

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة .

قسم علوم المادة

مقياس : الكيمياء العضوية III . السنة الثالثة كيمياء اساسية

القصل الأول: دراسة فعالية المركبات الكربونيلية. الإضافة النيوكليوفيلية لمجموعة الكربونيل.

مدرس المادة : الأستاذ بن سالم اسماعيل

مقياس : الكيمياء العضوية III

الدراسة الخامسة - السنة الثالثة كيمياء اساسية

القصل الثالث: فعالية الكربونيلات.

Réactivité des carbonyles.

- مقدمة : مجموعة الكربونيل $C=O$ هي أهم المجموعات الوظيفية في الكيمياء العضوية .

- توجد مجموعة الكربونيل ضمن عدة مركبات وهي : الألدهيدات ، الكيتونات ، الاسترات ، الأماض الكربوكسيلية و الأמידات ... الخ .

- الألدهيدات هي مركبات تتصل فيها مجموعة الكربونيل بكاربون و هيدروجين $(R-C(=O)-H)$ ، أما الكيتونات فتتصل بمجموعة الكربونيل مع ذرتي كربون $(R-C(=O)-R')$.

- الخواص الفيزيائية : مجموعة الكربونيل

عظيمة لذلك تكون درجات غليان الألدهيدات و الكيتونات أعلى من درجات غليان

الكربونيات الهامسة في الوزن الجزيئي
 ولكن من جهة أخرى عدم قدرة الألديدات
 والكينونات على إنشاء روابط هيدروجينية
 قوية بين جزيئاتها تجعلها تمتلك درجات
 غليان أدنى من درجات غليان الكحولات
 المقابلة.

- butane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($P_c = 0,5^\circ$)

- propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$ ($P_c = 49^\circ$)

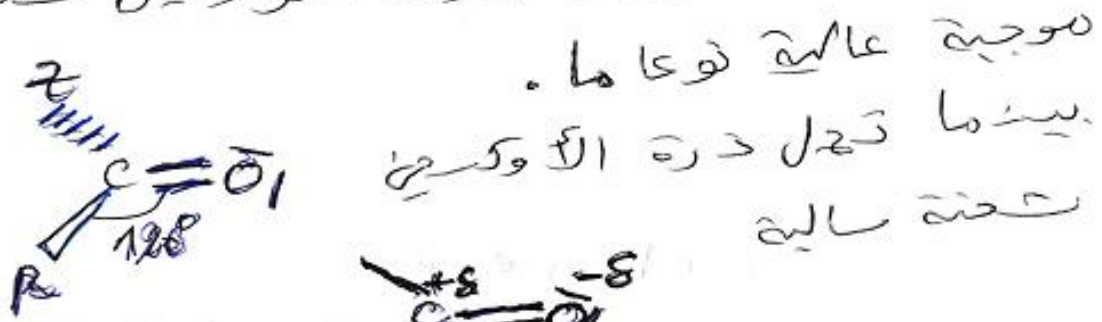
- propanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($P_c = 97^\circ$)

ويتم ذلك وكيفية مجموعة الكربونيل للألديدات
 والكينونات من إنشاء روابط هيدروجينية قوية
 مع الماء. لذلك تبدي هذه المركبات وخصوصاً
 ذات الوزن الجزيئي المنخفض ذائبية عالية
 في الماء مثل الأسيتون والإيثانول.

