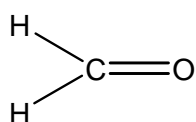


الالديهايدات والكيونات : Aldehydes and Ketones

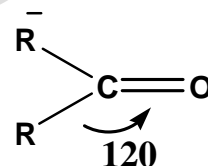
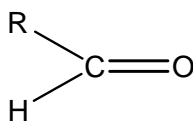
تتشترك هذه المركبات بالصيغة العامة ($C_nH_{2n}O$) وتتميز عن غيرها من المركبات العضوية باحتواء بنيتها على مجموعة الكربونيل ($C=O$, Carbonyl group).

تمثل الالديهايدات (Aldehydes) عموماً بالصيغة ($RCHO$) أو ($R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$). أن R يمكن أن تكون ذرة هيدروجين أو مجموعة الكيل (Alkyl group) وعندها ينتج الديهايد اليافتي (Aliphatic aldehyde) أو مجموعة أريل (Aryl group) وعندها ينتج الديهايد اروماتي (Aromatic aldehyde).

وتمثل الكيونات عموماً بالصيغة ($RCOR$) أو ($R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$) قد يمكن أن تكون $R=R$ متماثلتين وعندئذ يكون لدينا كيون متناظر (Symmetrical) أو غير متماثلتين $R \neq R$ وعندها يكون لدينا كيون غير متناظر (Unsymmetrical). ويمكن أن تكون كلتا المجموعتين اليفاتيتين ينتج لدينا كيون اليافتي أو اروماتيتين ينتج لدينا كيون اروماتي. أو أن تكون واحدة اليفاتية والأخرى اروماتية فينتج لدينا كيون مختلط (Mixed Ketone).



Aldehyde



Ketone

This difference in structure affects their properties in two ways :

A: aldehydes are usually more reactive than ketones toward nucleophilic addition , the characteristic reaction of carbonyl compounds.

B: aldehyde are quite easily oxidized , whereas ketone are oxidized only with difficulty

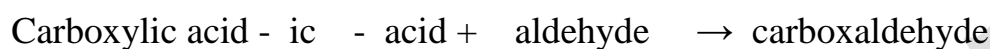
التسمية : Nomenclature

هناك طريقتين لتسمية مركبات الكربونيل إذ يمكن أن تسمى باتباع النظام الشائع (Common Trivial System) إذ يمكن تسمية بعض هذه المركبات أو باستخدام الطريقة النظامية (Systematic, IUPAC System) حيث يمكن من خلالها تسمية جميع مركبات الكربونيل.

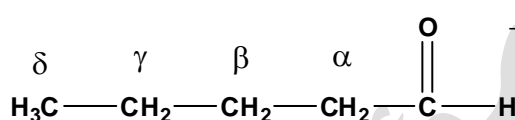
تسمية الالديهيدات :

أولاً: النظام الشائع :

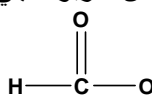
تشتق التسميات هنا من أسماء الحوامض الكربوكسيلية (Carboxylic acid) التي تكونها الالديهيدات المعنية عند أكسدتها يرفع المقطع النهائي (-ic) ويوضع كلمة الالديهيد (aldehyde) بدلا عنه.



وفي حالة وجود مجموعة معوضة في بنية الالديهيد تستخدم الحروف الإغريقية عندئذ لتعين مواقعها مبتدئين بالحرف α - لذرة الكربون المجاورة تماما لمجموعة الفورميل -CHO

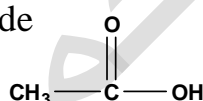


حامض كربوكسيلي



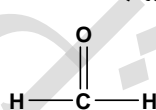
Formic acid

يحذف ويضاف
Aldehyde

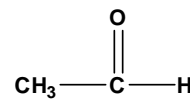


Acetic acid

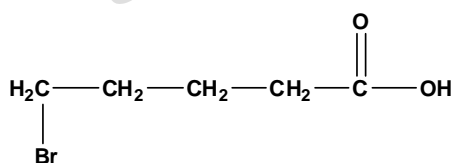
الديهيد



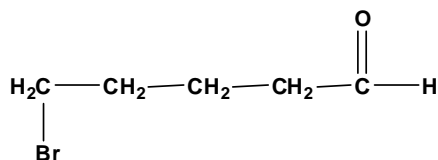
Formaldehyde



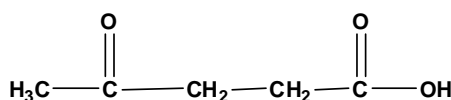
Acetaldehyde



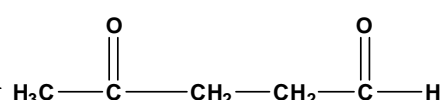
δ -Bromovaleric acid



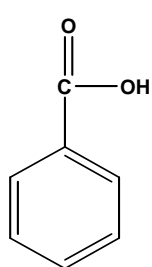
δ -Bromovaleraldehyde



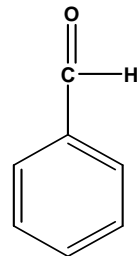
β -Acetylpropionic acid



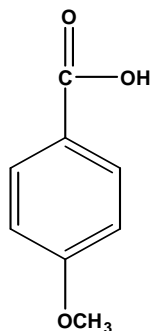
β -Acetylpropionaldehyde



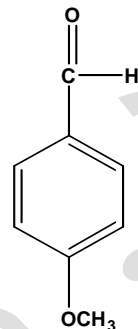
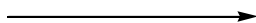
Benzoic acid



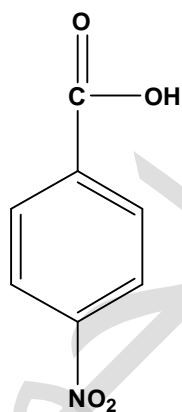
Benzaldehyde



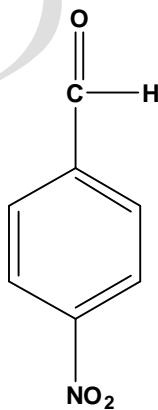
P-Anisic acid



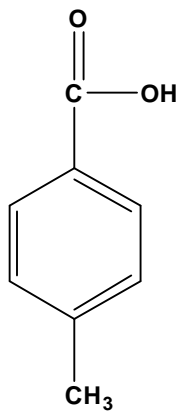
P-Anisaldehyde



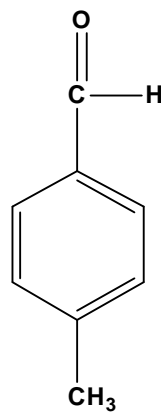
P-Nitrobenzoic acid



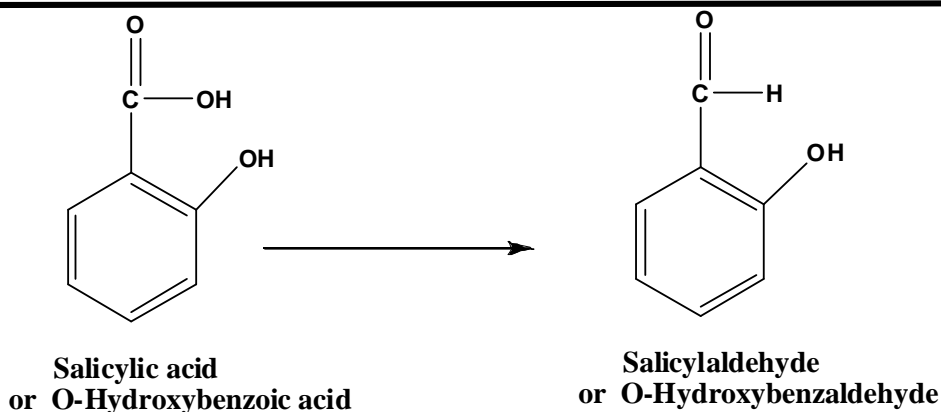
P-Nitrobenzaldehyde



P-Toluic acid

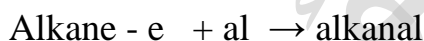


P-Tolualdehyde

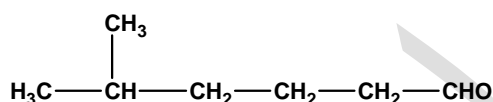


الطريقة النظامية :

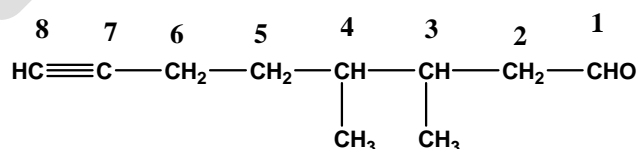
نختار أطول سلسلة كاربونية مستمرة (continuous open chain) تضم مجموعة الفورميل (-CHO) وترقم بحيث تعطي مجموعة الفورميل الرقم (١) . كما ترقم بقية السلسلة لتعيين مواقع المجاميع المعوضة (أن وجدت) يثبت اسم المركب بالأخير اعتمادا على عدد ذرات الكربون المرفقة من اسم الالكان (Alkane) م برفع الحرف (e) ووضع النهاية (-al) بدلا عنه :



وفي حالة وجود أكثر من مجموعة واحدة في المركب الـ م تستخدم م البدايات (di-) ثنائي و (tri-) ثلاثي لتحديد أعدد ها :



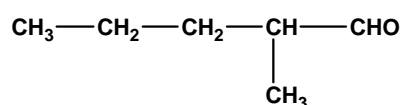
5-Methylhexanal



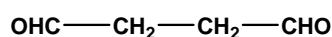
3,4-Dimethyl-7-octynal



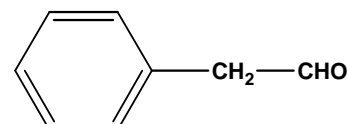
Propanal



2-Mehtylpentanal



Butandial

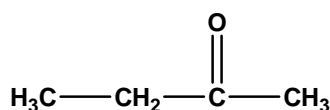


Phenylethanal

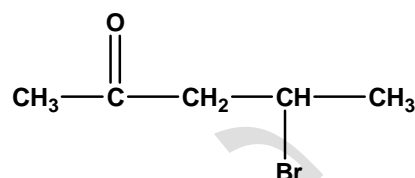
تسمية الكيئونات :

النظام الشائع :

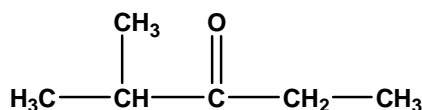
يتكون الاسم هنا من ثلاثة مقاطع منفصلة حيث يسمى المجاميع R المرتبطة بمجموعة الكاربونيل أولاً (وحسب الترتيب الهجائي للحروف أي قبل المثل مثلاً Ethyl before Methyl لان E قبل M) ويتبع الاسم بكلمة كيئون وفي حالة وجود مجاميع فرعية معوضة فنستخدم م حينئذ الحروف الإغريقية كما في حالة الالديهيدات :



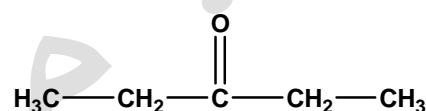
EthylMethylKetone



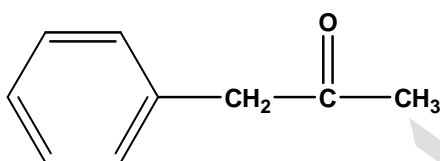
-BromopropylMethyl Ketone



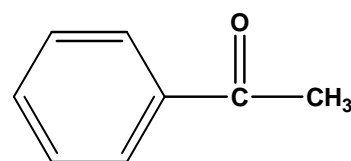
EthylIsopropyl Ketone



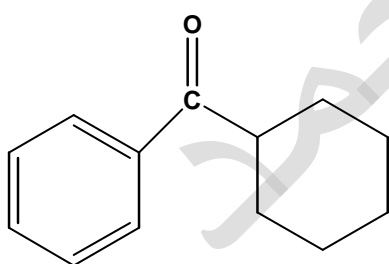
DiethylKetone



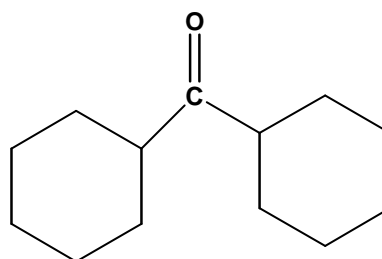
BenzylMethyl Ketone



MethylPhenyl Ketone



CyclohexylPhenylKetone



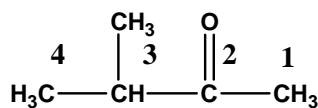
DicyclohexylKetone

التسمية النظامية :

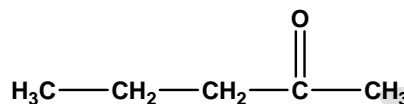
نختار أطول سلسلة كاربونية مستمرة تحوي مجموعة الكربونيل وترقم بحيث تعطى اقل رقم ممكن للمجموعة الكيتونية ثم يشتق الاسم بالاستناد إلى عد د الذرات المرقمة من اسم الالكان الأ م بحذف الحرف -e ووضع النهاية -one بدلا عنه .



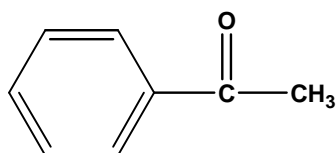
في حالة وجود أكثر من مجموعة كيتونية في المركب تستعمل المقاطع النهائية -dione ثنائي الكيتون , -trione ثلاثي الكيتون اعتمادا على عد د المجاميع الكيتونية .



