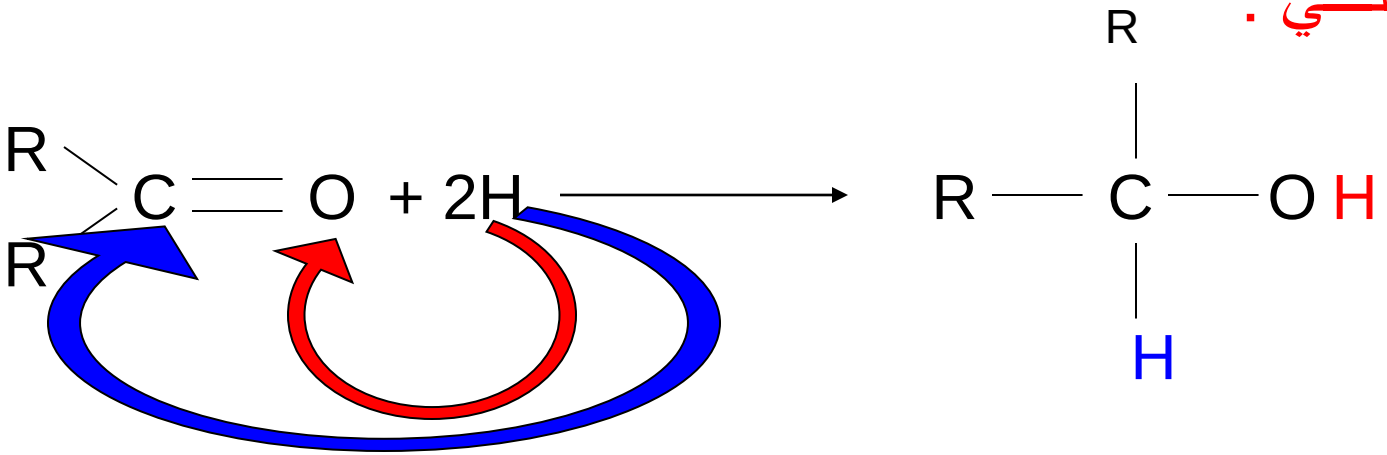
benzyl alcohol



isobutyraldehyde

isobutyl alcohol

تـــابع ما يـــلـــي :



كيـــتـــــون

كحـول ثـــانـــوي

بمـــاذا يـسمى هذا النـــوع من التـفاعـلات ؟ اخـــتـــــزال

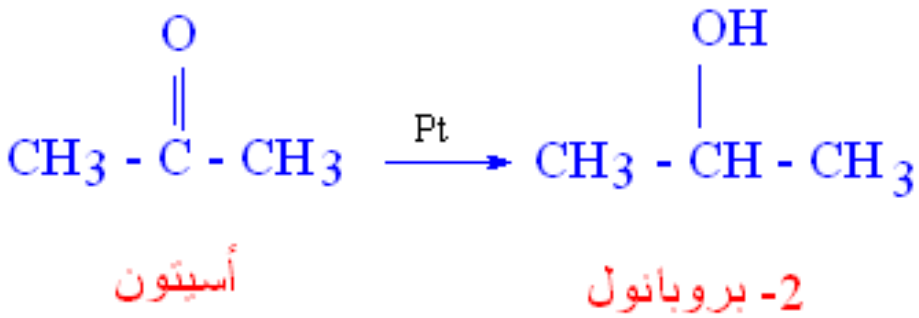
الصـــيغة العـــامة للمـــركب الناتـج تدل على كـحـول ثـــانوي

تختـــزل الكيـــتونـــات إلـــــــــــــــــــى كـحـولات ثـــانوية

الاختزال إلى الكحولات الثانوية

تختزل الكيتونات إلى كحولات ثانوي بواسطة الهيدروجين واستخدام النيكل أو البلاتين كعامل حفّاز

