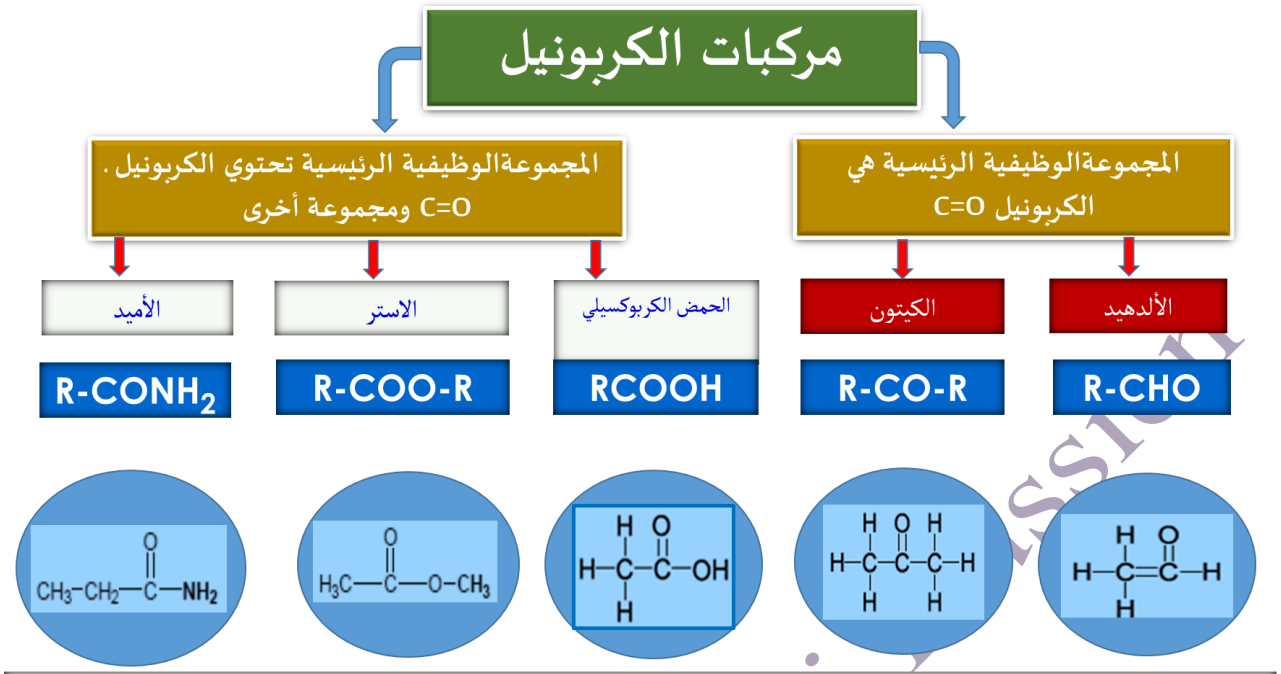
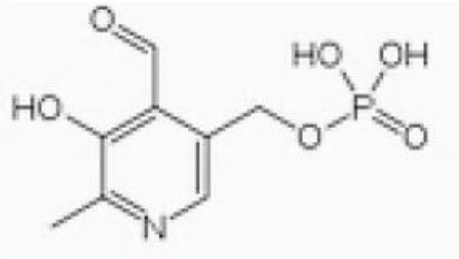
الكربونيلات / الألدهيدات والكيتونات /Aldehydes and Ketones

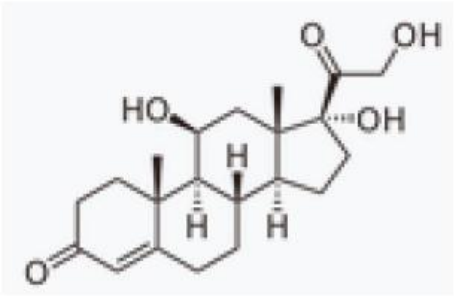


مجموعة الكربونيل: هي الترتيب الذي ترتبط فيه ذرة الأكسجين برابطة ثنائية مع ذرة الكربون.

تتميز الألدهيدات والكيتونات باحتوائها على مجموعة الكربونيل الوظيفية **(C= O)** وهي مركبات واسعة الانتشار في الطبيعة ,ومعظمها مركبات متوسطة في التفاعلات الحيوية , فمثلا كوإنزيم بيريدوكسال فسفات يحوي مجموعة ألدهيدية , والهرمون الستيروئيدي ,هيدروكرتيزون يحتوي على مجموعة كيتونية



Pyridoxal phosphate

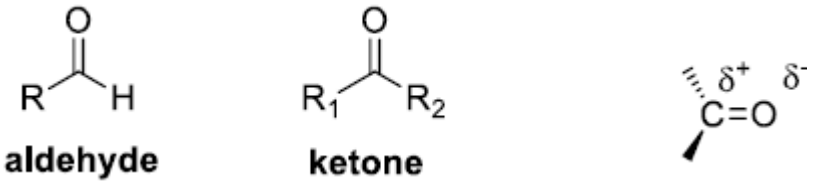


Hydrocortisone

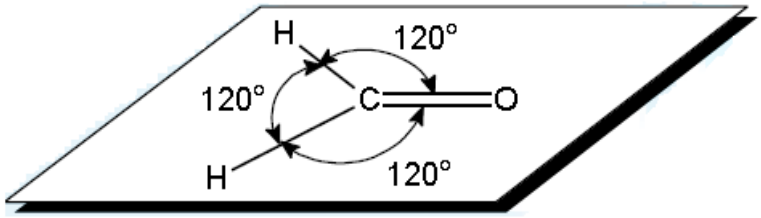
الكيتونات والألدهيدات هي أيضا مركبات متوسطة في اصطناع الكثير من المواد الصيدلانية والعديد من المواد الصناعية حيث يستخدم الفورمالدهيد في صناعة الموادالعازلة والراتينات اللاصقة, ويستخدم الأسيتون بشكل واسع كمذيب في الصناعة.

الألدهيدات هي مركبات تحمل مجموعة كربونيل يرتبط إليها هيدروجين واحد على الأقل.

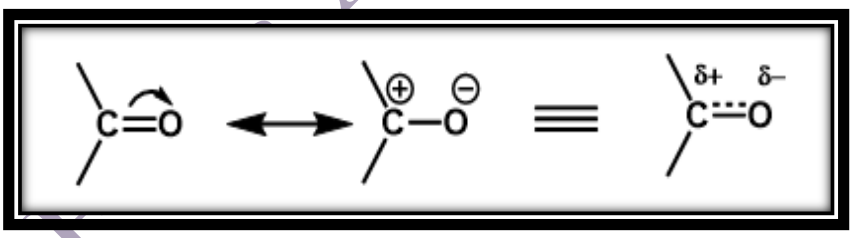
الكيتونات هي مركبات تحمل مجموعة كربونيل يرتبط إليها مجموعتي ألكيل أو أريل.



تمتلك مجموعة الكربونيل بنية مستوية كما يمتلك كربون هذه المجموعة نمط تهجين SP^2

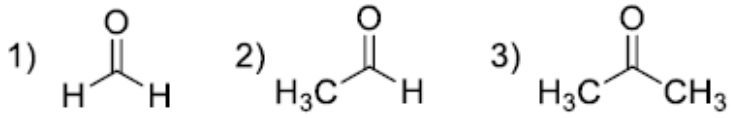


حيث تكون ذرة الكربون مركزاً الكتروفيلاً أي عرضة لهجوم النوكليوفيلات وذلك بسبب الفرق في الكهرسلبية بين الأوكسجين والكربون في مجموعة الكربونيل مما يؤدي إلى استقطابها وذلك بجذب الكثافة الالكترونية باتجاه ذرة الاوكسجين الاكثر كهرسلبية مما يمنح ذرة الكربون خصائص الكتروفيلية.