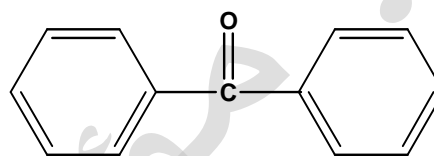
3-Methyl-2-butanone



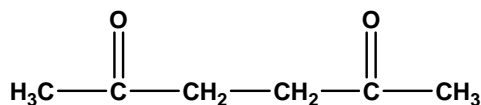
2-Pentanone



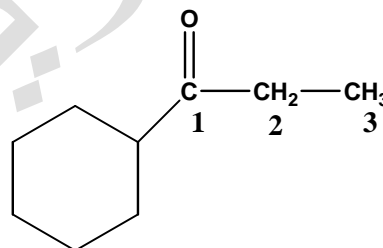
Acetophenone



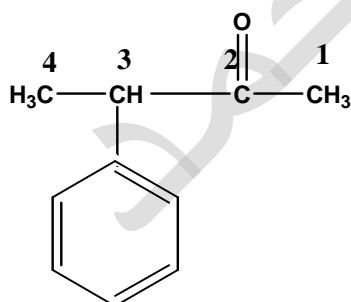
Benzophenone



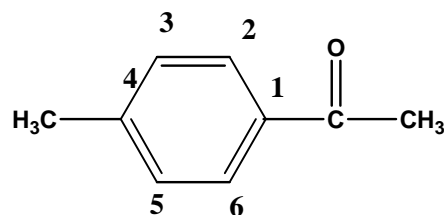
2,5-Hexadione



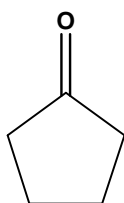
1-Cyclohexyl-1-propanone



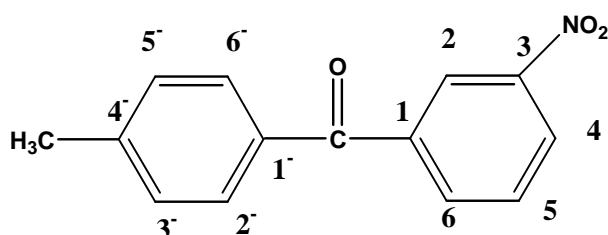
3-phenyl- 2-butanone



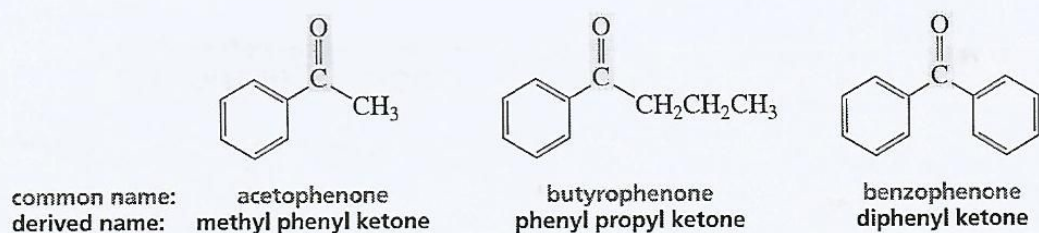
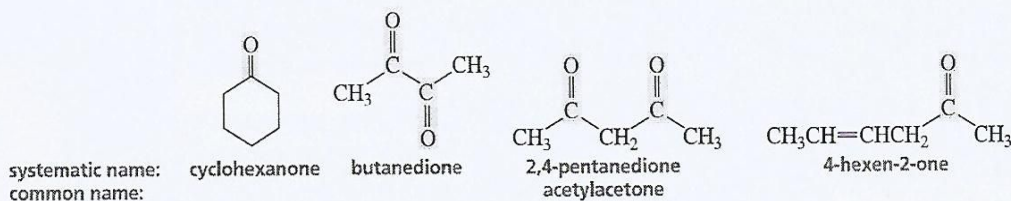
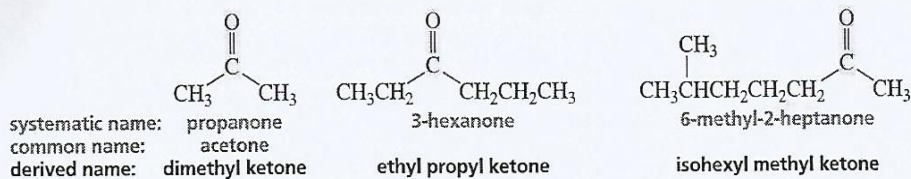
4-Methylacetophenone



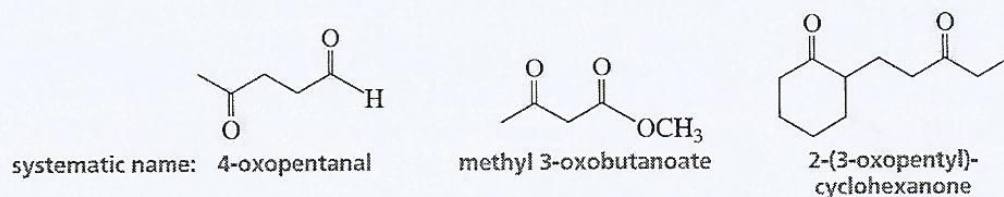
Cyclopentanone



4-Methyl-3-nitrobenzophenone



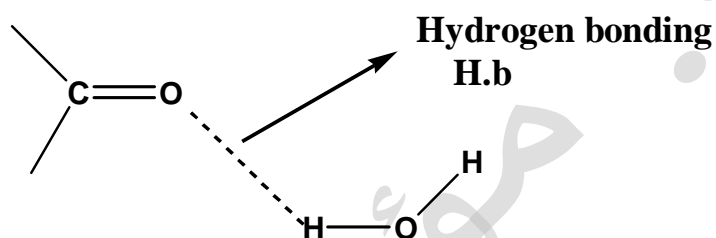
If the ketone has a second functional group of higher naming priority, the ketone oxygen is indicated by the prefix "oxo."



الخواص الفيزيائية: Physical properties

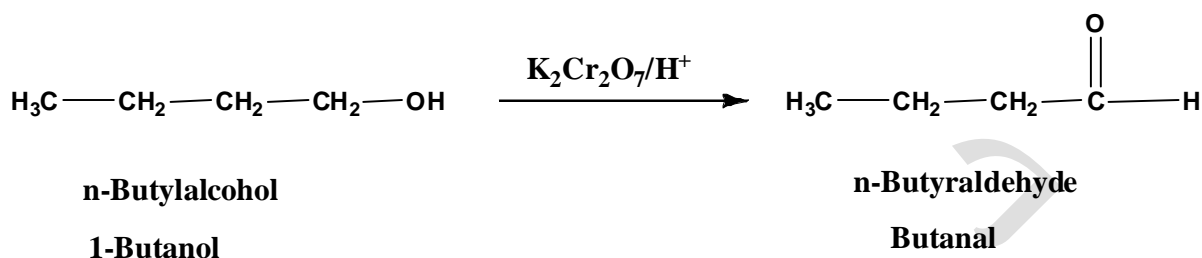
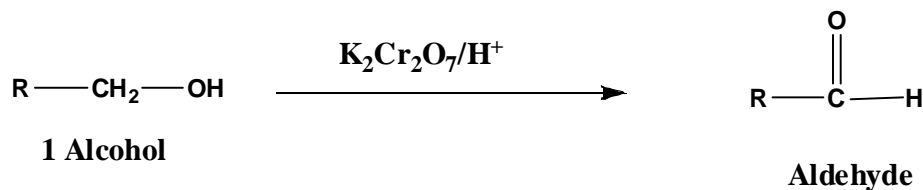
The polar carbonyl group makes aldehydes and ketones polar compounds, and hence they have higher boiling point than non-polar compounds of comparable molecular weight .

أن قابلية الذوبان لمعظم مركبات الكربونيل ذات الأوزان الجزيئية الواطئة هي متوقعة كنتيجة لتكون الأواصر الهيدروجينية (Hydrogen bonds) بين جزيئات الماء وذرات الأوكسجين ذات السالبة الكهربائية في مجموعة الكربونيل

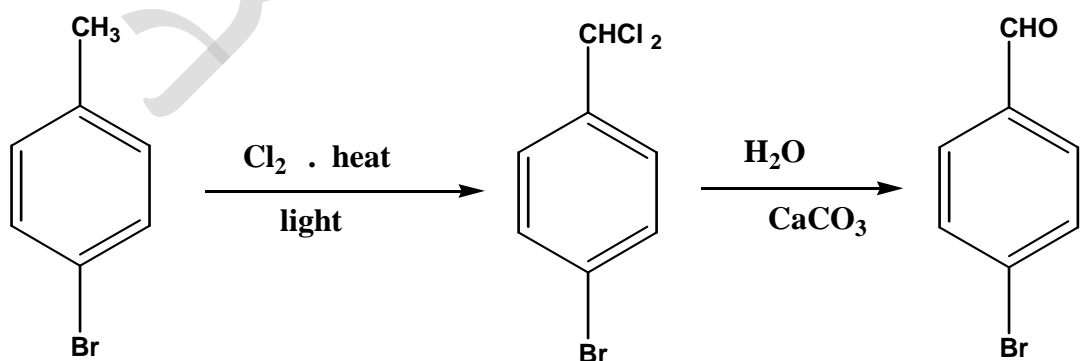
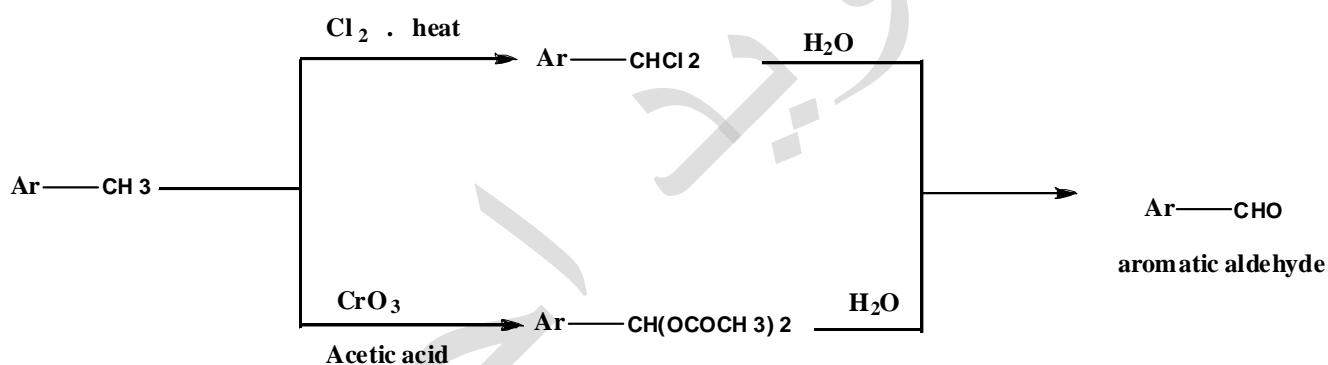


مذوبة مركبات الكربونيل عبر الأواصر الهيدروجينية

تحضير الالديهيدات : Preparation of aldehyde أكسدة الكحولات الأولية : Oxidation of primary alcohols

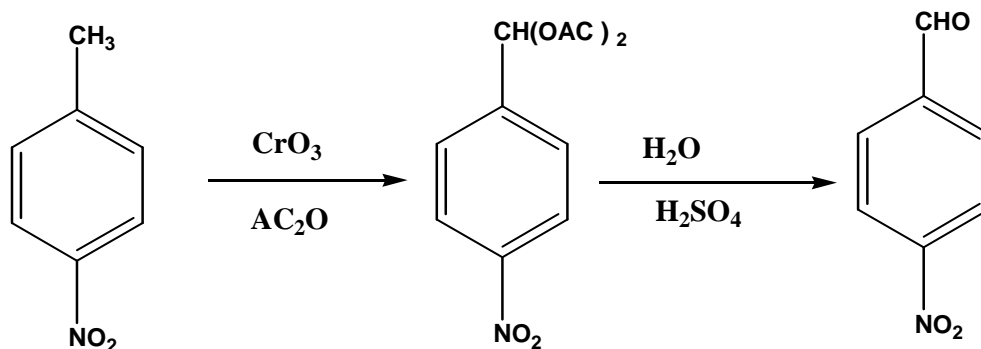


أكسدة المثل بنزين : Oxidation of methyl benzene



P-Bromotoluene

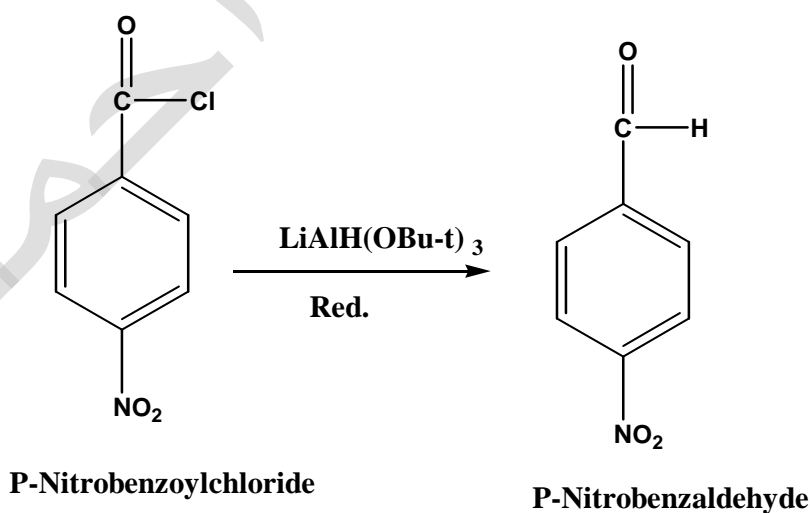
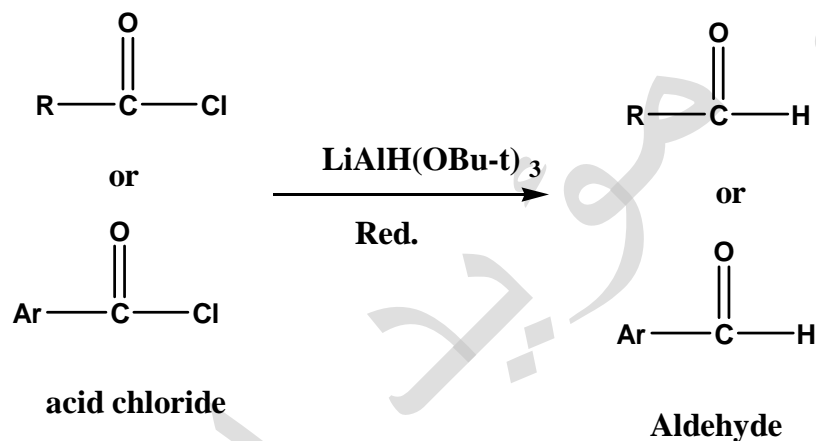
P-Bromobenzaldehyde



P-Nitrotoluene

P-Nitrobenzaldehyde

٣- اختزال كلوريدات الحوامض :

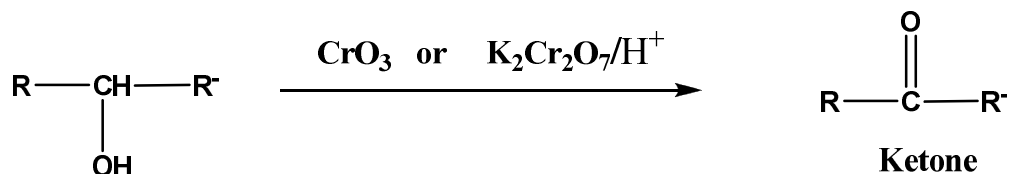


٤- تفاعل رايمر - تيمان . الالديهيدات الفينولية . Reimer – Tiemann reaction
Phenolic aldehyde