مثال :اختزال 2- بروبانون (اسيتون) لينتج الكحول المقابل 2- بروبانول



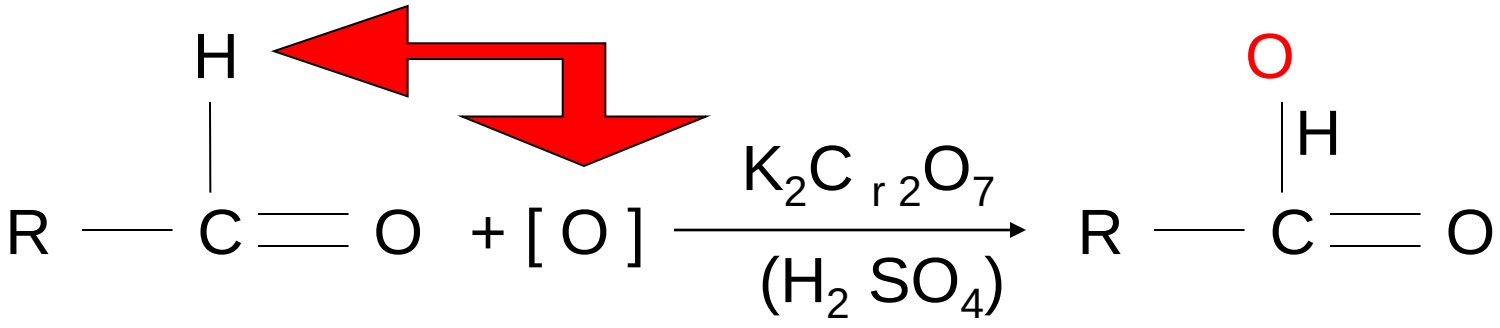
2- الأكسدة

* تتأكسد الألدهيدات إلى الأحماض العضوية .

تتأكسد الالدهيدات بسهولة متحولة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة , في حين إن الكيتونات لا تتاكسد تحت نفس الظروف التي تتم عندها أكسدة الالدهيدات , كما انه يمكن استخدام مواد مؤكسدة ضعيفة مثل نترات الفضة النشادرية التي تختزل الى الفضة المعدنية 0

$$R\text{-}CHO \xrightarrow[\text{or } K_2Cr_2O_7]{KMnO_4} RCOOH$$

$$R—CHO \xrightarrow{[O]} R---COOH$$



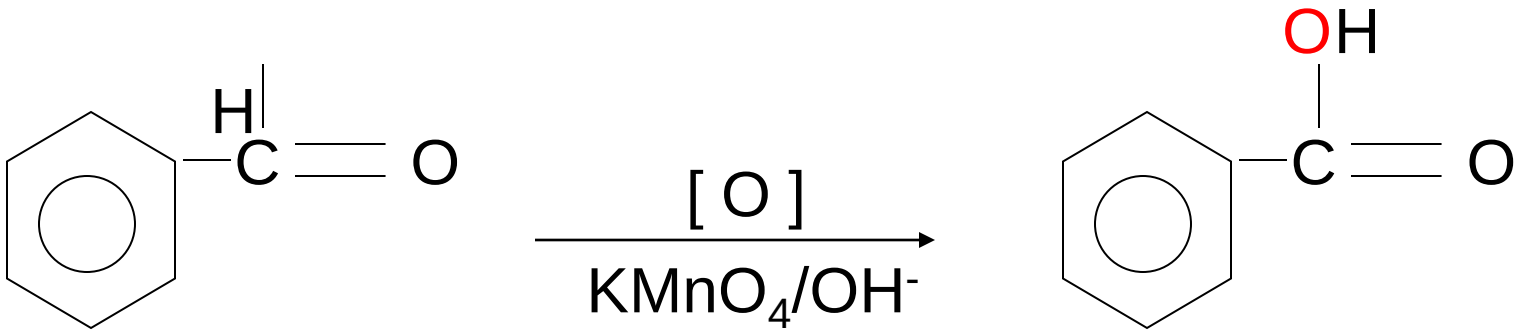
ألـــدهيـــــــد

حمض كربـوكسيلي

الصيـغة الـعـامة للمـركب النـاتج تـدل على | حمض كربوكسيلي |

عند أكسـدة الألـدهيـدات تـنـتـج | أحماض كربوكسيلية |

أكمل المعـادلة :