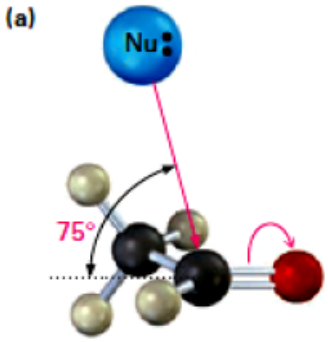


وبذلك تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع النكليوفيلات وتزداد تفاعليتها بانخفاض الإعاقة الفراغية حول مجموعة الكربونيل(كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بكربون الكربونيل أقل.)

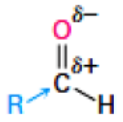
تمرين :حدد المركب الأكثر تفاعلية تجاه الهجوم النيوليوفيلي.



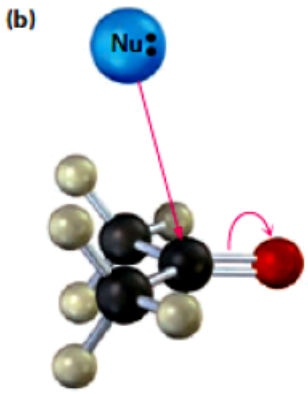
وتعتبر بذلك الألدهيدات أكثر تفاعلية من الكيتونات لأسباب فراغية وإلكترونية



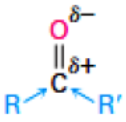
Aldehyde
(Approach is more easily; one large group)
اقتراب النوكليوفيل أسهل
بوجود مجموعة كبيرة واحدة



Aldehyde
(less stabilization of δ+, more reactive)
الشحنة الموجبة الجزئية أقل استقرارا،
الألدهيد أكثر تفاعلية



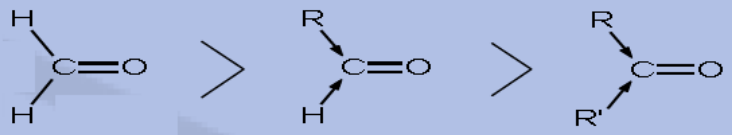
Ketone
(Approach is less easily; two large group)
اقتراب النوكليوفيل أقل سهولة
بوجود مجموعتين كبيرتين



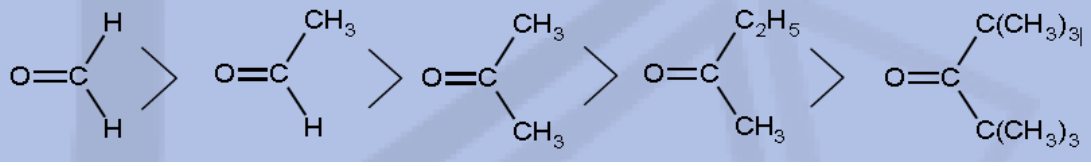
Ketone
(more stabilization of δ+, less reactive)
الشحنة الموجبة الجزئية أكثر استقرارا،
الكيتون أقل تفاعلية

تتميز الكيتونات بصورة عامة بفعالية أضعف من الألدهيدات وذلك للأسباب الآتية:

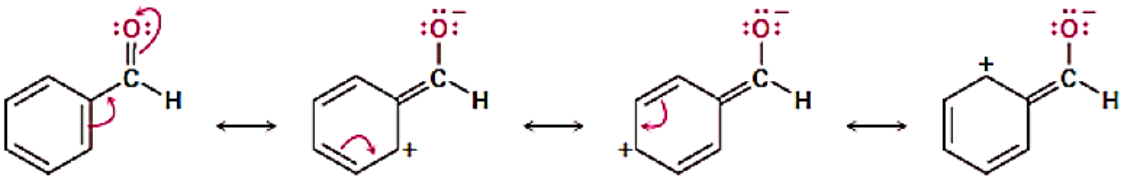
1. الفعل التحريضي المانح للمجموعتين R و R′ في الكيتونات، ويؤدي هذا الفعل إلى إضعاف الشحنة الموجبة للكربون:



2. بسبب الإعاقة الفراغية التي تكون في حالة الكيتونات أكبر مما هي عليه في حالة الألدهيدات، مما يعيق أو يمنع إضافة أية مجموعة أو كاشف إلى مجموعة الكربونيل، وتصبح أقل فعالية. يمكن ترتيب المركبات الكربونيلية حسب فعاليتها تبعا لحجم المتبادلات المرتبطة بمجموعة الكربونيل على النحو الآتي:



الألدهيدات العطرية مثل البنزالدهيد أقل تفاعلية من الألدهيدات الأليفاتية لأن الفعل الطنيني المانح للإلكترونات resonance effect EDG للحلقة العطرية يجعل مجموعة الكربونيل أقل إلكتروفيلية



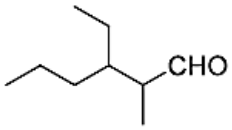
التسمية :

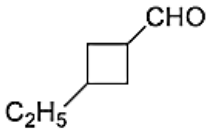
تسمية الألدهيدات : لتسمية الألدهيد الأليفاتي نبحث عن أطول سلسلة كربونية تحمل زمرة CHO واضافة اللاحقة آل al – ويتم الحصول على أسماء الألدهيدات الحلقية، بإضافة النهاية كربالدهيد إلى اسم الجملة الحلقية

مثال:

2,3-dimethylbutanal **2,2-dimethylcyclohexancarbaldehyde** **3-methylcyclopentancarbaldehyde**

تمرين: سم المركبات التالية:

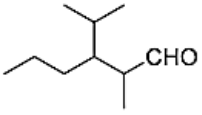
1) 

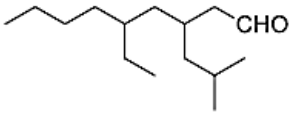
2) 

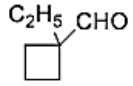
2-methyl-3-ethylhexanal **3-ethylcyclobutanecarbaldehyde**

تمرين: اكتب صيغة المركبات التالية:

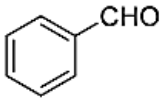
1) 2-methyl-3-isopropylhexanal 2) 3-isobutyl-5-ethylnonanal 3) 1-ethylcyclobutanecarbaldehyde



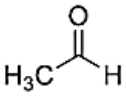




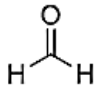
تمتلك بعض الألدهيدات تسميات شائعة وهي تأتي من الاسم الشائع للمركب بإضافة اسم ألدهيد.



benzaldehyde
(benzenecarbaldehyde)

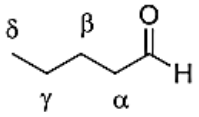


acetaldehyde
(ethanal)



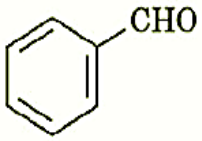
formaldehyde
(methanal)

ملاحظة: يمكن تسمية ذرات الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل بأحرف إغريقية وذلك لتحديد موقع المتبادلات لزمرة الكربونيل في الأسماء الشائعة.



للكثير من الألدهيدات أسماء شائعة أقرها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)

TABLE 19.1 Common Names of Some Simple Aldehydes

Formula	Common name		Systematic name
HCHO	Formaldehyde	فورمالدهيد	Methanal
CH_3CHO	Acetaldehyde	أسيتالدهيد	Ethanal
CH_3CH_2CHO	Propionaldehyde	بروبيونالدهيد	Propanal
$CH_3CH_2CH_2CHO$	Butyraldehyde	بوتيرالدهيد	Butanal
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	Valeraldehyde	فاليرالدهيد	Pentanal
$H_2C{=}CHCHO$	Acrolein	أكرولين	Propenal
	Benzaldehyde	بنزالدهيد	Benzenecarbaldehyde

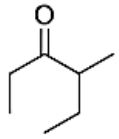
Dr.

▪ تسمية الكيتونات:

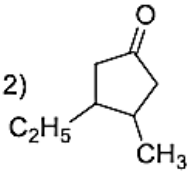
تتم تسمية الكيتونات حسب IUPAC بإضافة اللاحقة one- لجميع الكيتونات حيث نبحث عن أطول سلسلة تضم مجموعة الكربونيل ونستبدل اللاحقة e- في اسم الألكان الموافق باللاحقة one-.