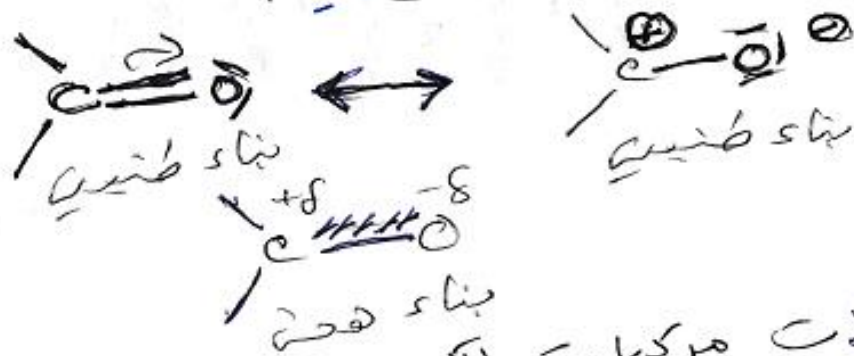
~~تفاعلات مركبات الكربونيل~~

- بناء مجموعة الكربونيل: ذرة الكربون
 لمجموعة الكربونيل كما تفحص sp^2 لذلك
 فهي تقع مع الدارات الثلاثة المتصلة بها في
 مستوى واحد، والزاوية بينها هي 120° .

وتعمل ذرة الكربون لمجموعة الكربونيل كحصة



وهذه الخصائص تظهر بسبب عاملين ،
 الأول: هو التأثير التحريضي الساحب (I-)
 لذرة الأوكسجين لعلو كهروسالبته ،
 - الثاني: الأثر الميتروميدي ،

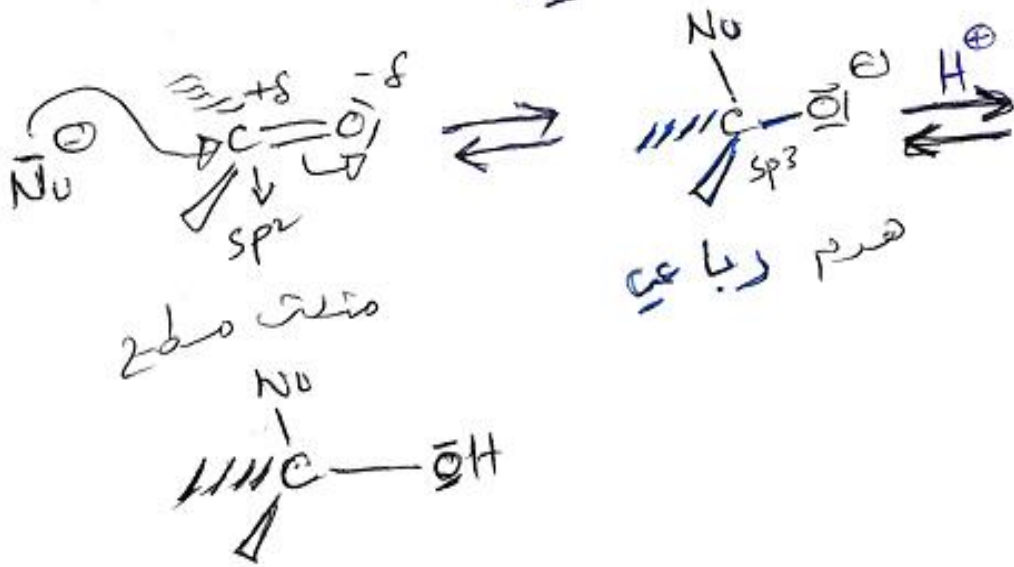


- تفاعلات مركبات الكربونيل
 - الإضافة النيوكروفيلية لمجموعة الكربونيل ،

من تفاعلات الألكهيدات والكيبتونات المميزة ما
 الإضافة النيوكروفيلية لرابطة $C=O$.
 وهذه المركبات مهتأة لهذا النوع من التفاعل
 بسبب التفاضل البنائية التي ذكرناها .

فالبناء المثالي الطح الموافق للتوجيه sp^2 يدل على أن كربون المجموعة معرض للهجوم دون عائق من أعلى أو أسفل. كما أن الطبيعة الموجبة على الكربون تجعله مهيباً بشكل خاص ^{للحجوم} من طرف النيوكليوفيل (محب للنواة)، أي أن الكربون في هذه الحالة عبارة عن إلكتروفيل (محب للإلكترونات). أما الطبيعة السالبة على الأكسجين فتعني أن الإضافة النيوكليوية عادة للحقز الكامط. وتحدث الإضافة النيوكليوية بطريقتين:

1- حتى يكون للتفاعل نيوكليولا قويا جدا تحدث الإضافة كما يلي:

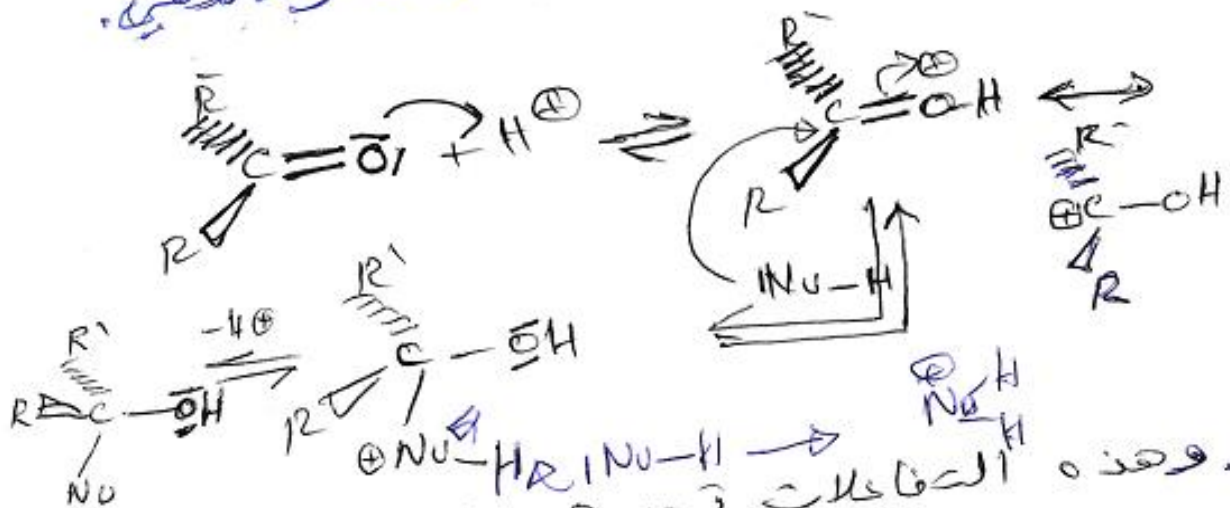


حدثت الآلية السابقة على خطوتين:

أولاً يرتبط النيوكليوفيل بواسطة الزوج الإلكتروني مع كربون الكاربونيل مع حدوث انزياح الإلكترونات π نحو الأكسجين حيث يتغير تهجين الكربون من sp^2 إلى sp^3 .

ثانياً يرتبط الأكسجين الذي يظل شحنة سالبة مع الألكتروليت (البروتون H^+ عادة)، حيث يلعب الأكسجين في هذه الحالة دور قاعدة لأنه اكتسب بروتون H^+ .

2- حين يكون المتفاعل نيوكليوفيلاً ضعيفاً تحدث المضافة باستعمال حفز حامضي.



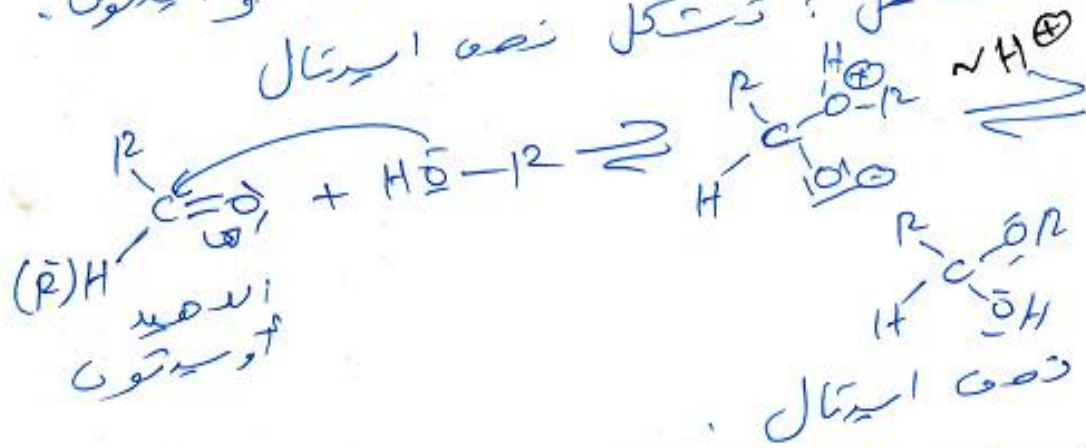
- وهذه التفاعلات تحدث عند معالجة مركبات الكاربونيل بمتفاعلات عيارية من أمثال نيوكليوفيلات ضعيفة.