راجع فصل الفينولات

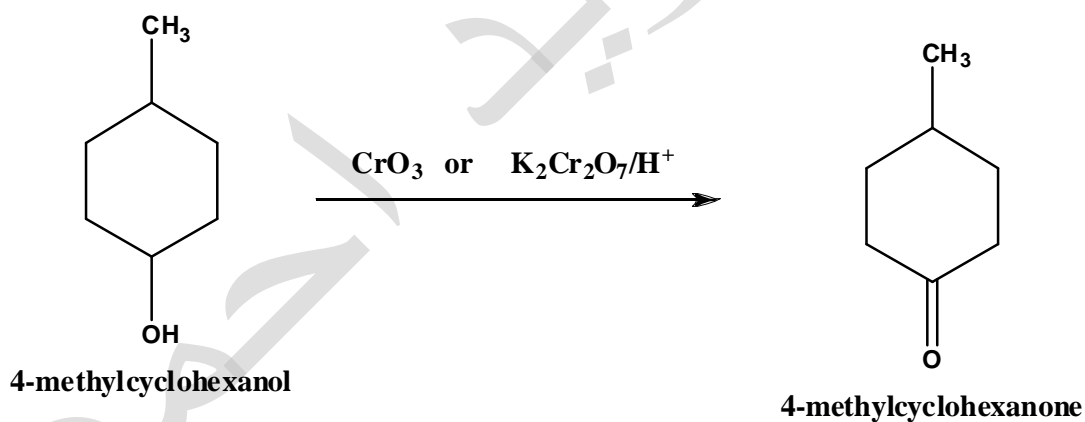
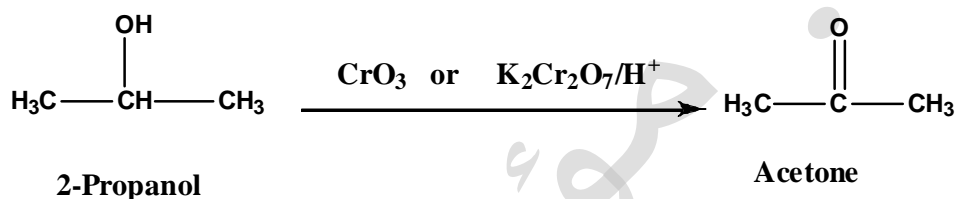
تحضير الكيئونات : Preparation of ketones

١- أكسدة الكحولات الثانوية : Oxidation of secondary alcohol

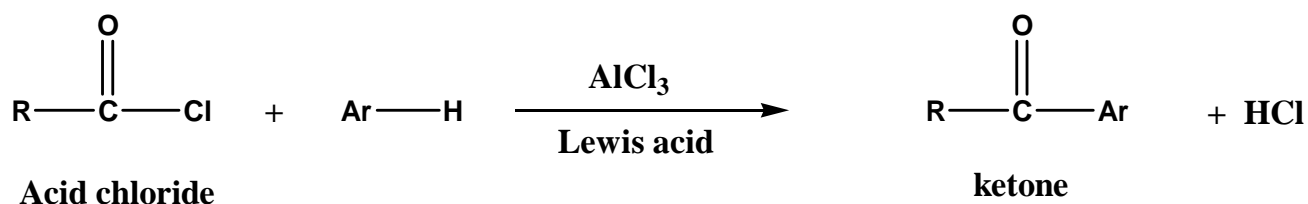


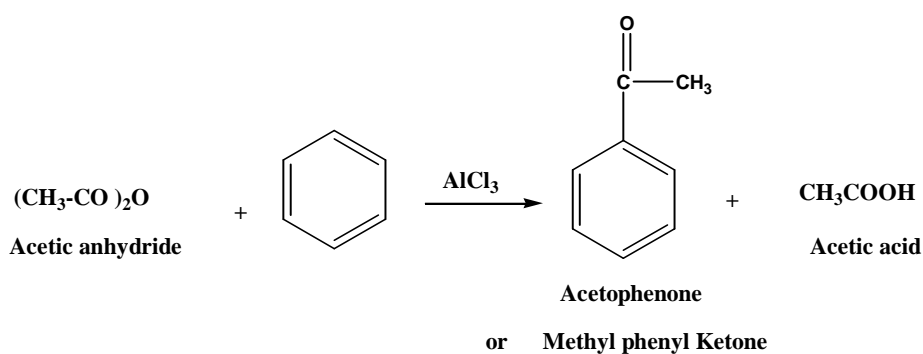
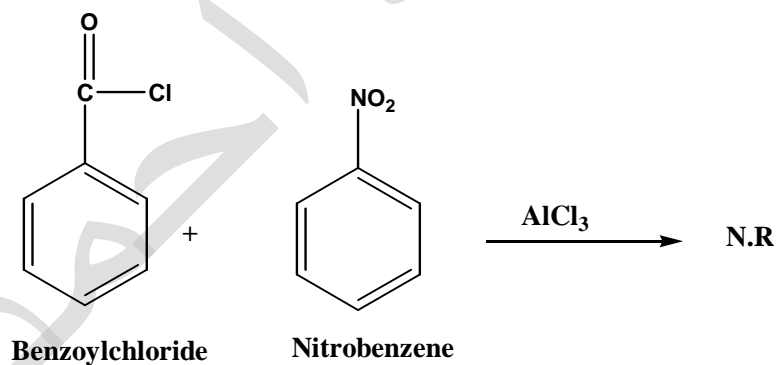
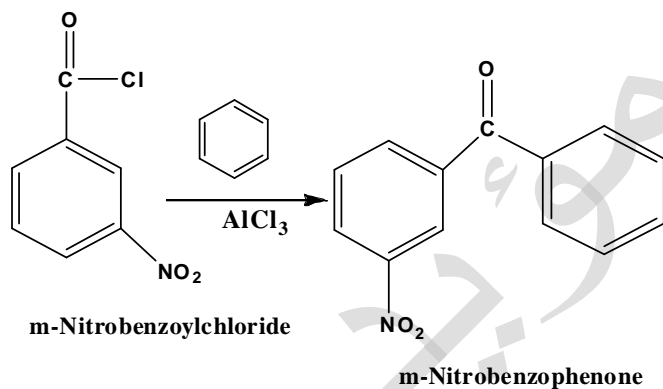
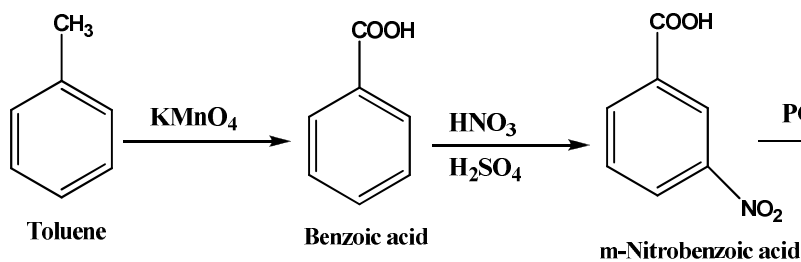
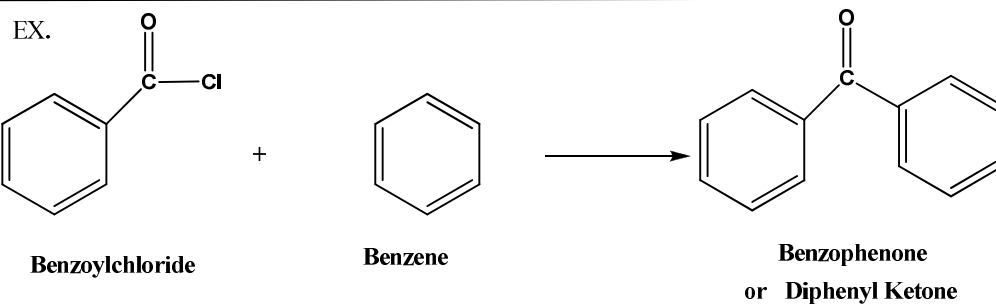
2 Alcohol

Examples:

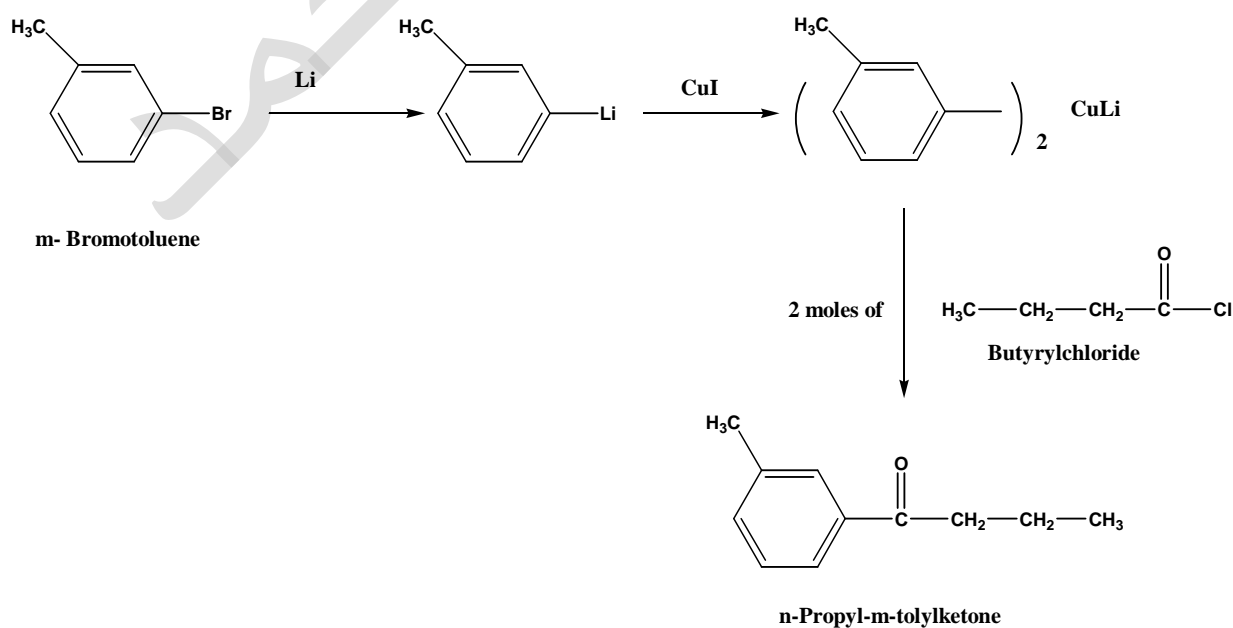
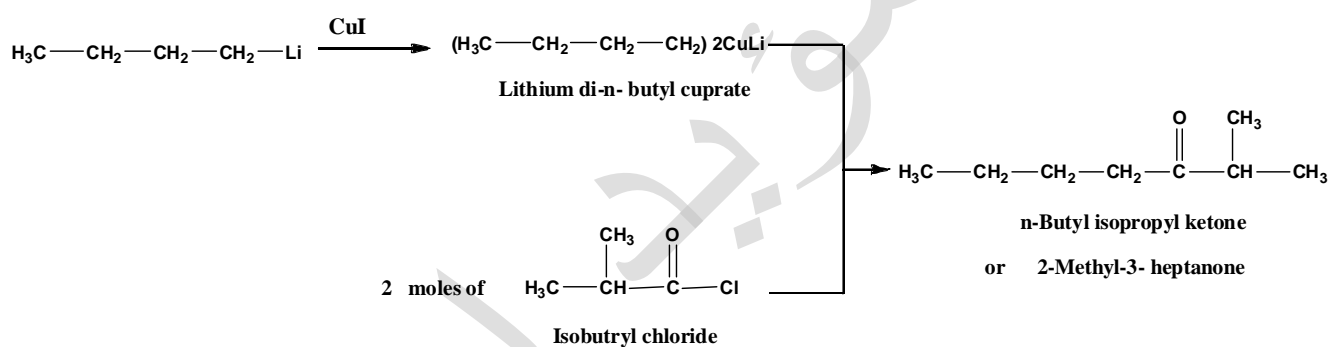
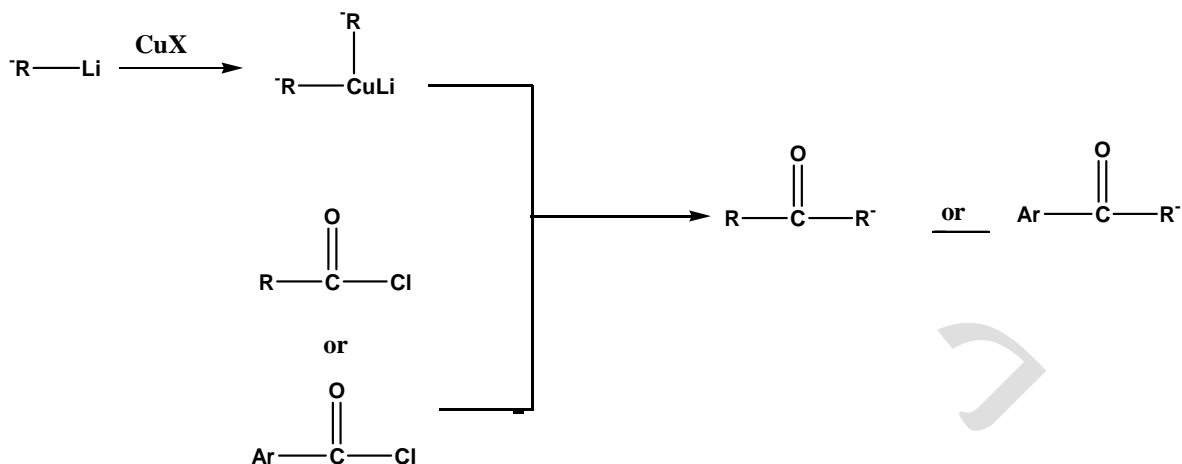


٢- أسيلة فريدل – كرافت : Friedel- Crafts acylation

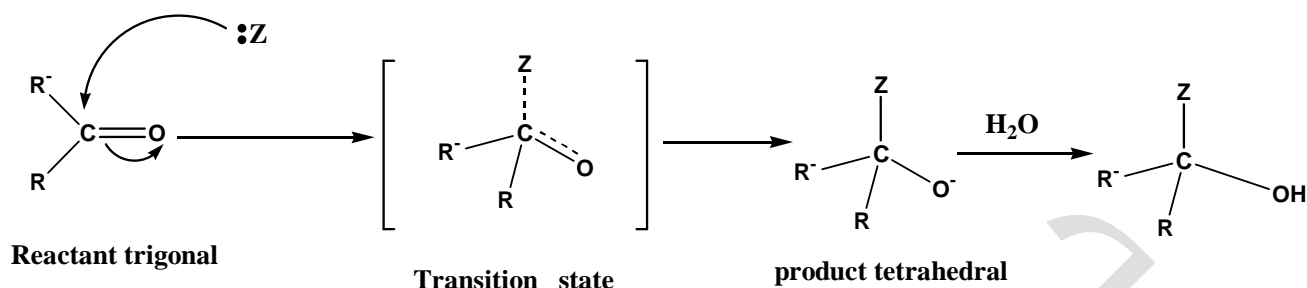




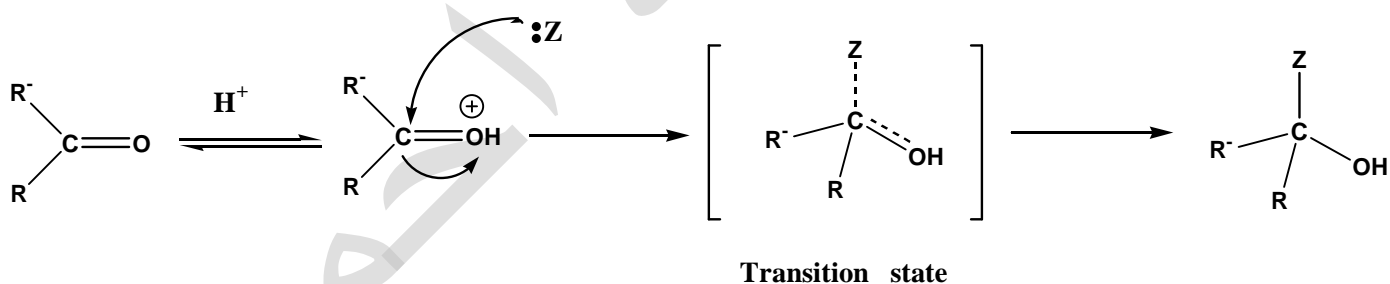
٣- تفاعل كلوريدات الحوامض مع مركبات النحاس العضوية : chloride with organocopper compounds