يتم ترقيم سلسلة الكربون بحيث نعطي زمرة الكربونيل أصغر رقم ممكن وبالنسبة للكيتونات الحلقية نبدأ الترقيم من زمرة الكربونيل ثم نتابع لإعطاء المتبادلات أصغر الارقام.

مثال: سم المركبات التالية

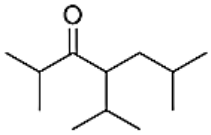
1) 

4-methyl-3-hexanone

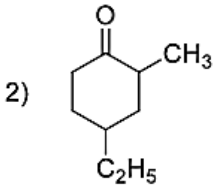
2) 

3-ethyl-4-methylcyclopentanone

تمرين: سم المركبات التالية:

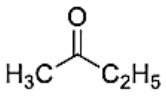
1) 

4-isopropyl-2,6-dimethyl-3-heptanone

2) 

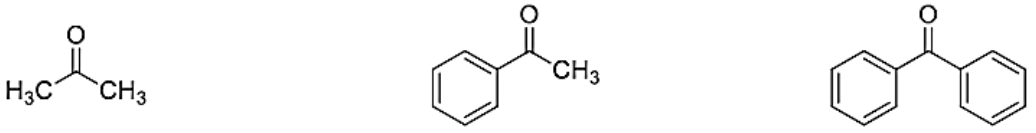
4-ethyl-2-methylcyclohexanone

يمكن إطلاق تسمية شائعة للكيتونات وذلك من خلال تسمية زمرتي الألكيل على طرفي كربون الكربونيل وترتيبهم أبجدياً ثم إضافة كلمة كيتون.



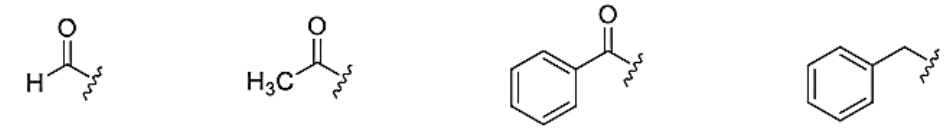
ethyl methyl ketone
(2-butanone)

ملاحظة: يوجد ثلاثة استثناءات للقاعدة السابقة هي:



acetone acetophenone benzophenone

تسمى في بعض الحالات مجموعة الأسيل كمتبادل.

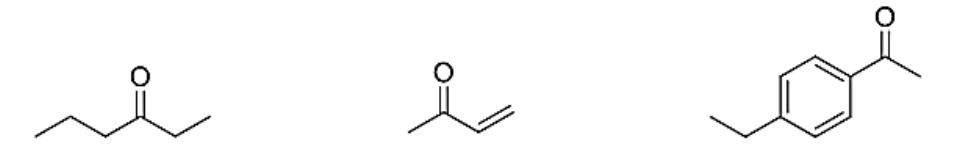


formyl group acetyl group benzoyl group benzyl group

تسمى المركبات الحاوية على رابطة مضاعفة وزمرة ألدهيد باسم enal في حين تسمى المركبات الحاوية على رابطة مضاعفة وزمرة كيتون باسم enone.

2-methyl-3-butenal 4-methyl-3-penten-2-one

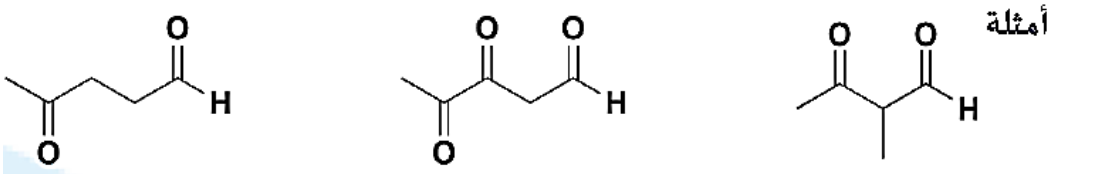
تمرين: ما هي الصيغة الموافقة لكل من المركبات التالية:



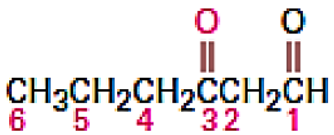
1) ethyl propyl ketone 2) methyl vinyl ketone 3) p-ethylacetophenone

وعندما توجد زمرة الكربونيل مع زمرة لوظيفة أخرى في المركب، فإنه يشار إليها بالوسمة – ون أو بالكلمة أوكسو أو كيتو مع الترقيم المناسب، وذلك حسب اعتبار الوظيفة رئيسة أو ثانوية:

أمثلة



4-oxopentanal 3,4-dioxopentanal 2-methyl-3-oxo-butanol



3-Oxohexanal

٣-أوكسو هكسانال

❖ الخصائص الفيزيائية:

تعتبر الكيتونات والألدهيدات مركبات جيدة الانحلال في المحلات العضوية. تنحل الألدهيدات والكيتونات صغيرة الحجم (أقل من ٥ ذرات كربون) في الماء بسبب قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء في حين أن المركبات الأكبر (أكثر من ٥ ذرات كربون) لا تنحل في الماء وذلك بسبب ضخامة الجزء الألكيلي غير القطبي.

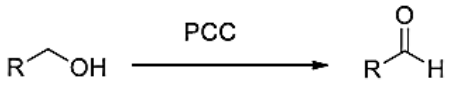
❖ طرائق التحضير:

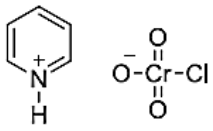
▪ طرائق تحضير الألدهيدات:

يمكن تحضير الألدهيدات بعدة طرق:

١ – أكسدة الأغوال الأولية:

يتم تحضير الألدهيدات بأكسدة الأغوال الأولية باستخدام مؤكسدات معتدلة مثل مركب بيريدينيوم كلوركرومات (PCC) في ثنائي كلور المتان كمحل.

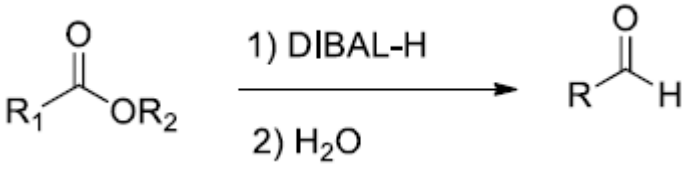


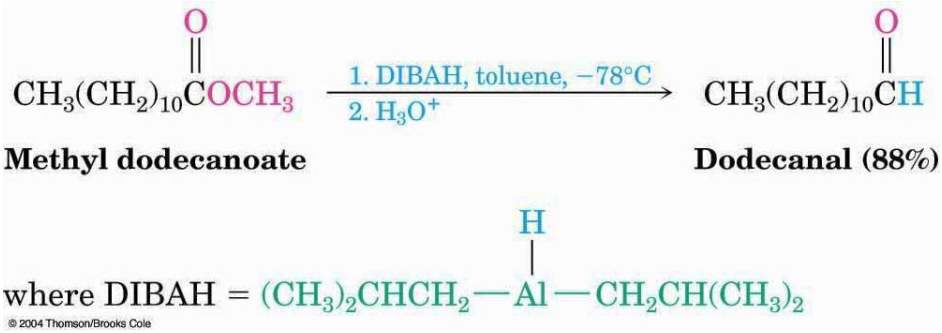


pyridinium chlorochromate (PCC)

٢ – إرجاع الاسترات وكلوريدات الحموض:

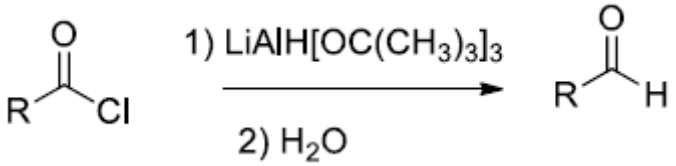
حيث يتم الحول على الالدهيدات من ارجاع الاسترات بهيدريد دي إيزوبوتيل ألمنيوم