بنـزالـدهـيـد

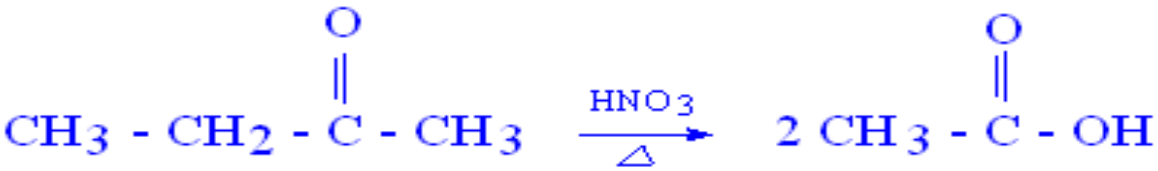
حمـض البنـزويـك

إيثـــــــانال

حمض الخليك

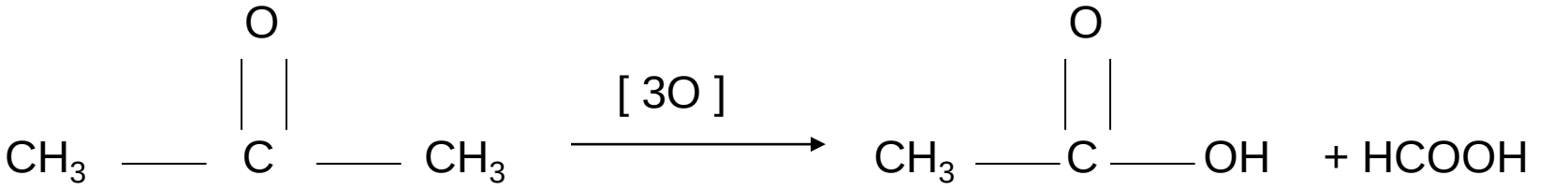
الكيتونات لا تتأكسد بسهولة .

يمكن أن تتأكسد الكيتونات بواسطة عوامل مؤكسدة قوية مثل برمنجنات البوتاسيوم أو حامض النيتريك المركز الساخن لتعطي (حمضيين) أحماضا كربوكسيلية تحتوي على ذرات كربون أقل من الكيتون الأصلي.



2- بيوتانون

حامض الأسيتيك



بـروبـــــانـــــون

إيـــثـــانـــــويـــك

ميثانويك

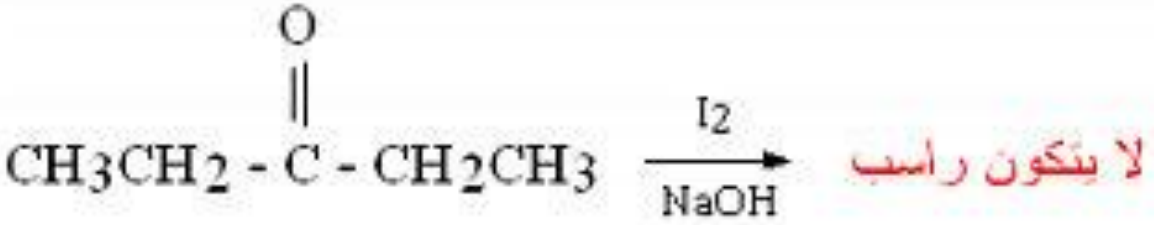
س / أكتب نواتج أكسدة المركبات التالية :

$H\text{-}CHO$ ---- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO$

$Ar\text{-}CHO$ --------- $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$