ملضافة الكحولات: نصف اسيٲال و الأسيٲال

- تتفاعل الألهجات و السيتونات مع الكحولات لإعطاء نصف الأسيٲال و الأسيٲال صفة تتفاعل متوازن (عكسي)

نصف اسيٲال: التركيبية الأساسية

- لنصف الا سيٲال هي وجود مجموعتا OH و OR متصلتين بنفس ذرة كربون الكريونيل.
- نصف الأسيٲال ينتج بملضافة كحول لأي مجموعة الأرونيٲل سواء للألهج أو السيتون.
- آلية التفاعل: تشكل نصف اسيٲال



- سواء كان المتفاعل الكريونيل الألهج أو سيٲون، فكل المركب الناتج الكامل لمجموعتي OH و OR - يسمي نصف اسيٲال Hemi-acetal

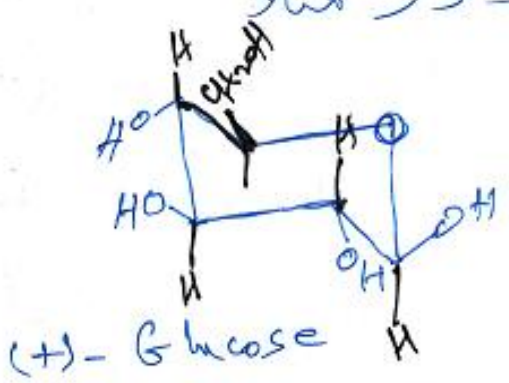


تعتبر
 السلاسل المفتوحة لمركبات نصف
 اسياتل غير مستقرة كفاية في الوسط
 كما نصف الاسياتلات الحلقية
 (في ذرات) فيها مستقرة.