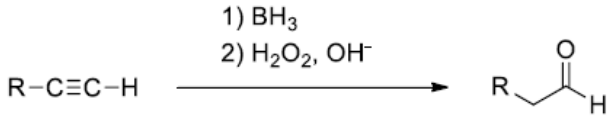


Dr.Fadia

ويمكن تحضير الألدهيدات بإرجاع كلوريدات الحموض بوجود وسيط هيدريد ثلاثي ثالثي بوتوكسي الألمنيوم وفي درجة حرارة منخفضة : ، LiAlH[O – C(CH3)3] والليثيوم بدرجة حرارة منخفضة

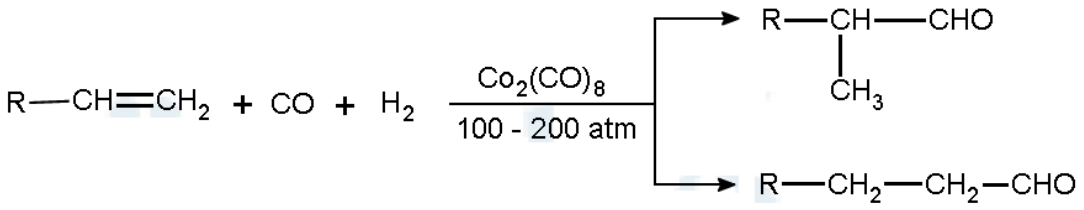


٣- أكسدة الألكينات باستخدام هيدرو البوران:

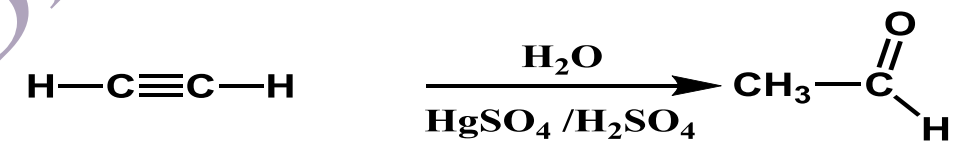


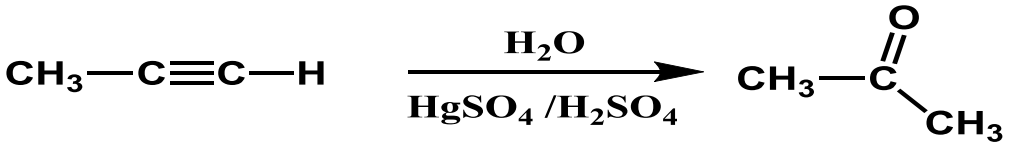
و من الألكنات اصطناع أوكسو Oxo – synthesis

تعد هذه الطريقة صناعية، وفيها يقود فعل أول أكسيد الكربون والهيدروجين بحضور الوسطاء المعدنية إلى الحصول على الألدهيدات:



ويمكن تحويل الألكنات والالكينات الى كربونيلات من خلال تفاعل إضافة الماء / يتبع لقاعدة ماركوفينكوف / يتم هذه التفاعل في أوساط حمضية .



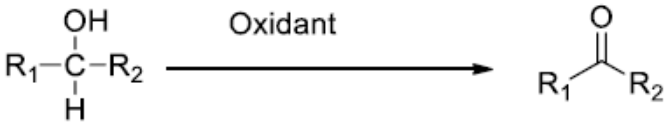


▪ طرق تحضير الكيتونات:

يمكن تحضير الكيتونات باستخدام عدة طرق أهمها:

١ – أكسدة الأغوال الثانوية:

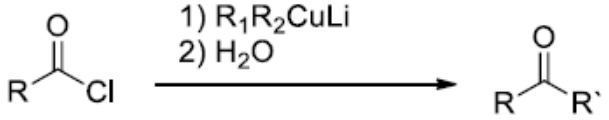
يمكن تحضير الكيتونات بأكسدة الأغوال الثانوية باستخدام كواشف الكروم السداسي.



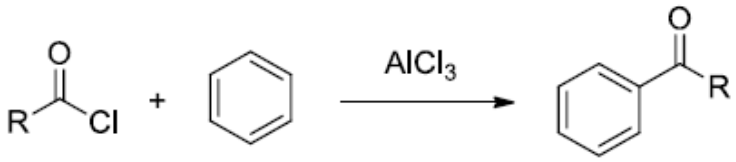
Oxidant: (CrO_3, $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$, PCC)

٢ – تفاعل كلوريدات الحموض:

يتم تحضير الكيتونات انطلاقاً من كلوريدات الحموض باستخدام كواشف النحاس العضوية.

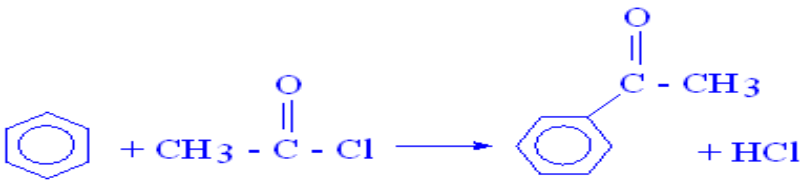


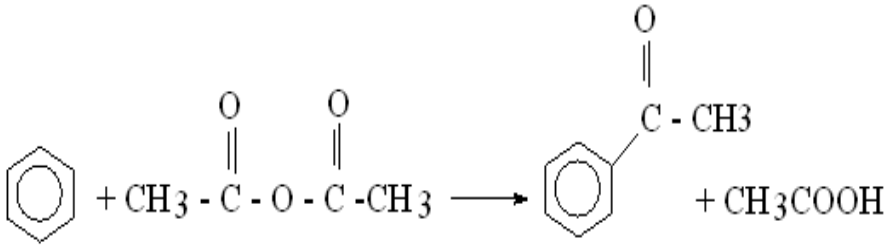
٣ – أسيلة فريدل–كرافت:



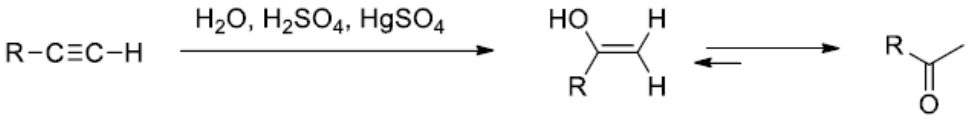
و هي طريقة خاصة لاصطناع الكيتونات العطرية وهي من أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات العطرية. ,و يتم ذلك من خلال تفاع البنزن / مركب عطري / مع كلوريد الاسيتيل أو مع بلاماء حمض الخل بوجود كلوريد الألومنيوم ليعطي ميتيل فييل كيتون (أسيتوفينون)

Dr.F'a





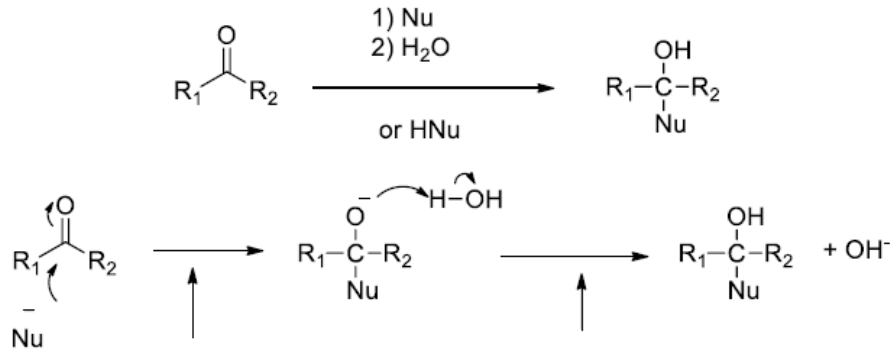
٤ – إماهة الألكينات:



❖ التفاعلات الكيميائية:

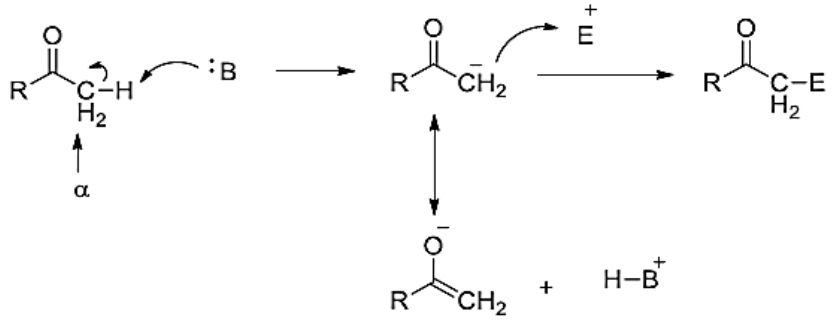
تخضع الألدهيدات والكيتونات لنمطين أساسيين من التفاعلات هما:

١– تفاعل الهجوم النيكليوفيلي على كربون مجموعة الكربونيل ويتم مع النيكليوفيلات القوية والمتوسطة والمشحونة سلبياً.