تفاعل الهالوفورم : Haloform Reaction

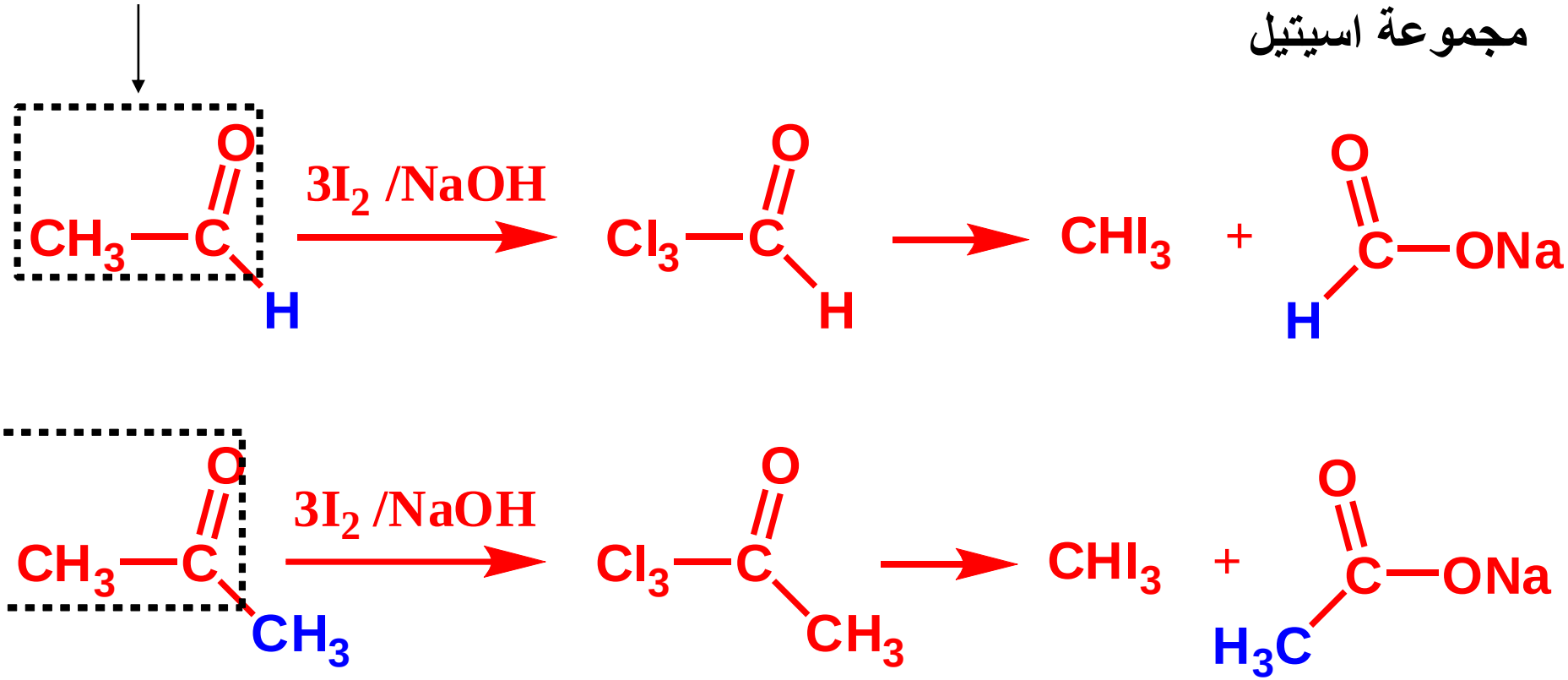
يمكن استخدام تفاعل الهالوفورم للتمييز بين الكيتونات المتماثلة والكيتونات الأخرى.



اختبار اليودوفورم:

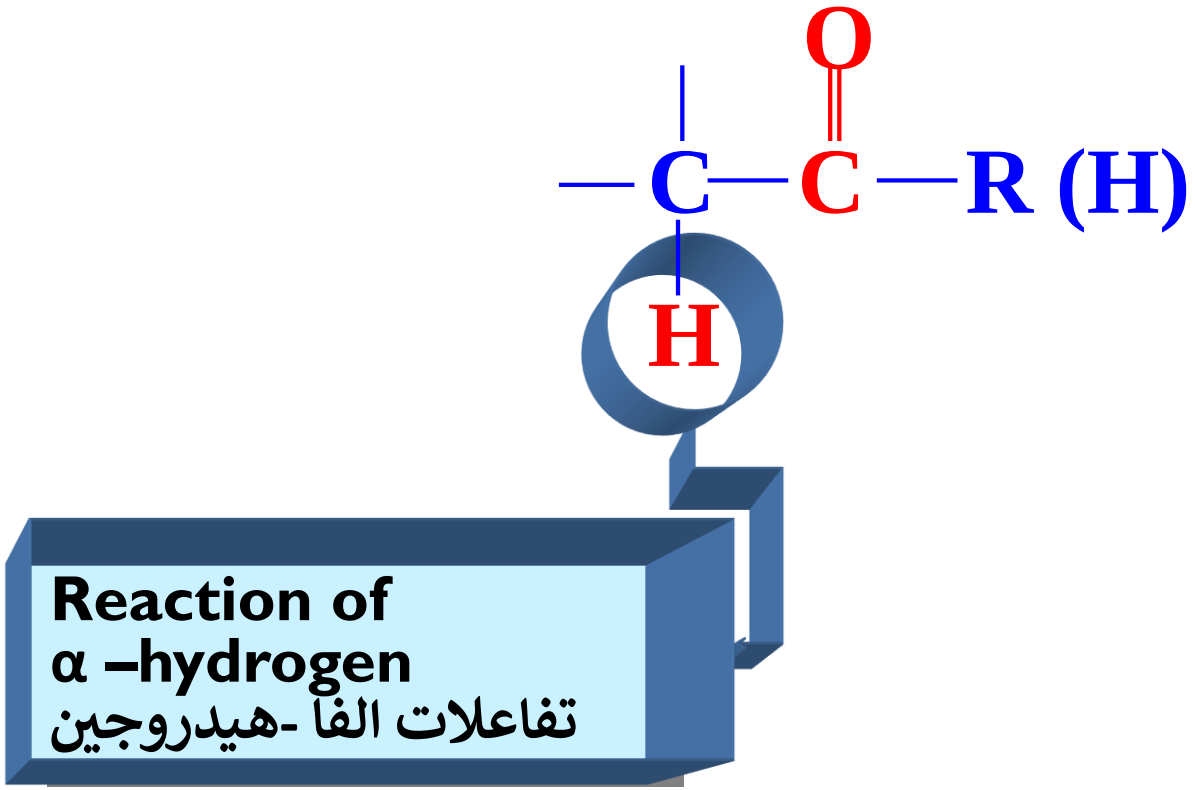
يتكون مركب اليودفورم مع المركبات التي تحتوي علي مجموعة اسيتيل