التفاعلات :الإضافة النيوكليوفيلية
Reaction: Nucleophilic addition
The typical reaction of aldehyde and ketone is nucleophilic addition



الإضافة النيوكليوفيلية
Nucleophilic addition

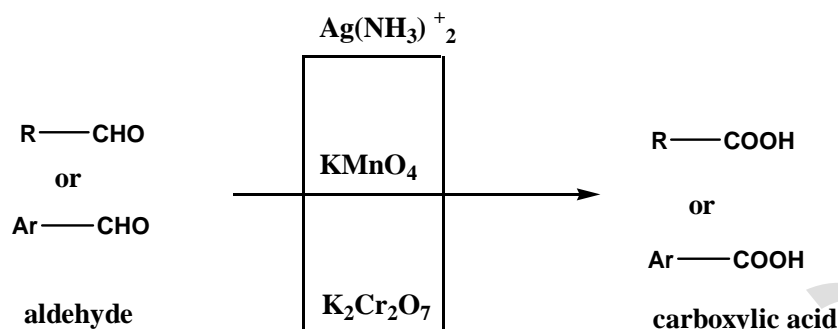


الإضافة النيوكليوفيلية بوجود الحامض كعامل مساعد
Acid – Catalyzed nucleophilic addition

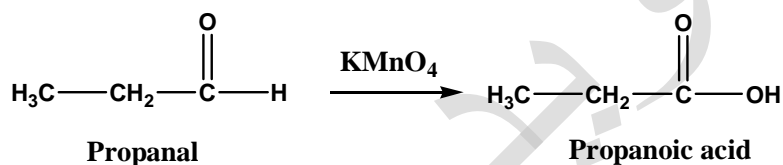
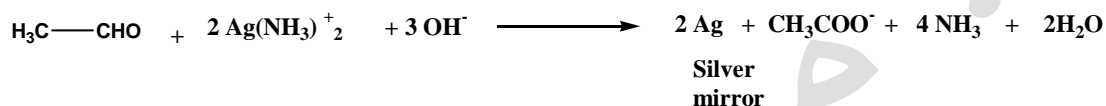
تفاعلات الالديهيدات والكيئونات : Reaction of aldehydes and ketones :

١- الأكسدة : Oxidation

a- الالديهيد : aldehyde

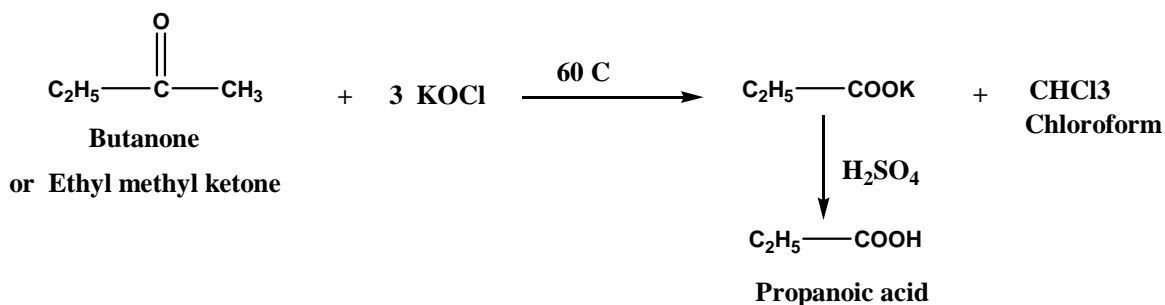
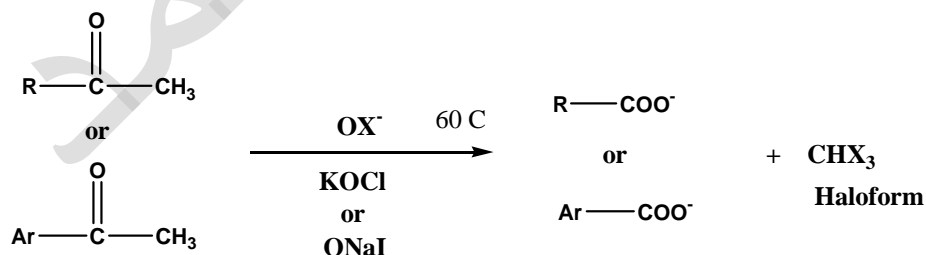


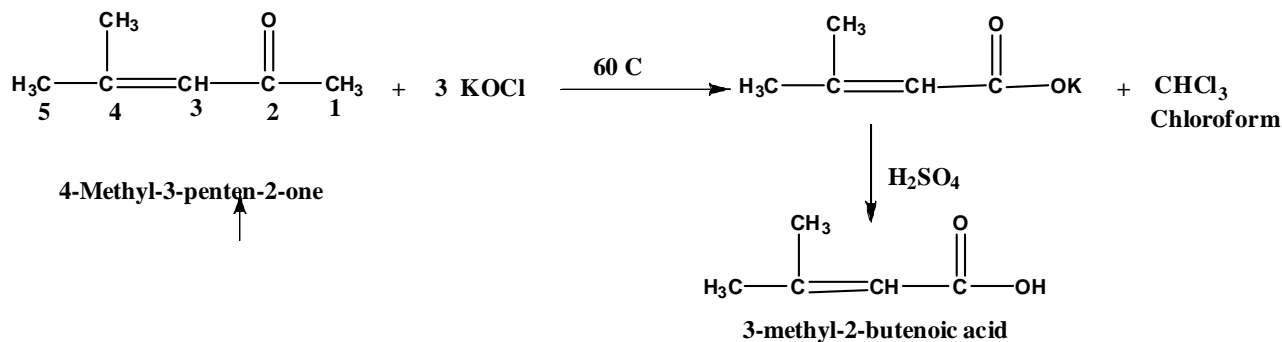
Tollen test



Haloform reaction

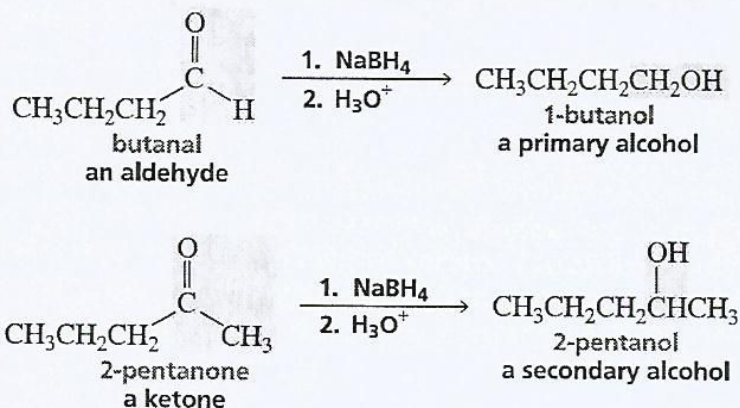
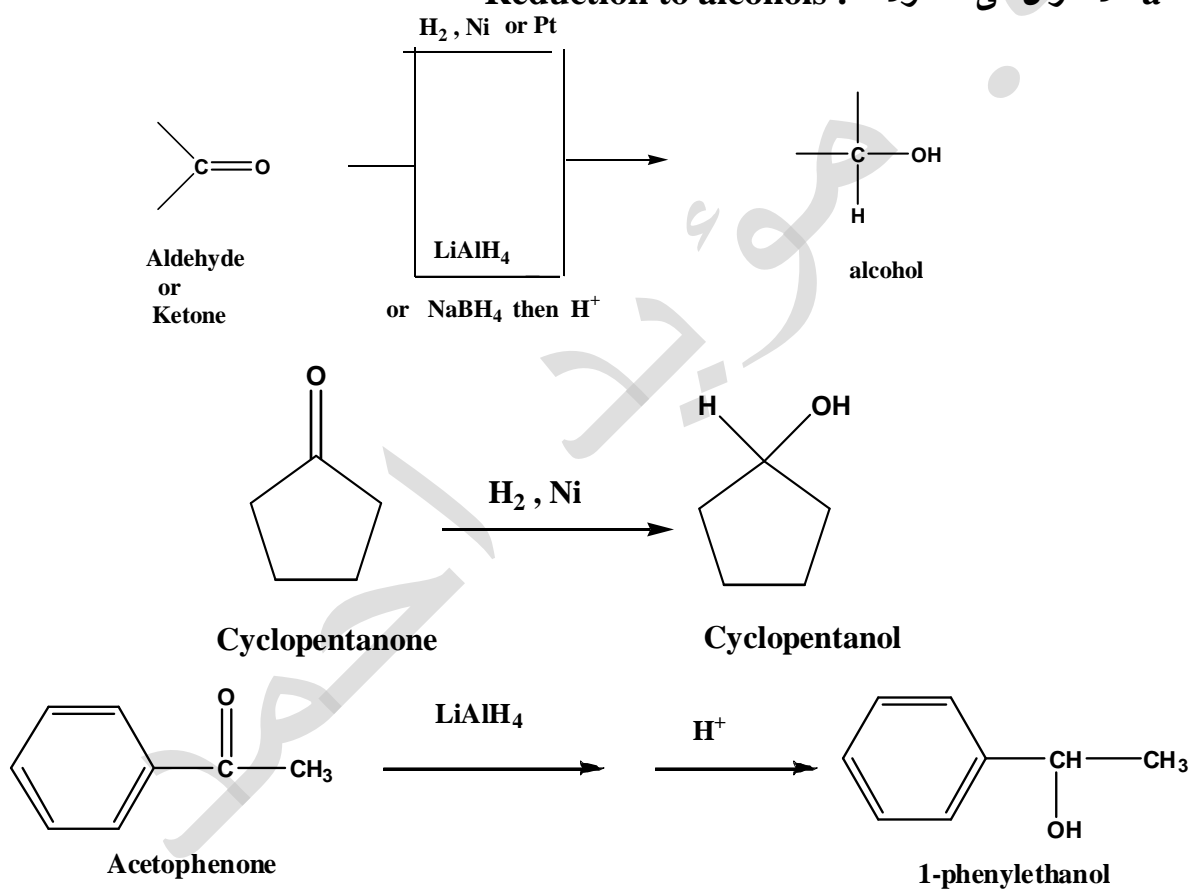
b- المثل كيتونات : Methyl Ketones





٢- الاختزال : Reduction

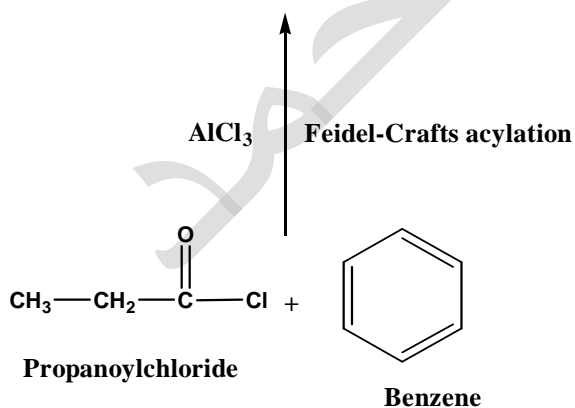
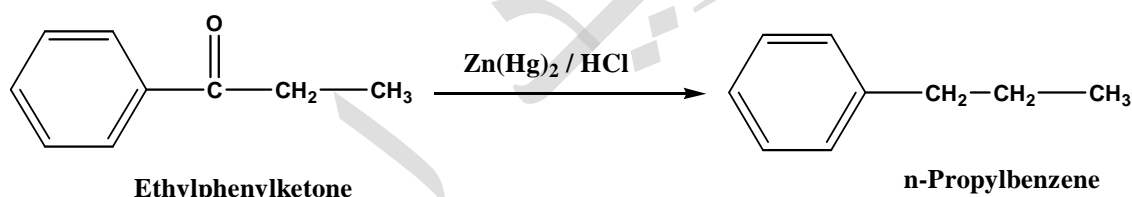
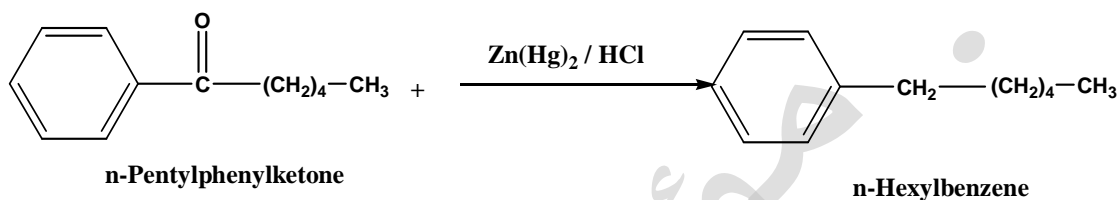
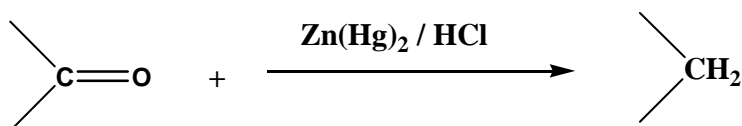
a- الاختزال الى الكحوليات : Reduction to alcohols



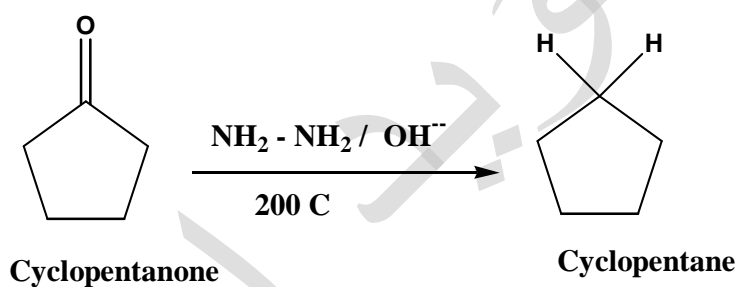
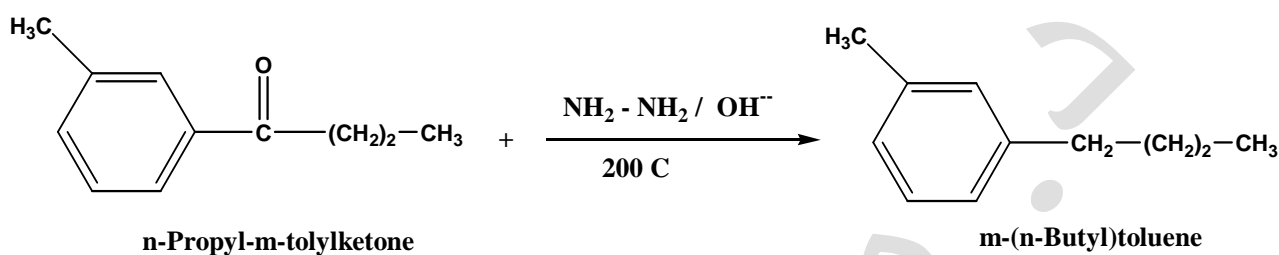
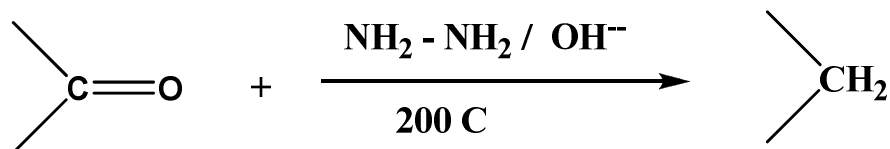
b- الاختزال إلى الهيدروكربونات : Reduction to hydrocarbons