هجوم نيكليوفيلي برتنة

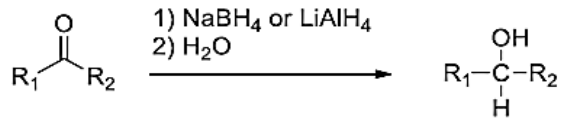
٢– التفاعل عند الكربون α حيث تشكل الألدهيدات والكيتونات مركبات أينولية تمتلك خصائص نيكليوفيلية وبالتالي تتفاعل مع الالكتروفيلات عند الكربون α وفق التفاعل العام التالي:



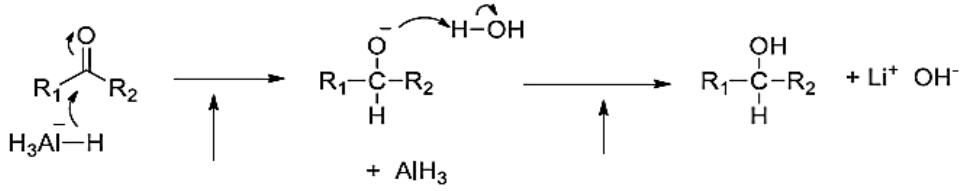
سنقوم بدراسة تفاعلات الهجوم النيكليوفيلي على كربون مجموعة الكربونيل بالتفصيل حيث تضمن مجموعة من التفاعلات بحسب نمط النيكليوفيل المستخدم مما يعطي مركبات متنوعة.

– **استخدام الهدريد كنيكليوفيل:** يتم الحصول على الأغوال الأولية والثانوية انطلاقاً من الألدهيدات والكيتونات على الترتيب وذلك نتيجة تفاعل إضافة نيكليوفيلية للهدريد H^- متبوعاً ببرتنة باستخدام الماء.

ملاحظة: تعتبر $NaBH_4$ و $LiAlH_4$ من أهم مصادر الهدريد H^-.

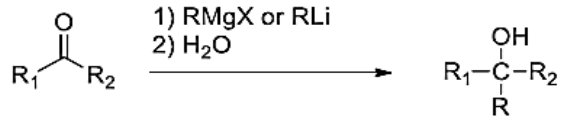


R_2 = H, Al, Ar

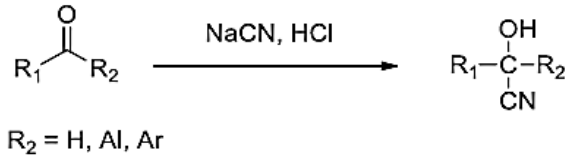


هجوم نيكليوفيلي **برتنة**

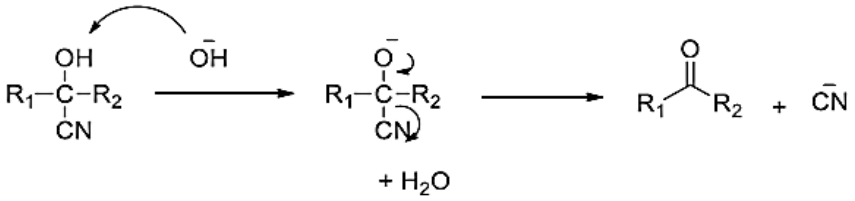
– **استخدام كاشف معدني:** يتم الحصول على الأغوال الأولية والثانوية والثالثية انطلاقاً من الألدهيدات والكيتونات بمعالجتها مع أي من الكواشف المعدنية (RMgX, RLi) والتي تعطي النيكليوفيل R^-.



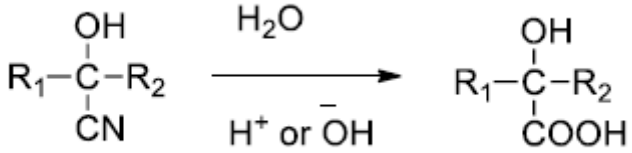
– **استخدام شاردة السيانيد:** تؤدي معالجة الألدهيدات والكيتونات بنتريل الصوديوم (NaCN) بوجود حمض قوي (HCl) إلى إضافة HCN إلى زمرة الكربونيل معطياً السيانهيدرين.



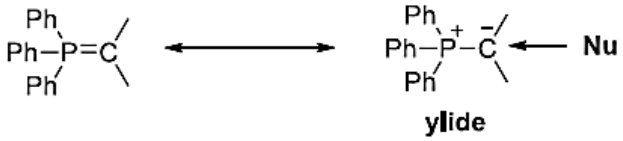
ملاحظة: يمكن إجراء العملية المعاكسة وذلك بتحويل السيانهيدرينات إلى مركبات كربونيلية وذلك بمعالجتها بقلوي.



يمكن حلمهة مجموعة السيانو ضمن مركب السيانهدرين لتشكيل زمرة الكربوكسيل وذلك بالتسخين في وسط مائي حمضي (حلمهة حمضية) أو قلوي (حلمهة قلوية).



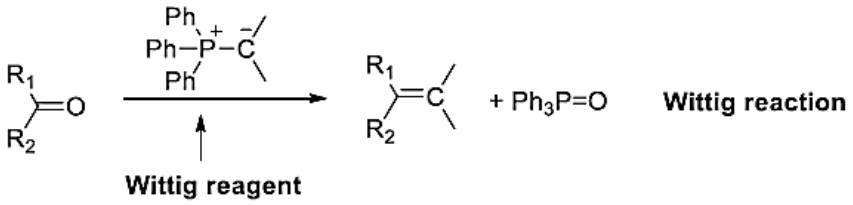
– **استخدام كاشف فيتيغ:** يعتبر كاشف فيتيغ كاشفاً فوسفورياً عضوياً حيث ترتبط ذرة الفوسفور مع ثلاث مجموعات فينيل كما ترتبط مع مجموعة ألكيل ونتيجة لامتلاك الفوسفور تكافؤين خماسي وثلاثي فيمكن كتابة صيغتين طنينيتين لهذا الكاشف:



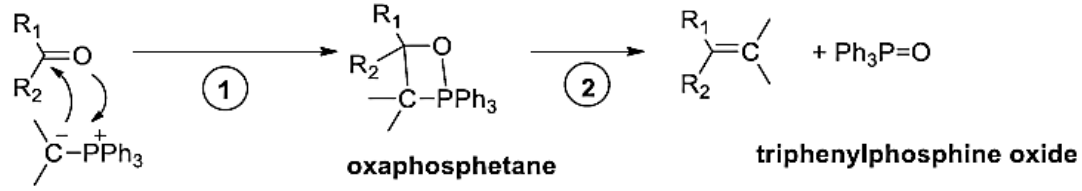
يعتبر هذا الكاشف مركب معتدل الشحنة لكنه يحمل في إحدى صيغه الطنينية شحنة موجبة على ذرة الفوسفور وشحنة سالبة على ذرة الكربون المرتبطة بها مما يجعلها تملك خصائص نيكليوفيلية.

ملاحظة: يدعى المركب الذي يحمل ذرتين متعاكستين بالشحنة مرتبطتين مع بعضهما باسم ايليد (ylide).