مجموعة اسيتيل



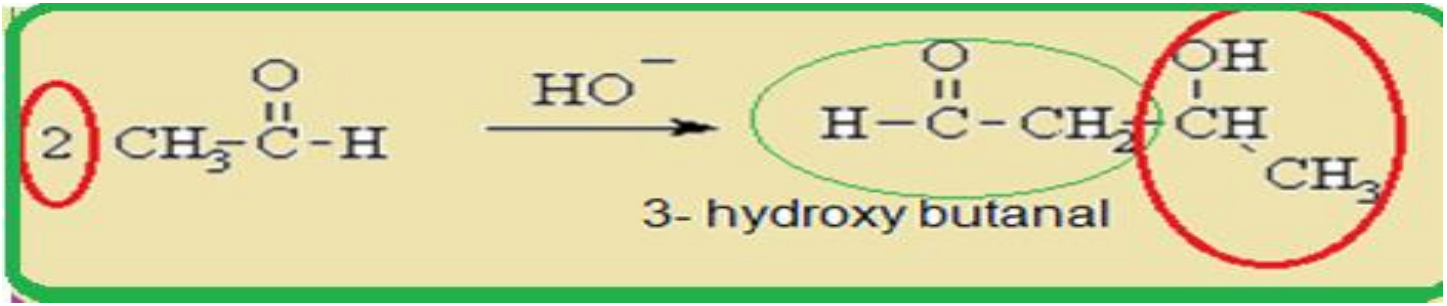
ثالثا“ تفاعلات التكاثف

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

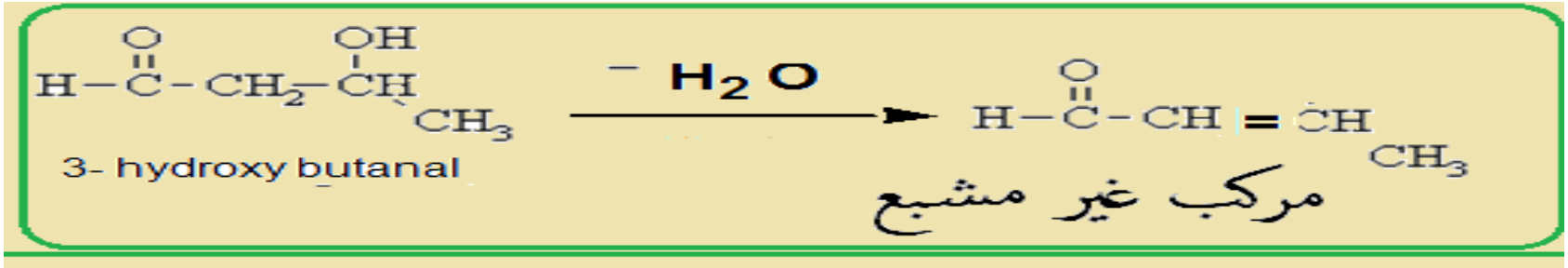


Aldol Condensation تكاثف الدول

في هذا التفاعل يتكاثف جزئين من الألدهيدات أو الكيتونات من نفس النوع ليعطي مركب يحوي مجموعة ألدهيد ومجموعة كحول تقع على ذرة الكربون بيتا من هنا أتت التسمية **الدول**. حيث يتفاعل الالدهيد الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف عند درجة حرارة الغرفة أو اقل.