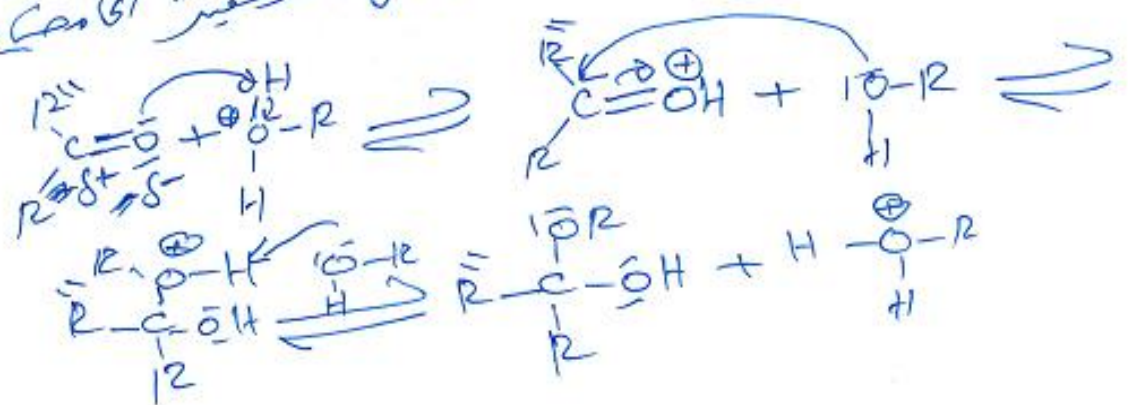
4-hydroxybutanal A cyclic hemiacetal

- معظم السكريات البسيطة توجد على شكل
 نصف اسياتل حلقيا كالمركوز مثلا

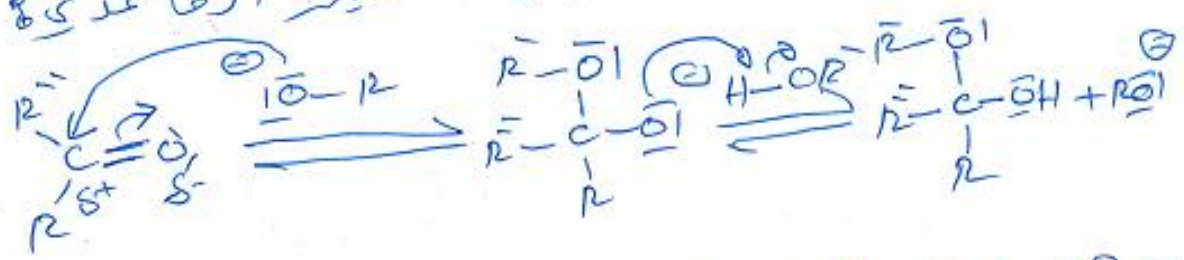


- يتم تشكيل نصف الاسياتلات عن طريق
 التحفيز بالامني والقاعدة.

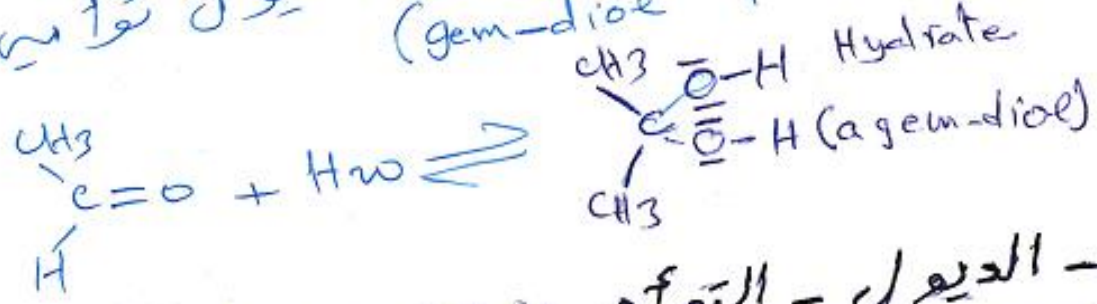
آلية التشكل لنصف الاسياتل بالتحفيز الامني:



٩- آلية تشكل ذرة الاستيال بالتحفيز الرقا عدي

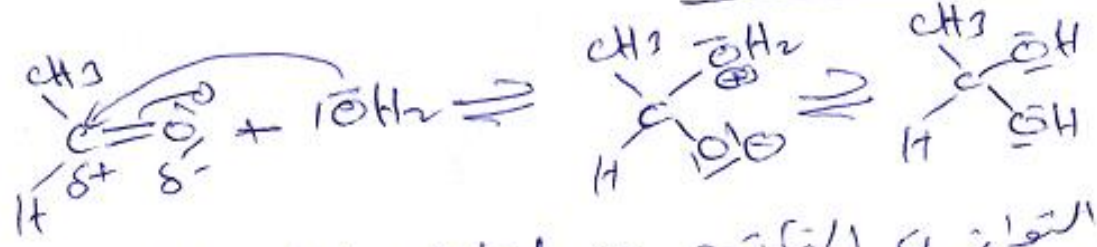


- هيدرات الالهيد؛ الديول التوافق
 عند طخابة الهيد مثل است الهيد في
 الماء فإنه يتشكل لدينا توازن بين الهيد
 و هيدرات. هذا الكهيدرات هو في الحقيقة
 (ديول - توأم - ١٢١ - ديول) يسمى ديول توافق
 (gem-diol Hydrate)



- الديول - التوافق يترجع عن طريق الاطالة
 النيوكليوية للماء كالي موجوده الكاربونيل
 الالهيد.