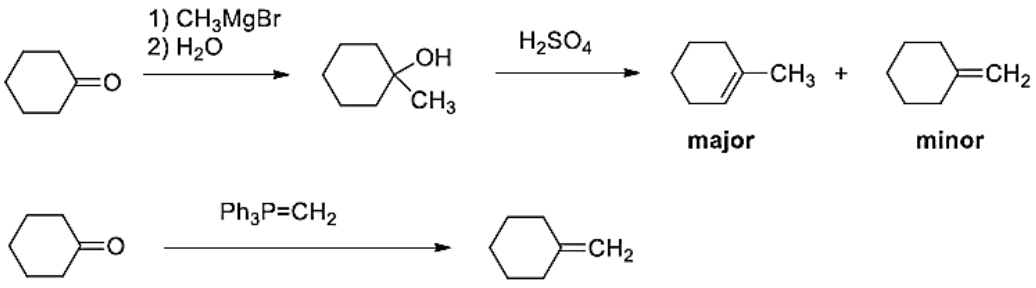
يدعى التفاعل الذي يستخدم فيه هذا الكاشف بتفاعل فيتيغ حيث يتم بنتيجته الحصول على ألكين انطلاقاً من كربونيل.



آليـة التفاعل: تتضمن آلية هذا التفاعل خطوتين يتم في الأولى إضافة نيكليوفيلية وتشكيل حلقة رباعية وفي الثانية يتم حذف أوكسيد ثلاثي فينيل الفوسفين ($Ph_3P=O$) وتشكيل الألكِن.

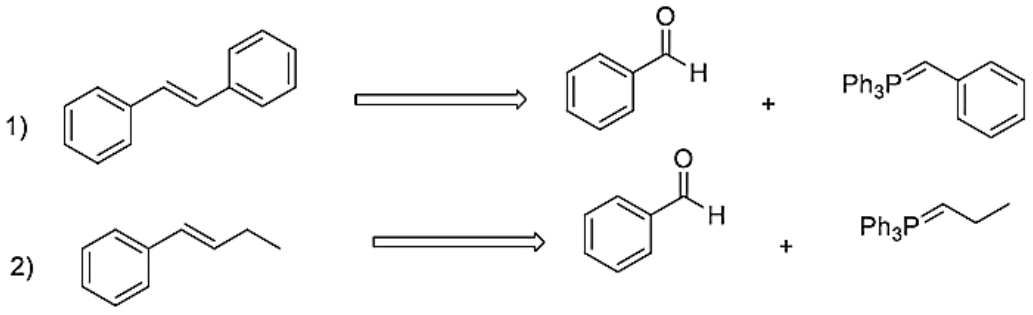


يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات الهامة جداً في الاصطناع (جائزة نوبل في الكيمياء ١٩٧٩) حيث يمكننا من تحضير الألكِنات انطلاقاً من المركبات الكربونيلية كما أنه يتميز بإمكانية تحديد موقع الرابط المضاعف في المركب الناتج (ليس هناك مماكبات بنيوية) بعكس تفاعلات الحذف المستخدمة لاصطناع الألكِنات والتي تعطي مماكبات بنيوية.

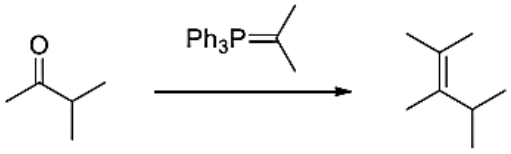


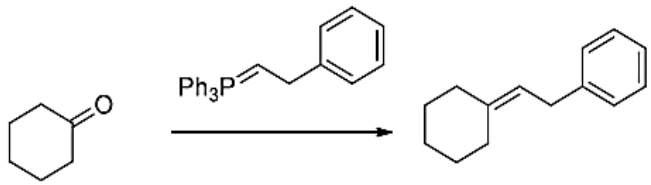
ملاحظة: يعطي تفاعل فيتيغ المماكبين E و Z ولكنه يعطي المماكب E كناتج أساسي للتفاعل.

تمرين: حدد المواد الأولية اللازمة لتحضير المركبات التالية باستخدام تفاعل فيتيغ:

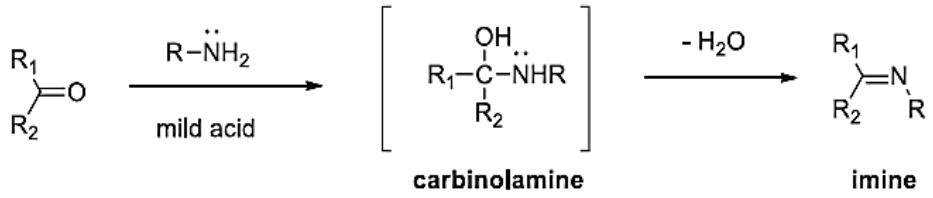


حدد كاشف فيتيغ اللازم استخدامه في التفاعلات التالية:



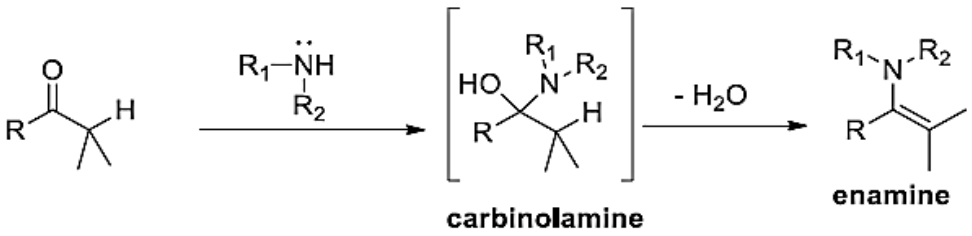


– **استخدام الأمينات الأولية:** تعتبر ذرة الأزوت الموجودة في الأمينات نيكليوفيلاً قوياً بسبب امتلاكها زوج الكتروني حر مما يجعل إمكانية تفاعلها مع الألدهيدات والكيتونات متوفرة حيث تعطي الأمينات الأولية مركبات تدعى الإيمينات (أسس شيف) وهي مركبات تضم رابط مضاعف بين ذرة الآزوت وذرة كربون (C=N).



carbinolamine imine

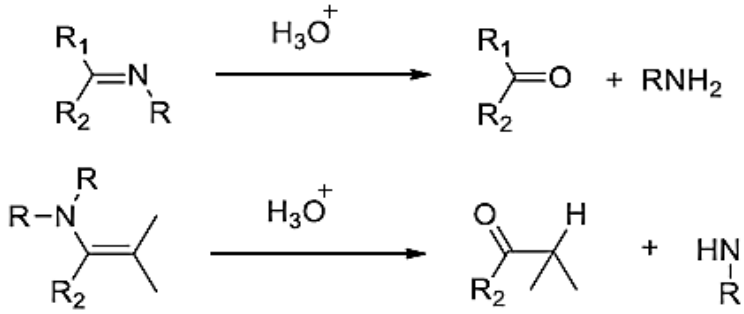
– **استخدام الأمينات الثانوية:** يعطي تفاعل الأمينات الثانوية مع الألدهيدات والكيتونات مركبات تملك ذرة آزوت مرتبطة برابطة مضاعفة تدعى الإثامينات (enamine).



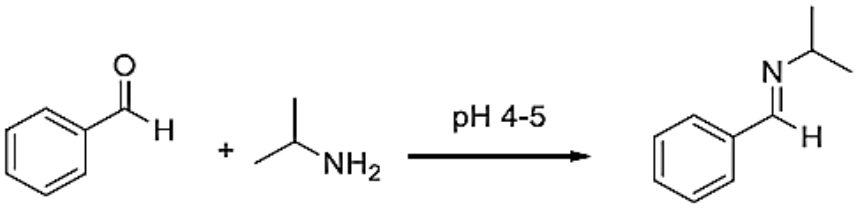
carbinolamine enamine

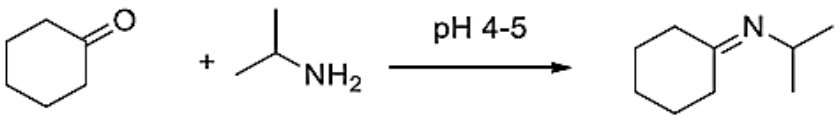
ملاحظة: تعطي حلمهة الأيمينات والإينامينات الألدهيدات والكيتونات الموافقة (التفاعل العكسي).