١- اختزال كليمنسن : Clemmensen reduction

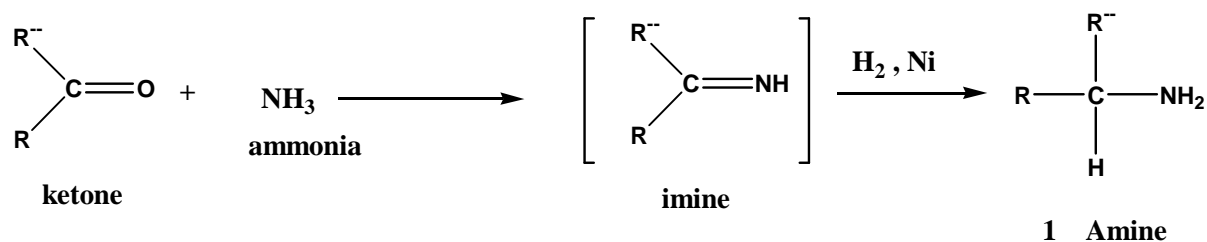
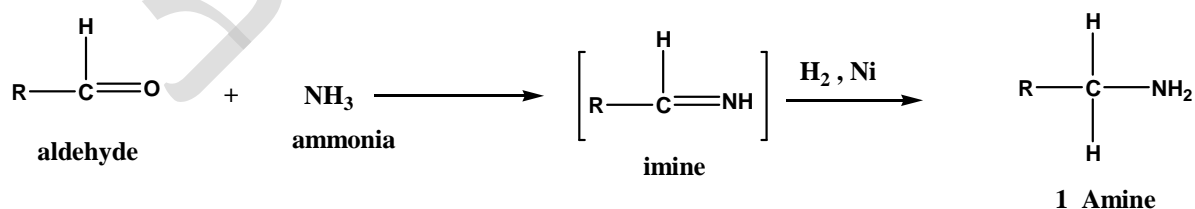
يتم الانزال في محيط حامضي باستخدام م الخارصين المملغم وحامض الهيدروكلوريك والذي يؤ دي إلى اختزال مجموعة الكاربونيل في الكيئونات إلى مجموعة مثلين .

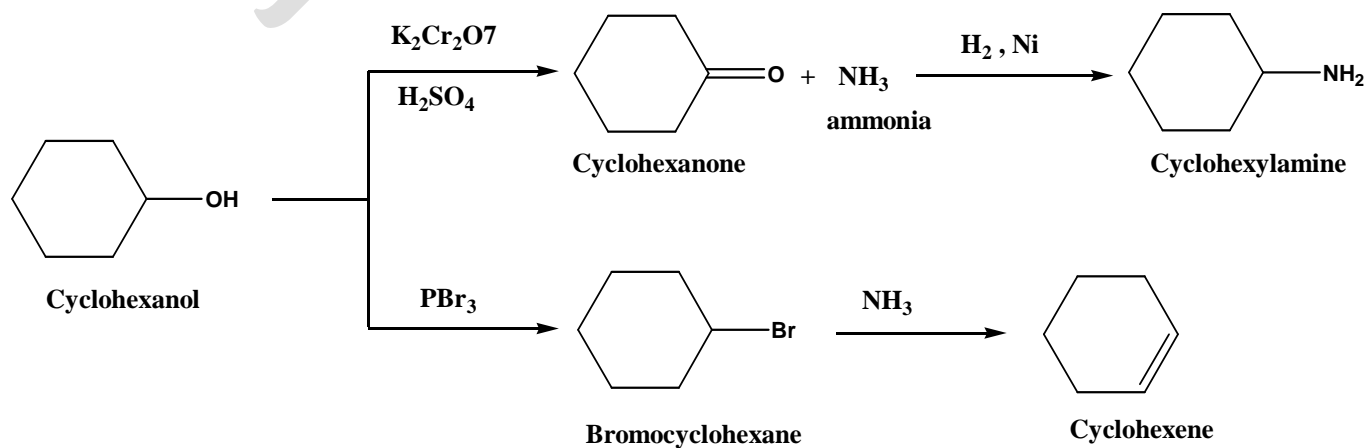
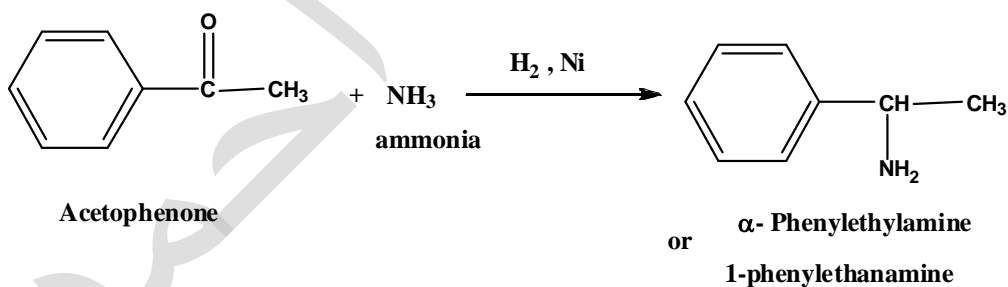
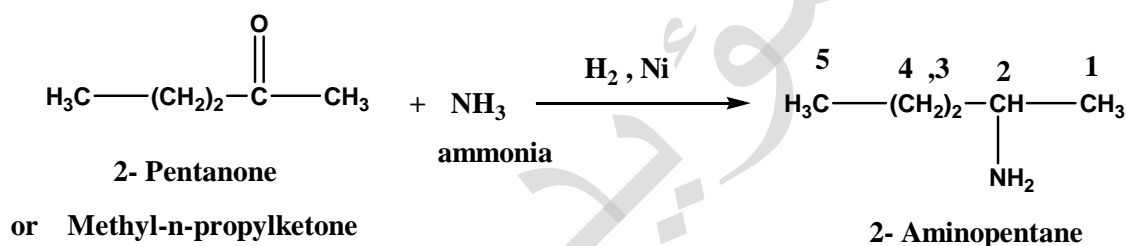
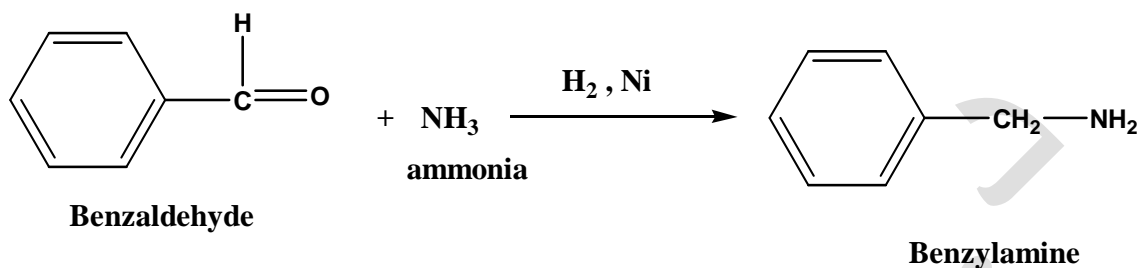
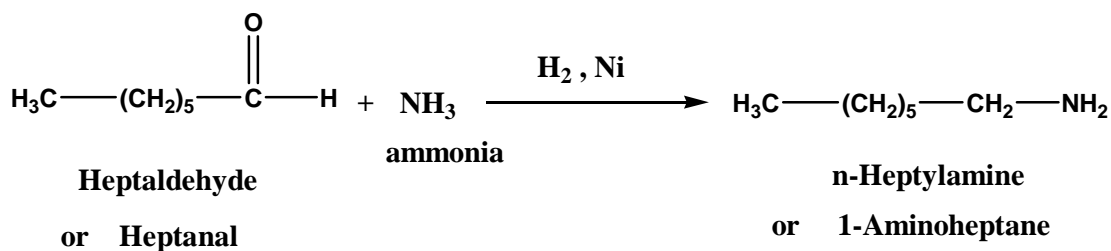


٢- اختزال وولف - كشنر : Wolff- Kishner



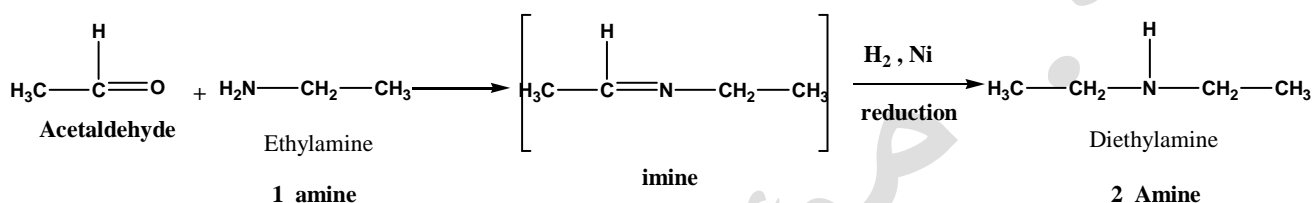
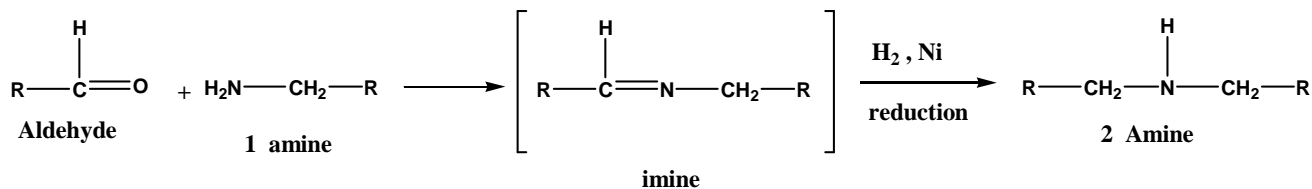
c- الأمانة الاختزالية : Reductive amination



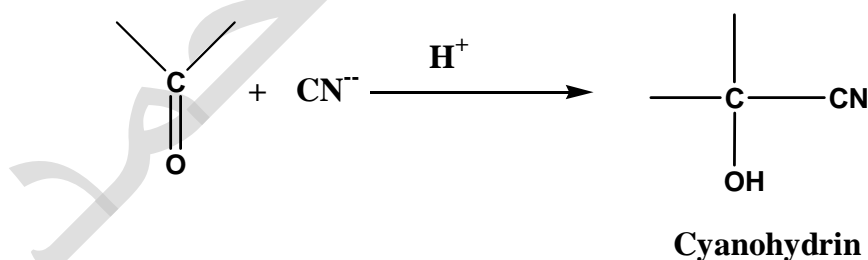


Preparation of secondary amine : تحضير الأمين الثانوي :

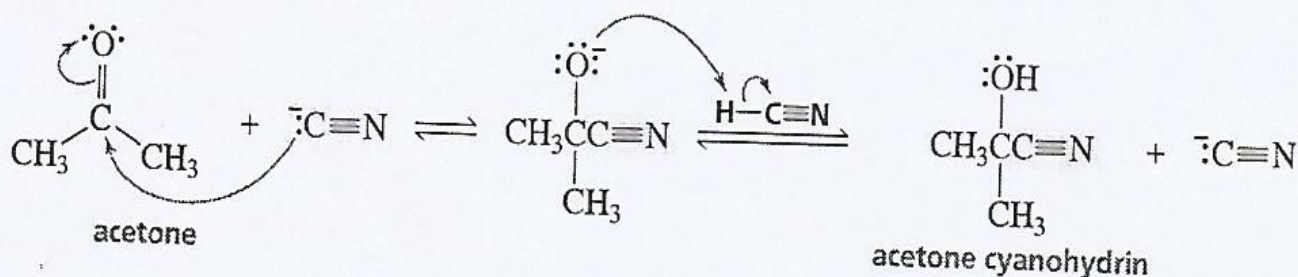
يتم ذلك عن طريق مفاعله أمين أولي مع مركب الكربونيل

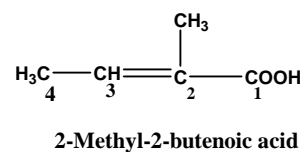
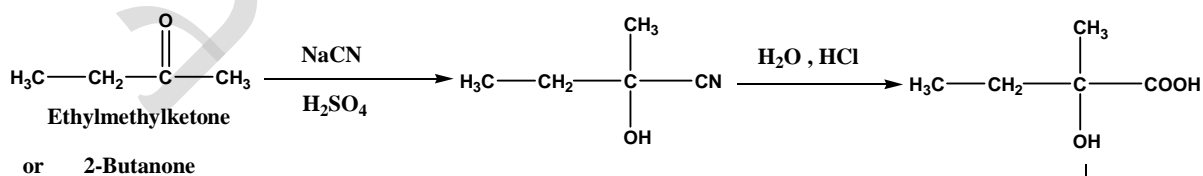
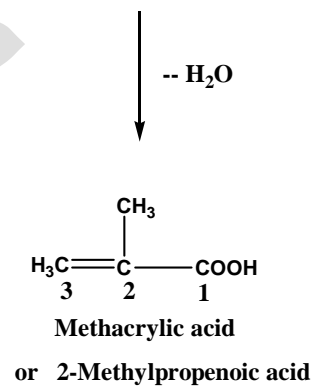
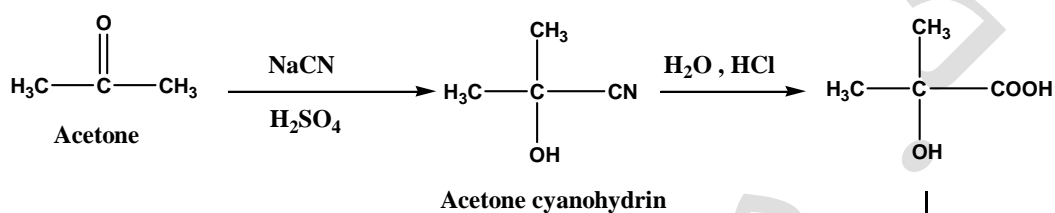
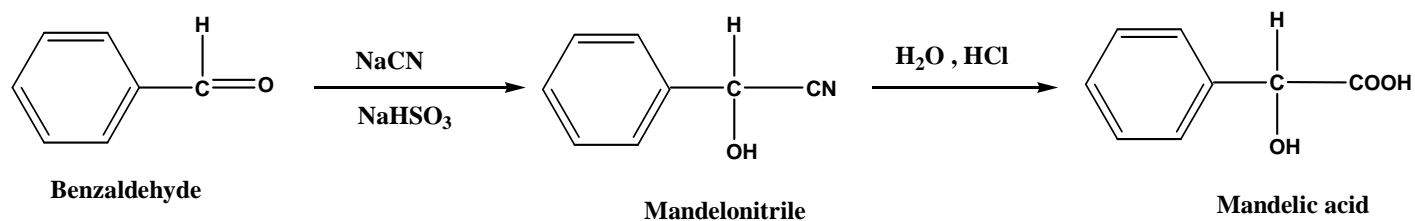


3- إضافة السيانييد. تكوين السيانوهايدين : Addition of cyanide .Cyanohydrin formation

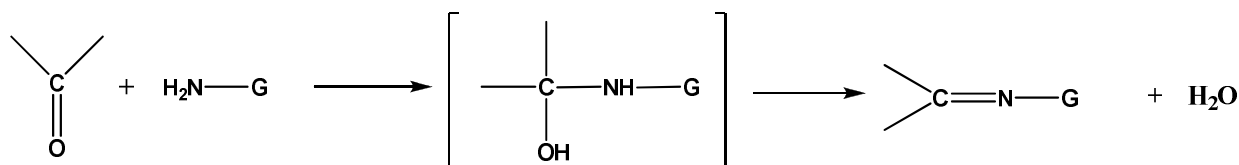


Reaction mechanism of the nucleophilic addition of hydrogen cyanide to acetone.