١٢- التفاعل



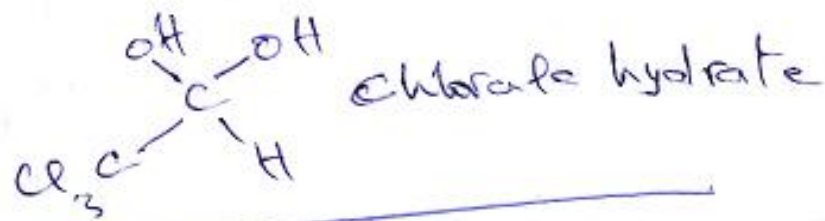
- التوازن الناتج عن طخابة الماء كالي السيتون
 غير موازن بشكل الكهيدرات، بخلاف
 بعض الالهيدرات (مثل فورم الهيد)

توجد بشكل ديول - توأم H

المحاليل المائية، من غير الممكن عزل معظم
 الديولات التوأمية من المحاليل التي تشكلت
 فيها. تبيخبر الماء مثلا يؤدي إلى قسمة
 التوازنة نحو اليمين الذي هو خلاله يتحول
 الديول - التوأم إلى المركب الكربونيلي.



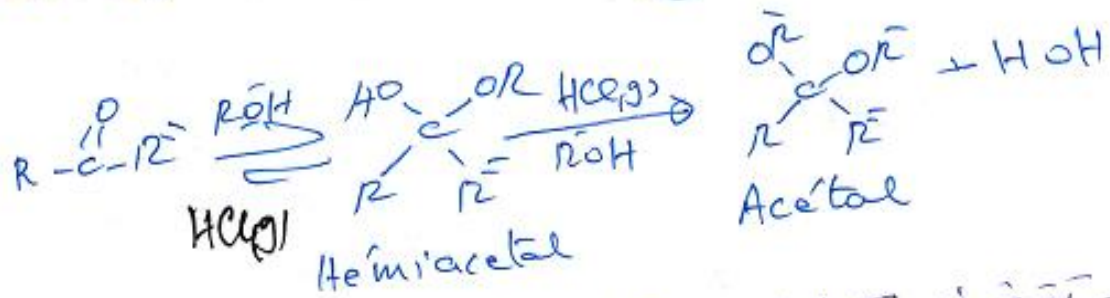
- المركبات التي تحمل مجموعات ساحية للألكترونات
 متصلة بمجموعة الكربونيل، يمكنها نفا تشكيل
 ديولات - توأمية. مثل مركب هيدرات كلورال -



- الأسييتال، الأسييتال له مجموعتيه هي OH-

متصلتين بنفس ذرة الكربون.

إذا أخذنا محلول كحوليه لألدهيد أو سيتون وتم تهريره غير كمية قليلة من غاز HCl ، يتشكل مركب نصف اسييتال، ثم هذا الأخير يتفاعل مع جزيء آخر من الكحول لإعطاء مركب الأسييتال.



- تتضمن آليّة تشكيل الأسييتال تشكيل نصف اسييتال عن طريق التحفيز الحامضي ثم حذف الماء، تليها طمطاطة جزيء كحول آخر ثم حذف بروتون.

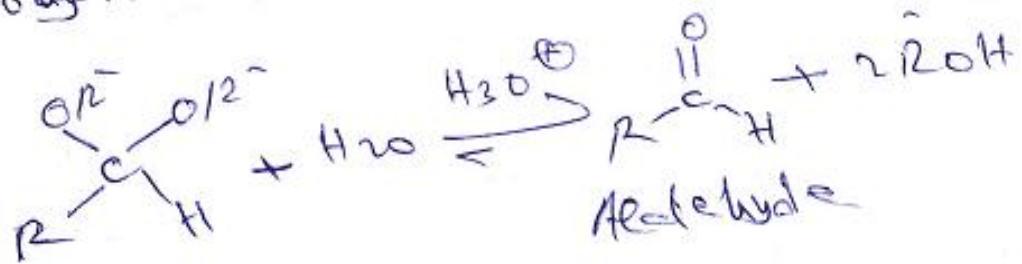
- جميع خطوات تشكيل الأسييتال هي عكسية.

- لذا إذا بدأنا الألدهيد في كمية (معتدلة) من كحول لا مائي ثم أضفنا كمية قليلة من HCl أو H_2SO_4 مركزا، فإن التوازن يميل بقوة نحو تشكيل الأسييتال. بعد تعذّب التوازن يمكن عزل الأسييتال وذلك بمعايرة الماء بتبييد الكحول الزائد عن الماء.