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

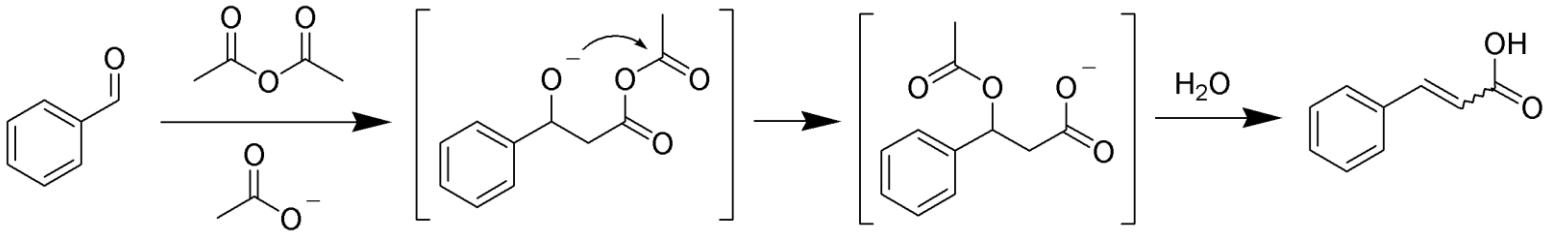


Bearken Condensationتكاثف بيركن

• **تفاعل بيركن** هو تفاعل الألدهيدات الأروماتية مع انهيدريدات الأحماض الأليفاتية فى وجود ملح قلوي للحمض بطريقة مشابهة لتكاثف الألدول. ويستخدم هذا التفاعل لتحضير أحماض كربوكسيلية غير مشبعة

• يحدث هذا التفاعل مع الألدهيدات الاروماتية حيث أنها لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا

مثلا يتفاعل مزيج البنزالدهيد وبلاماء حمض الخليك بوجود خلات الصوديوم ليعطي حمض السينامك بالتسخين عند درجة حرارة (170-180) درجة مئوية



• ويعرف هذا يتفاعل بتكاثف بيركن ويشتمل على اضافة ذرة كربون ألفا انهيدريد الحمض الى ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيد الأروماتي

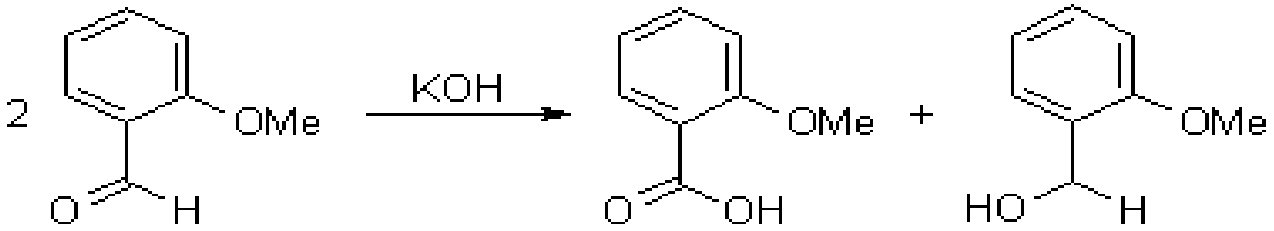
تفاعل كانيزارو

•يتم في الألدهيدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا.

• تفاعل كانيزارو هو عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال في آن واحد, ***يتم بتكاثف جزيئين ألدهيد مع*** محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم ***حيث يتأكسد أحدهما إلى حمض ويختزل الآخر إلى كحول .. .***

مثال. تفاعل البنزالدهيد مع هيدروكسيد الصوديوم فيتأكسد جزئ منه معطيا حمض بنزويك يتحول إلى بنزوات صوديوم ويختزل جزئ آخر معطي اكحول بنزيلي وهو تفاعل لا يمكن إجراؤه على الألدهيدات الأليفاتية باستثناء الفورمالدهيد.

$$2\ C_6H_5CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COONa$$



مما سبق نكون قد تعرفنا على ما يلي:

- تذوب الألدهيدات والكيتونات في الماء لانها تكون روابط هيدروجينية مع الماء.
- تشترك الألدهيدات والكيتونات في تفاعلات الإضافة لاحتوائها على مجموعة الكربونيل القطبية.
- عند اختزال الألدهيدات تنتج الكحولات الأولية بينما عند أكسدتها تنتج الأحماض الكربوكسيلية المقابلة.
- عند اختزال الكيتونات تنتج الكحولات الثانوية المقابلة.
- يصعب أكسدة الكيتونات عن الألدهيدات لعدم وجود ذرة هيدروجين كما في الألدهيدات مرتبطة بمجموعة الكربونيل.
- عند أكسدة الكيتونات بعوامل مؤكسدة قوية ينتج حمضين حسب نوع الكيتون.