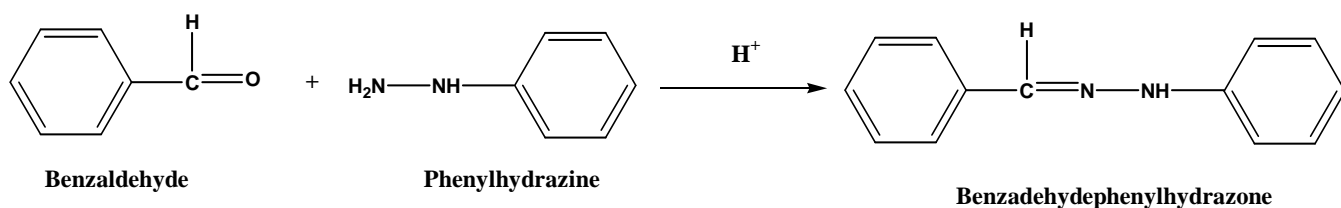
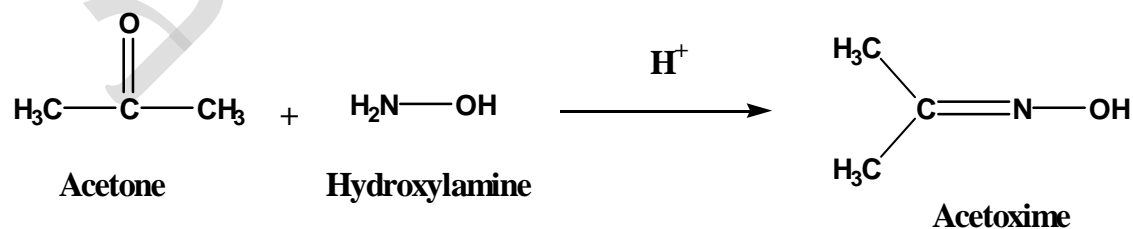
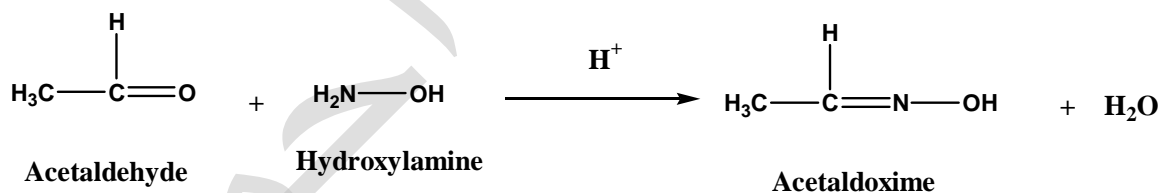


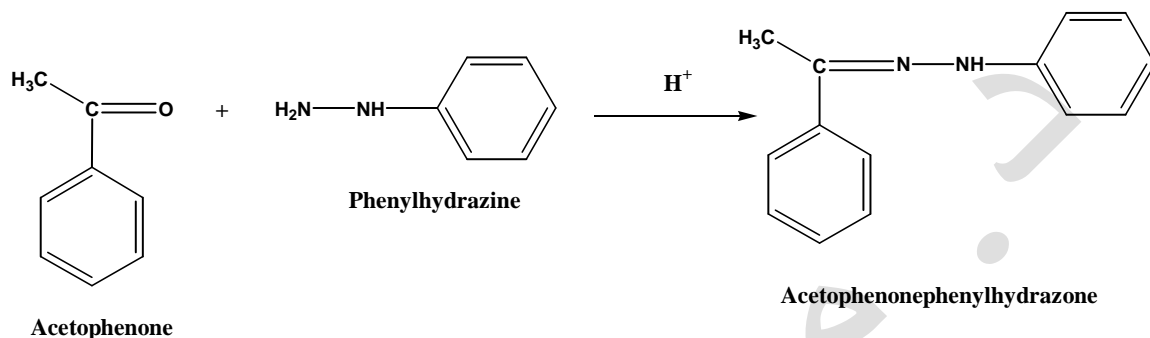
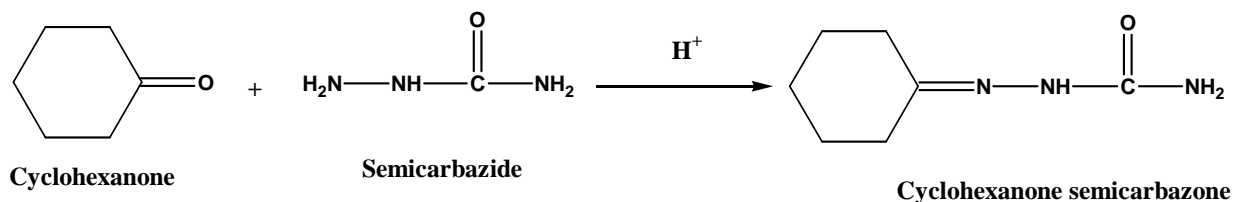


٤ - إضافة مشتقات الامونيا : Addition of derivatives of ammonia



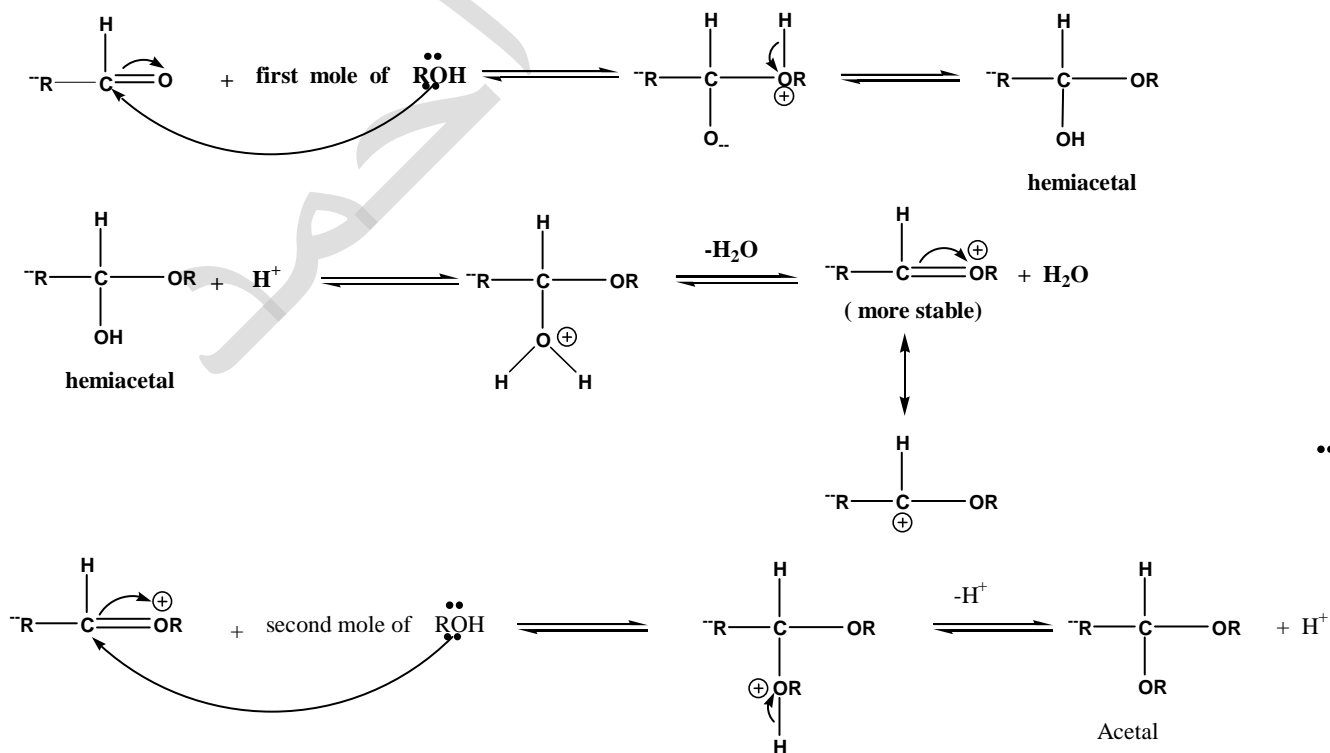
$\text{H}_2\text{N}-\text{G}$	name	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{G} \\ \diagdown \end{array}$	name
$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	Hydroxylamine	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	Oxime
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	Hydrazine	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Hydrazone
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Phenylhydrazine	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	Phenylhydrazone
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	Semicarbazide	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	Semicarbazone



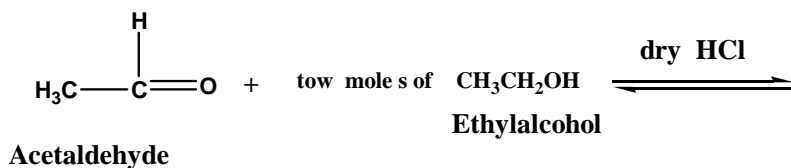


٥- إضافة الكحولات . تكوين الاستيتال : Acetal formation :

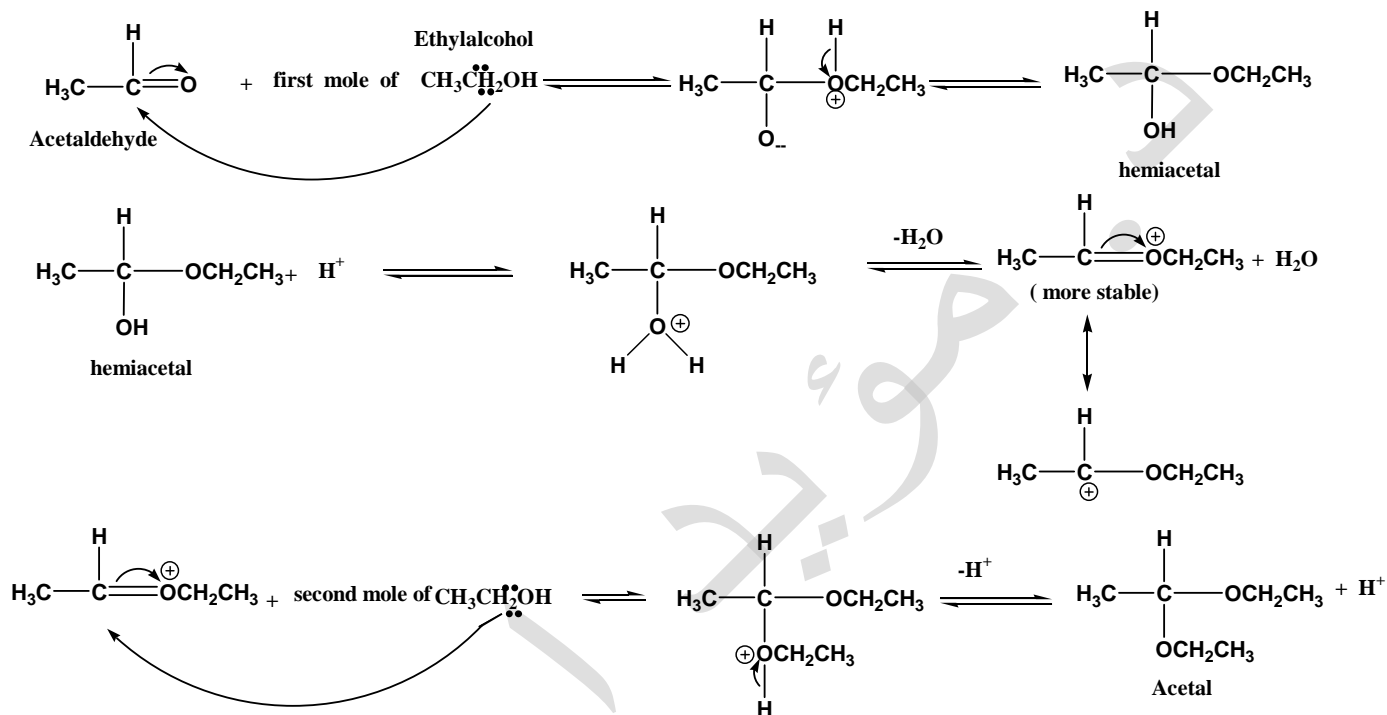
مولين من الكحول يضاف إلى مجموعة الكاربونيل للالديهيد بوجود د حامض لإمائي لينتج الاستيتال



أعط ميكانيكية التفاعل الآتي :

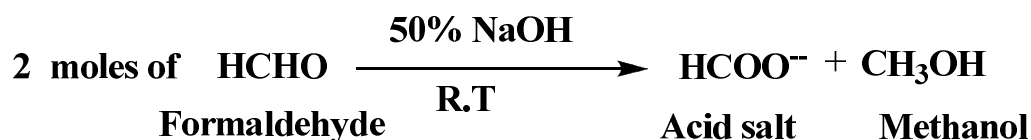


الحل:

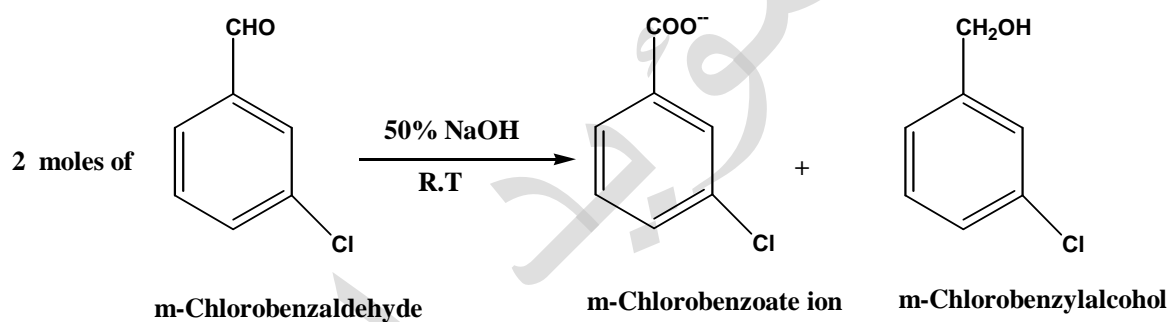
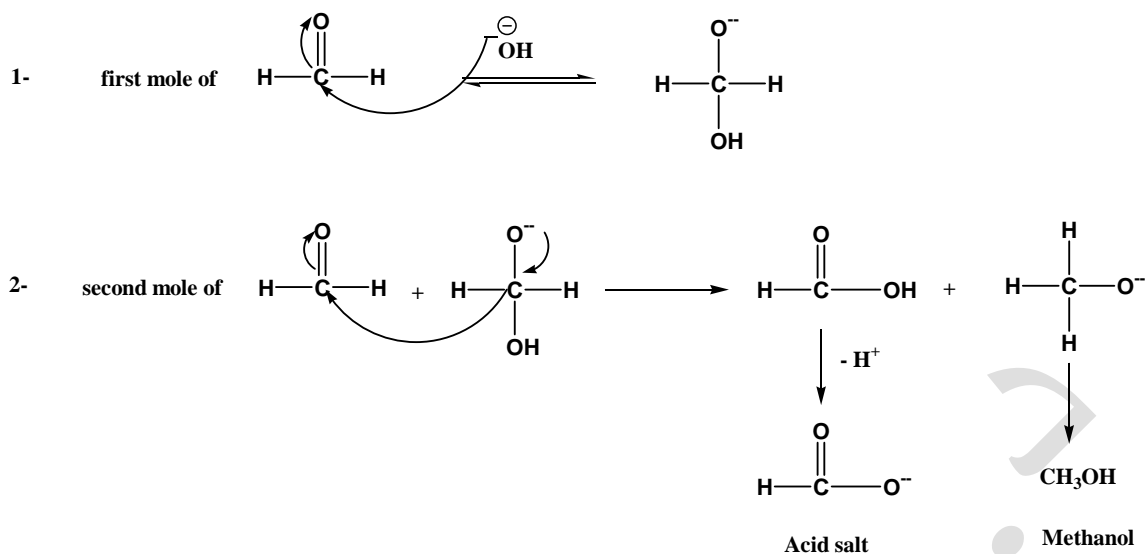


٦- تفاعل كانيزارو : Cannizzaro Reaction

إن هذا التفاعل يتم بوجود قاعدة قوية ويشمل انتقال هيدريد من جزيئه الديهايد لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا α - مثل R_3CHO , Ph-CHO (وبذلك لا يمكنها تكوين أينول enol) إلى جزيئه الديهايد أخرى أما من نفس النوع أو جزيئه الديهايد مختلفة (تفاعل كانيزارو مختلط Crossed- Cannizzaro reaction) فهو ديا إلى تكوين حامض وكحول.

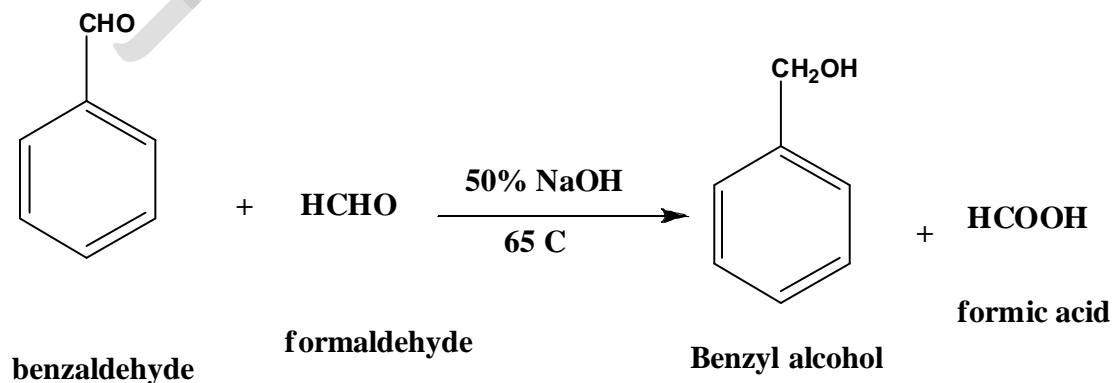


الميكانيكية :

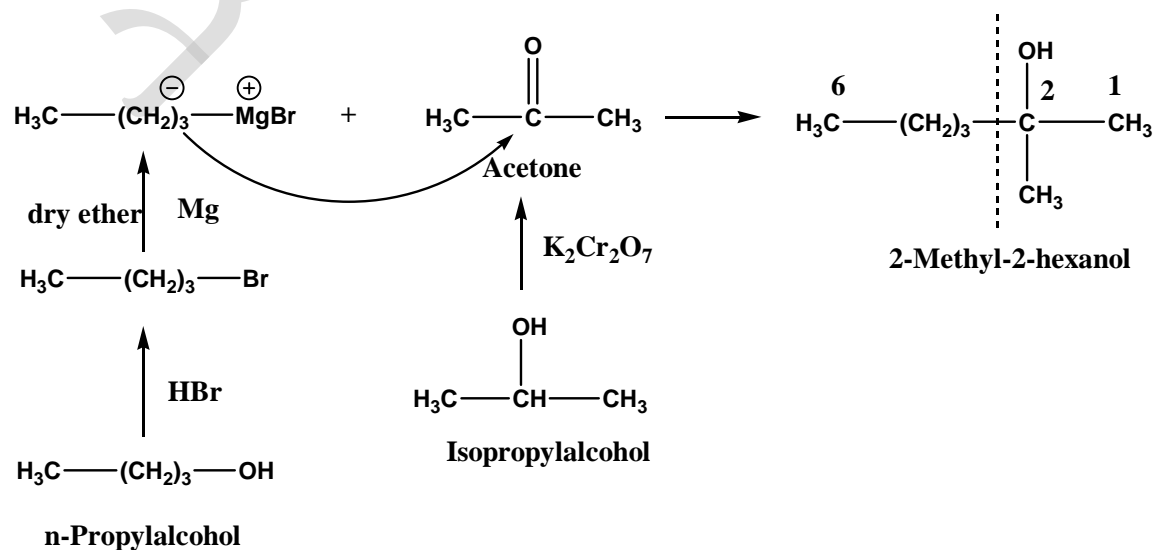
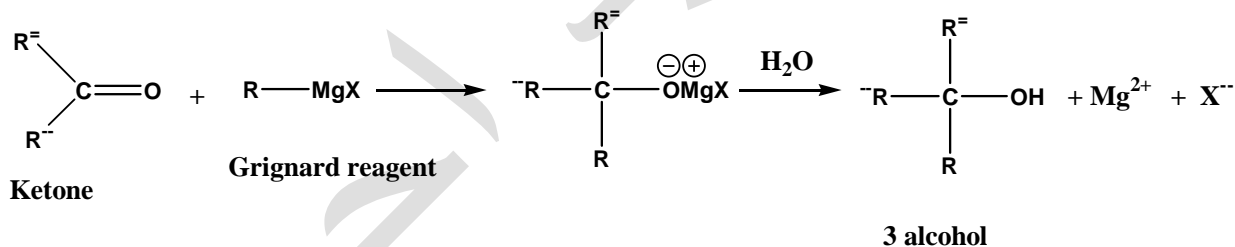
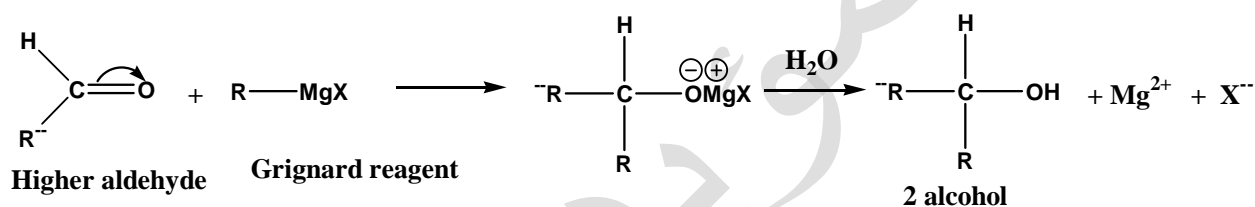
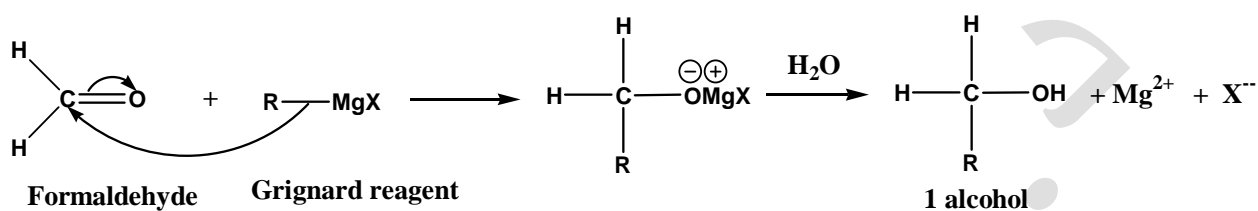
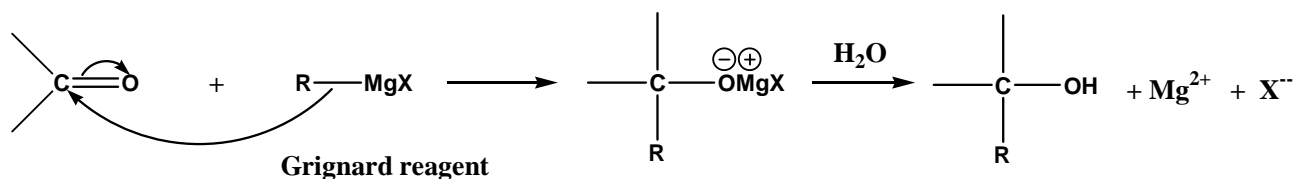


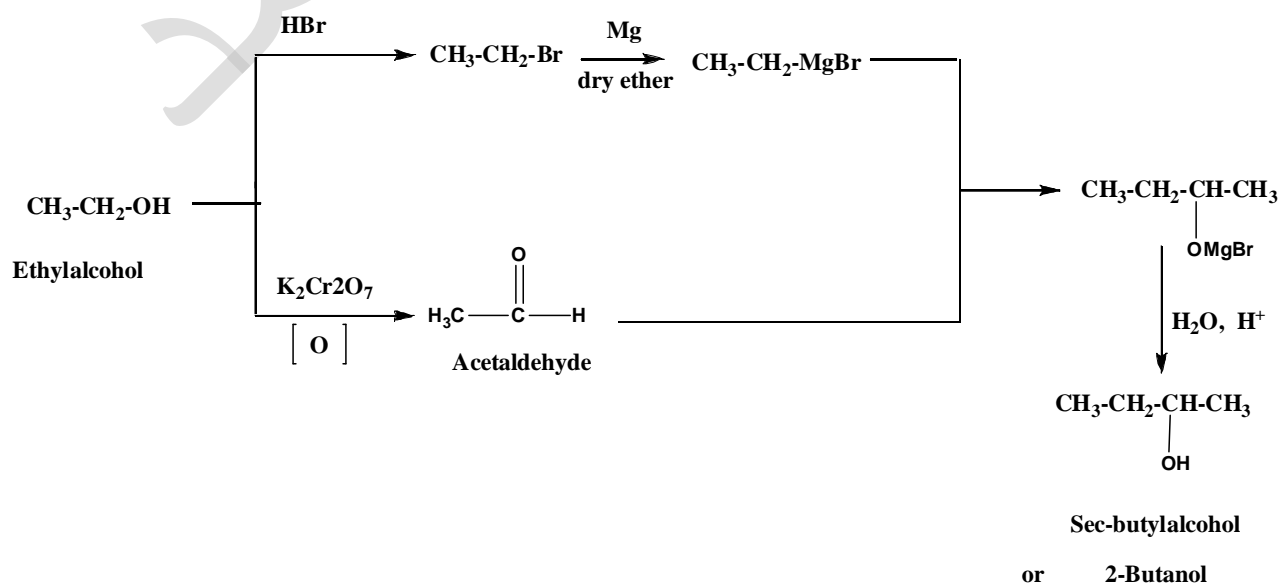
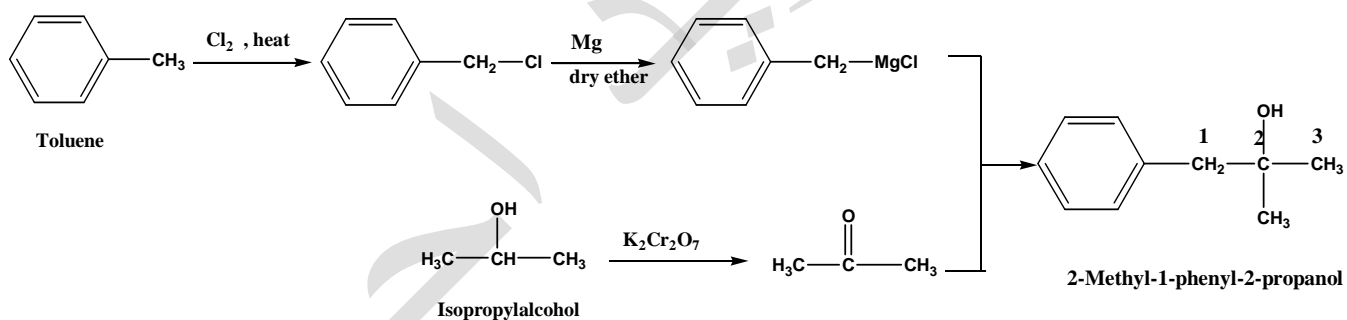
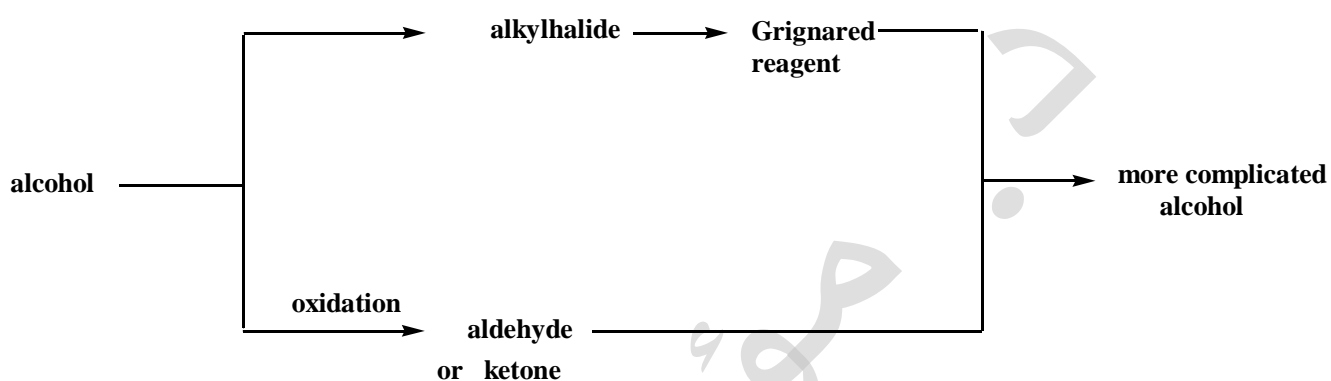
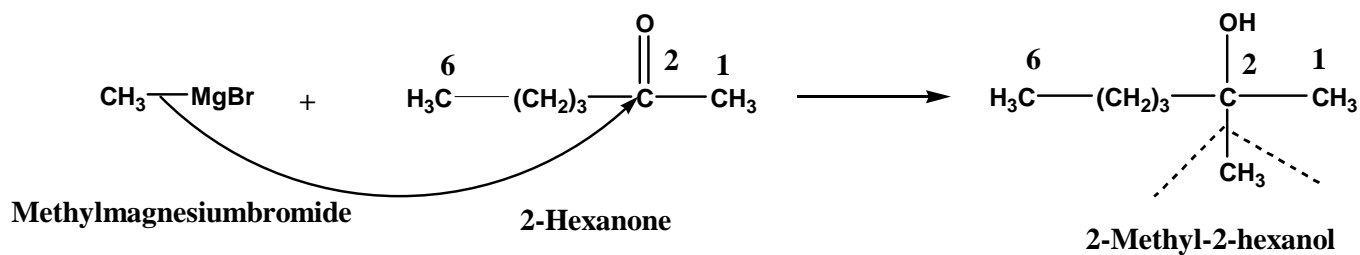
تفاعل كانيزارو المتقاطع :