و لذا وضعنا بعد ذلك الأستال

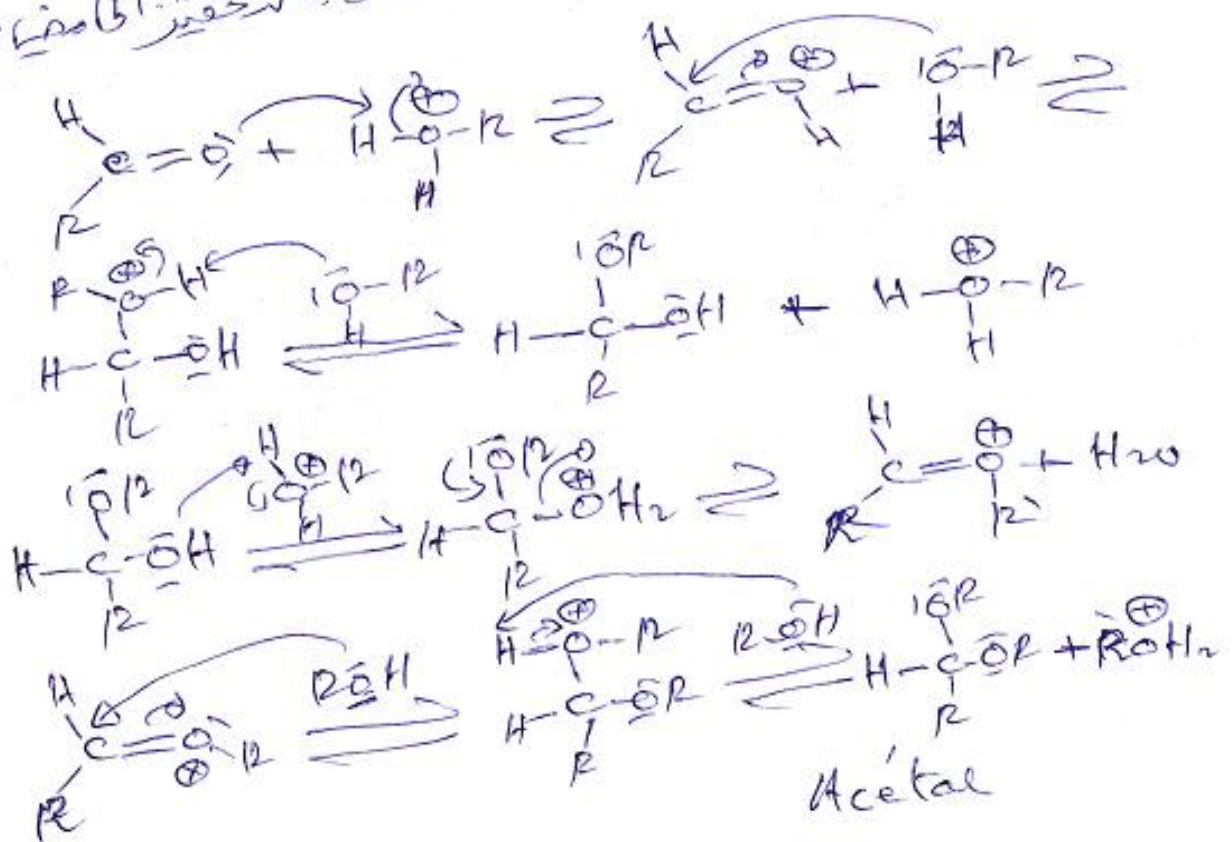
في الماء ثم إضافة كمية من محفز حامضي
 تكون كل الخطوات متعكس. صفة هذه
 الكوطة (زيادة الماء) تكون التوازن
 يتجه نحو شكل الألهيد، أي حدوث
 تفاعل حلمة الأستال