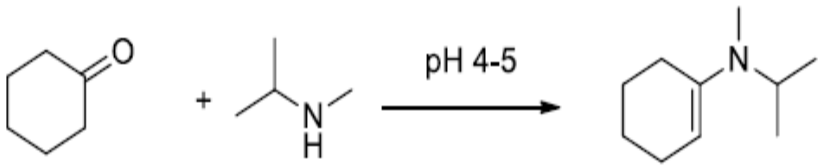
Dr.Fad



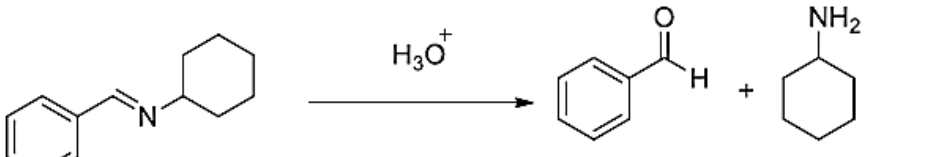
تمرين: حدد ناتج التفاعلات التالية:

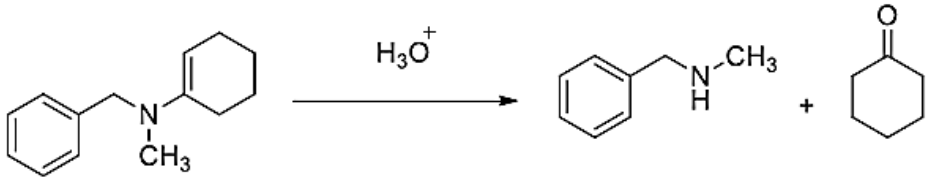


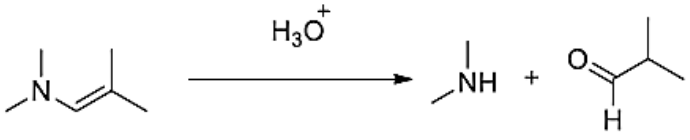




تمرين: حدد ناتج التفاعلات التالية:

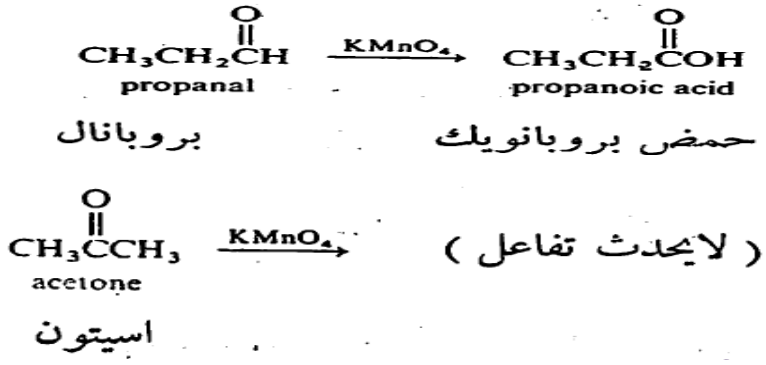






أكسدة وارجاع الالدهيدات والكيتونات

أكسدة الألدهيد والكيتون : تتأكسد الألدهيدات بسهولة أكبر من الكيتونات، فهي تتأكسد بسرعة بحضور المؤكسدات التقليدية، مثل: KMnO4 ،: $K_2Cr_2O_7$ ،CrO_3



تتم عملية الأكسدة هذه بفقدان الهيدروجين المرتبط بذرة كربون زمرة الكربونيل، وبما أن الكيتونات لا تمتلك هذا الهيدروجين فإنها أكثر مقاومة للأكسدة.

ومن أهم كواشف الأكسدة الخاصة بالألدهيدات :

كاشف تولانز (Tollen's test): يتفاعل كاشف تولانز(محلول نترات الفضة النشادرية) مع الألدهيدات فقط مرجعاً شاردة الفضة Ag^+ إلى معدن الفضة، الذي يرسب على جدار الأنبوب على شكل مرآة ويتأكسد الألدهيد بدوره إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق، لذلك يستعمل هذا التفاعل في تفضيض الزجاج (تشكيل المرايا).

$$2Ag(NH_3)_2OH + RCHO \longrightarrow RCOOH + 4NH_3 + 2Ag\downarrow + H2O$$

كاشف فهلنغ (Fehling test): ترجع الألدهيدات أيضاً شوارد النحاس في كاشف فهلنغ (المحلول القلوي لكبريتات النحاس وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) إلى شوارد النحاسي مشكلة راسباً بلون أحمر أو بني محمر من أكسيد النحاسي وتتأكسد بدورها إلى الحموض الكربوكسيلية حسب المعادلة التالية:

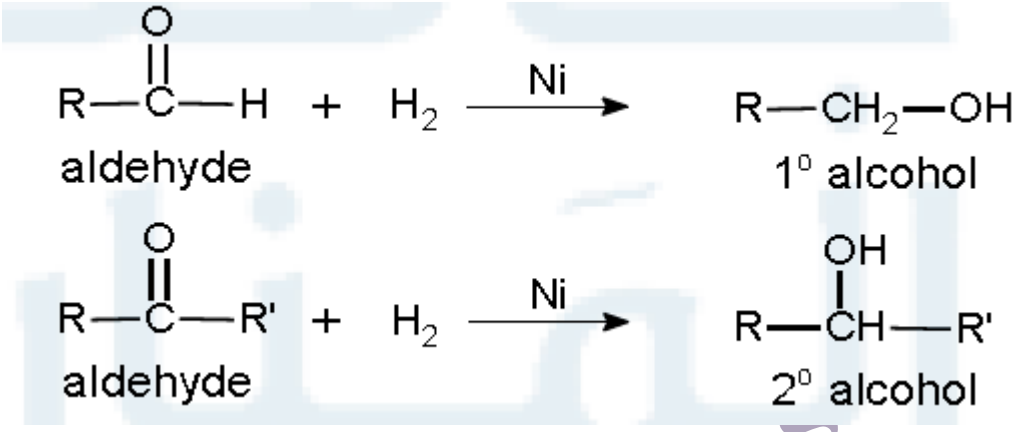
$$R{-}CHO + 2\,Cu^{+2} + 5OH^- \rightarrow RCOO^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

ويجب الانتباه إلى أن أغلب الألدهيدات العطرية لا تتفاعل مع كاشف فهلنغ.

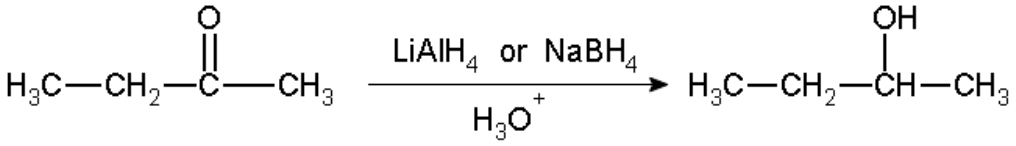
4-إرجاع الألدهيدات والكيتونات

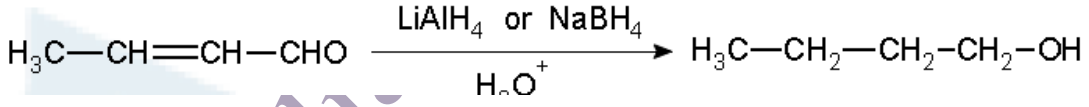
Dr.Fadia Alhaj Hussien

الإرجاع إلى الكحولات المو افقة : ترجع الألدهيدات والكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية على الترتيب، وتتم عملية الإرجاع بوساطة الهيدروجين بوجود وسيط معدني، مثل النيكلNi



أصبحت الهيدريدات المعدنية اللاعضوية المعقدة، مثل $NaBH_4$ ، $LiAlH_4$ في السنوات الأخيرة، كثيرة الأهمية ، بوصفها كواشف إرجاع للزمرة الكربونيلية، خاصة في حالة المركبات الكربونيلية **الحساسة، والمرتفعة الثمن**