Hydrolysis

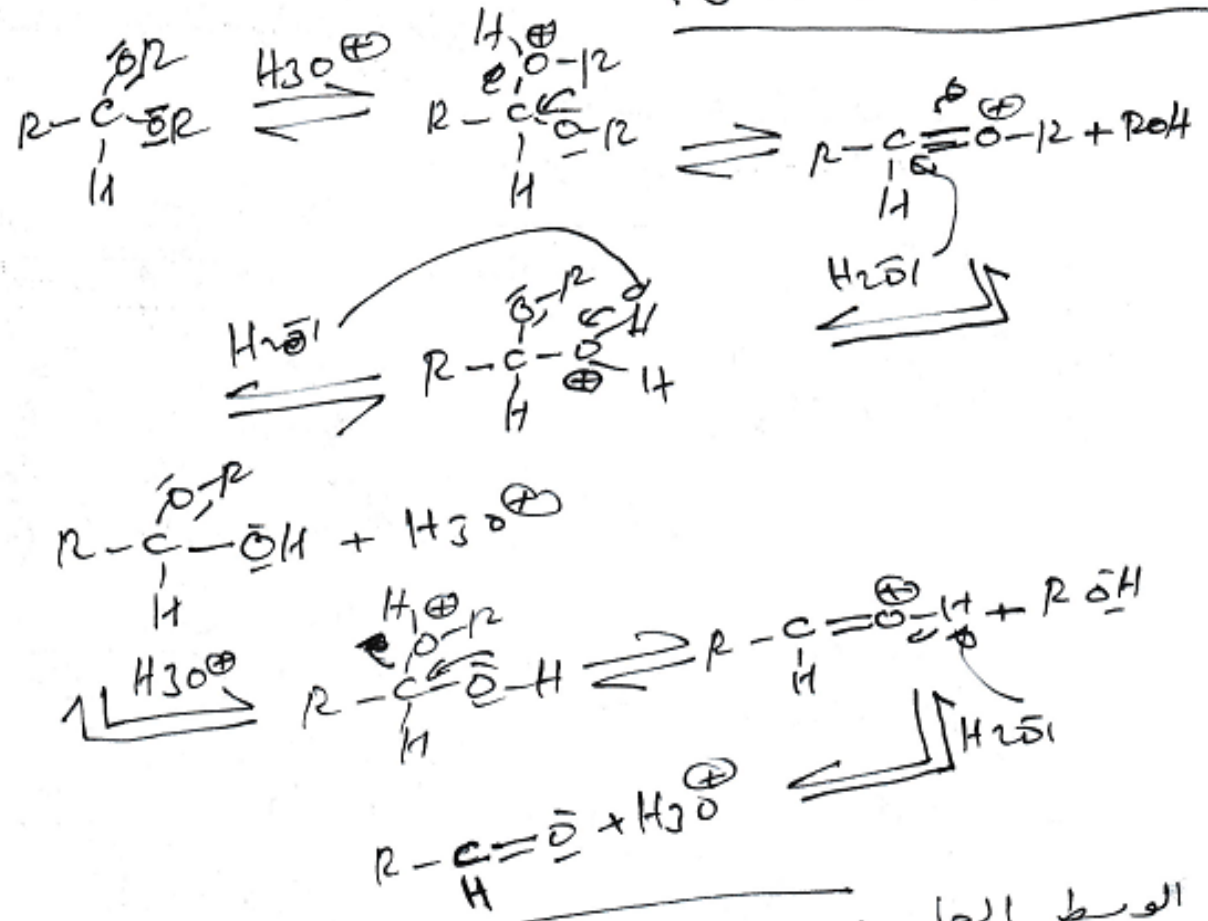


Acetal

T = تفاعل شكل الأستال بالمحيز الحامضي



آلية تفاعل الأستال



الوسط العامي يهيه مجموعة مغادرة جيدة بواسطة برتنة الأوكسجين وتغادر على شكل قاعدة ضعيفة (R[⊕]OH) مستقرة، لذلك تتأصل بسهولة الوسط القاعد لا لي الذهب أو سينيون. كما REO وبالتالي تصبح مجموعة مغادرة غير جيدة لأنها قاعدة قوية (H₃O[⊕]) غير مستقرة