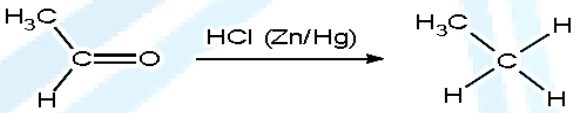


الإرجاع إلى الهيدروكربونات:

يوجد عدة طرائق لإنجاز التحول:

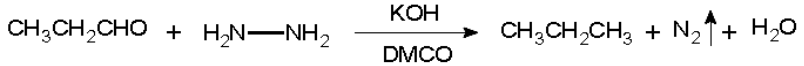
إرجاع كليمنسون Clemmenson Reduction:

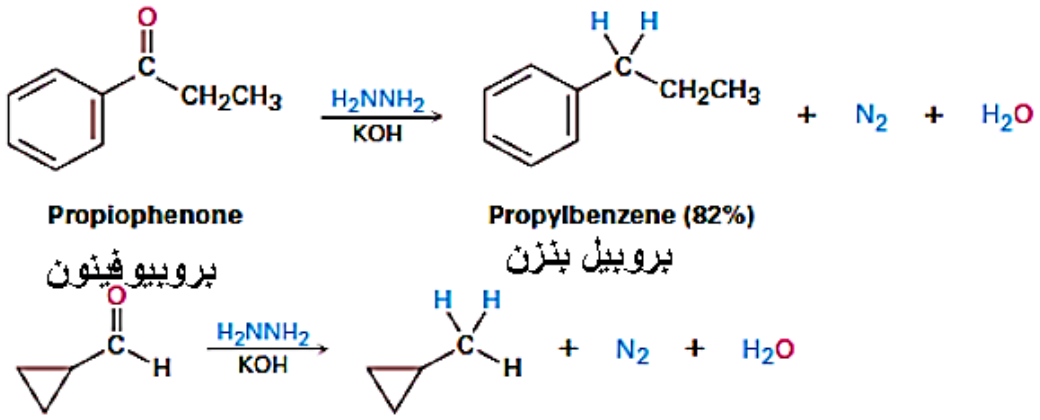
ترجع ملغمة الزنك (zinc amalgam) في حمض كلور الماء HCl مجموعة الكربونيل في الألدهيد والكيتون إلى مجموعة ميتيلين (CH_2-):



إرجاع وولف - كيشنر Wolff - Kishner Reduction:

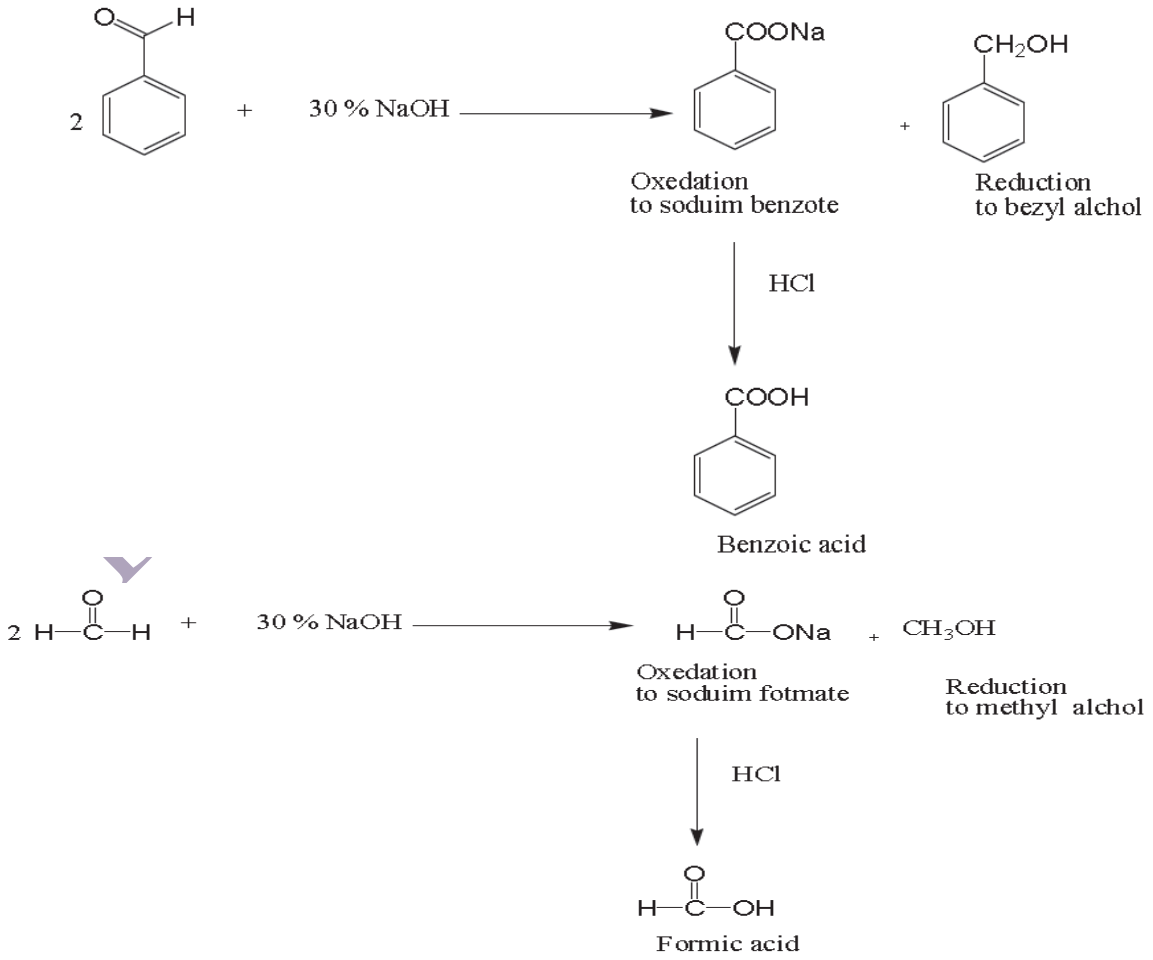
يتم الإرجاع بمعالجة الكيتون والألدهيد بالهيدرازين ($NH_2 - NH_2$)، فيتكون الهيدرازون الذي يتحول بتأثير الأساس KOH إلى الهيدروكربون الموافق كناتج نهائي:

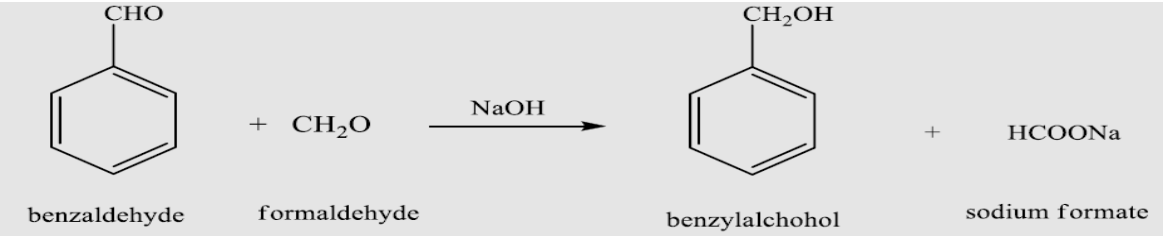




تفاعل كانيزارو Cannizaro reaction (الأكسدة والارجاع الذاتي للألدهيدات):

تعاني الألدهيدات التي لا تحوي على ذرة هيدروجين في الموقع α من زمرة الكربونيل(بنزألدهيد،فورم ألدهيد ،ثلاثي متيل أسيت الدهيد) في وسط قلوي أكسدة جزيئة ألدهيد إلى الحمض المقابل وإرجاع جزيئة أخرى إلى الغول الموافق أي أن إحدى جزيئات الألدهيد تتأكسد على حساب إرجاع جزيئة أخرى. يسمى هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو:





انتهت المحاضرة

Dr.Fadia Alhaj Hussien