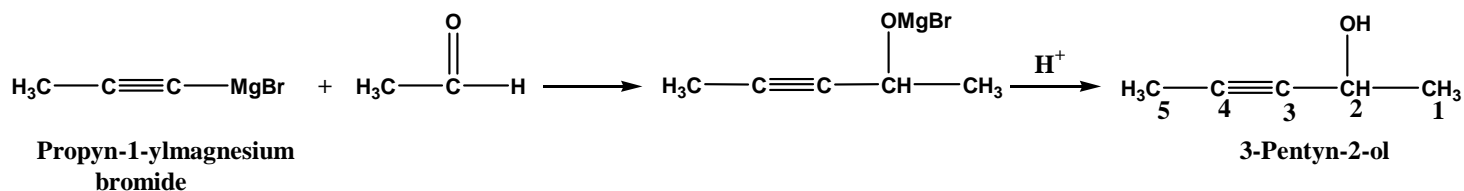
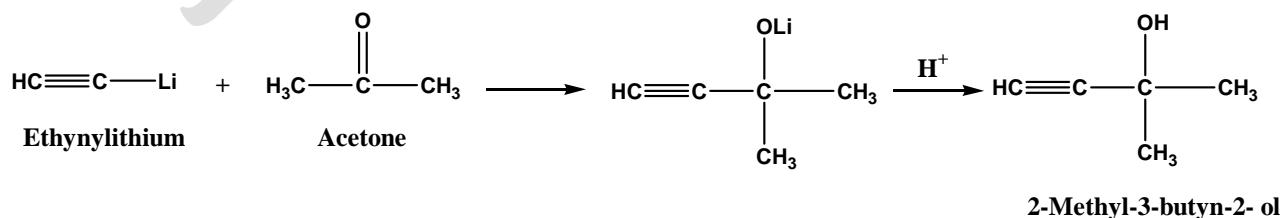
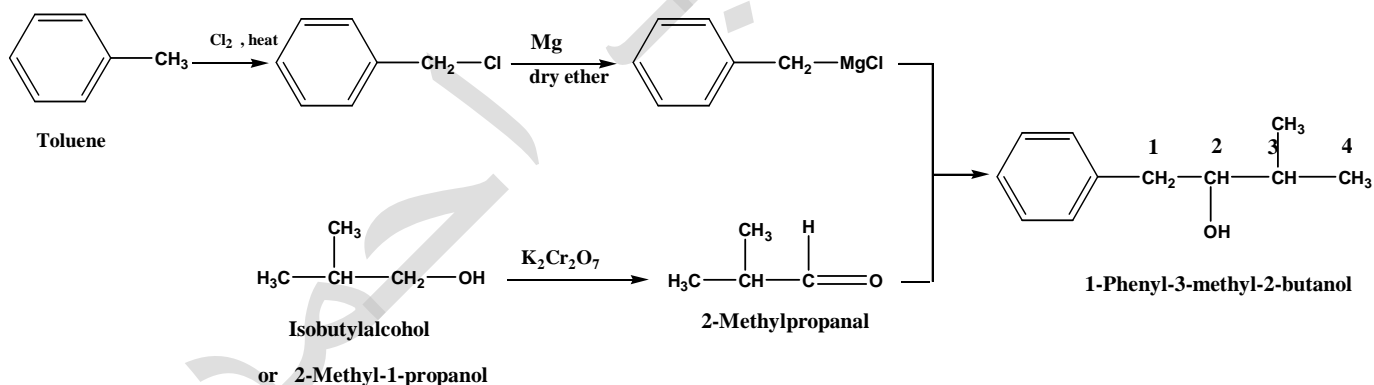
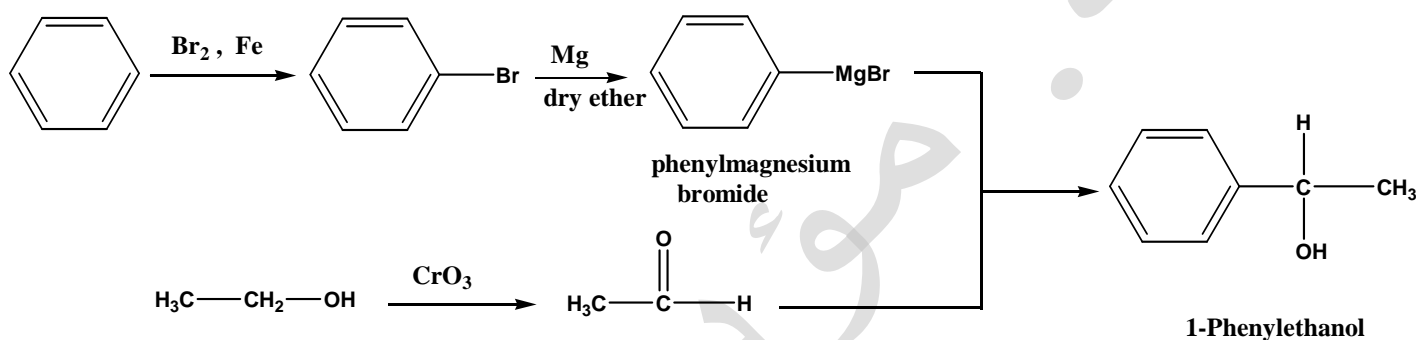
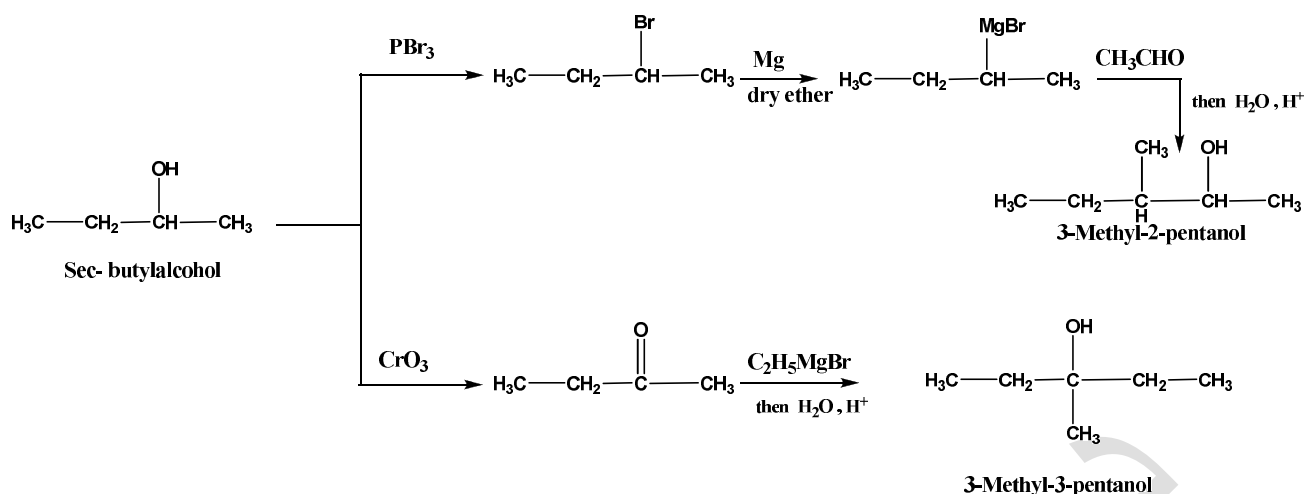
وقد يتم التفاعل بين ألديهيد أروماتي وآخر أليفاتي .



٧- اضافة كواشف كرينيارد : Addition of Grignard reagents

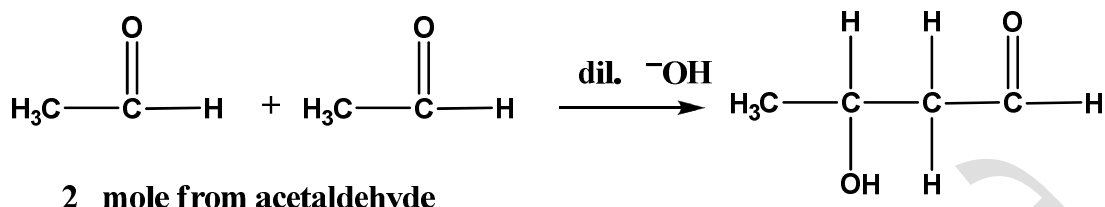






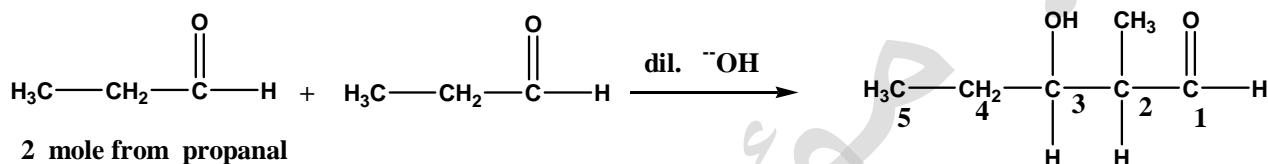
Aldol condensation : تكاثف الاللول

تعاني الالديهيدات والكيئونات الحاوية على ألفا – هيدروجين من تكاثف ذاتي بتأثير قاعدة أو حامض مخففين إلا أنه تستخدم م في اغلب الحالات قواعد مخففة لتعطي بيتا- هيدروكسي الديهايد أو بيتا- هيدروكسي كيتون. ويدعى هذا النوع من التكاثف بتكاثف الاللول. وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا النوع من التكاثفات .



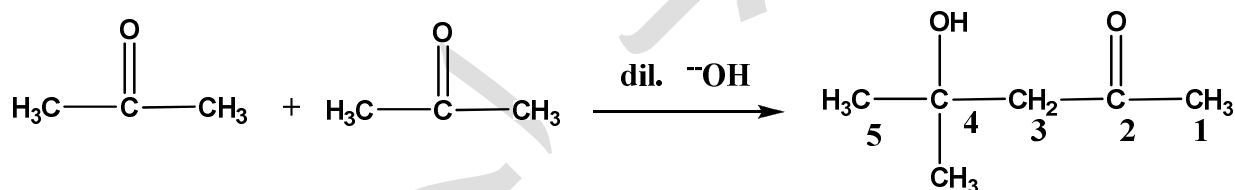
2 mole from acetaldehyde

3-Hydroxybutanal



2 mole from propanal

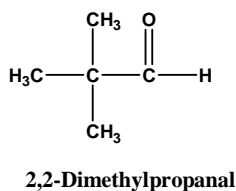
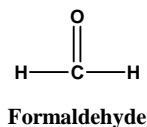
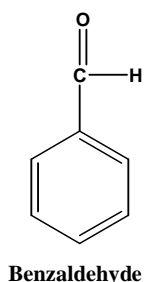
3-Hydroxy-2-methylpentanal



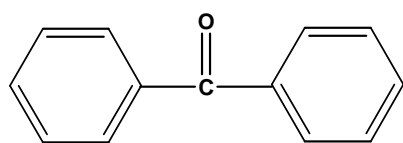
2 mole from acetone

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone

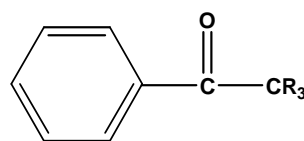
ملاحظة: الالديهيدات والكيئونات التي يرغب بتكاثفها من خلال تكاثف الاللول يجب أن تحتوي على ألفا- هيدروجين شرطاً لحدوث التكاثف وفيما يلي بعض المركبات الكربونيلية التي لا يمكنها التكاثف ذاتياً تحت شروط تكاثف الاللول لعدم احتوائها على ذرة ألفا – هيدروجين .



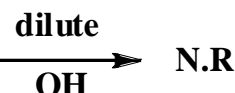
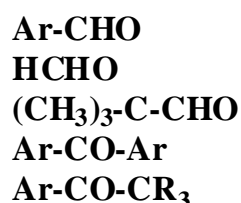
الديهيدات



Benzophenone



كيونات

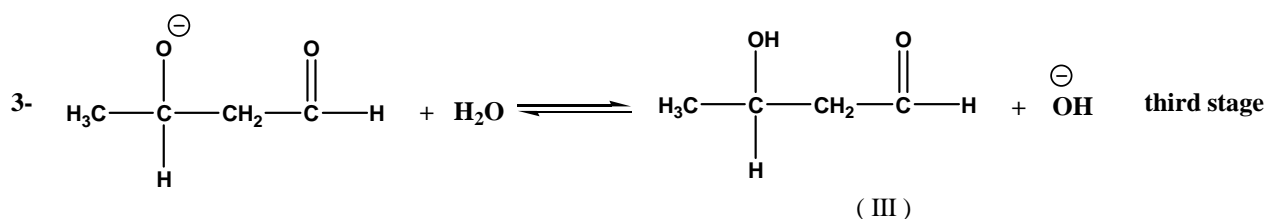
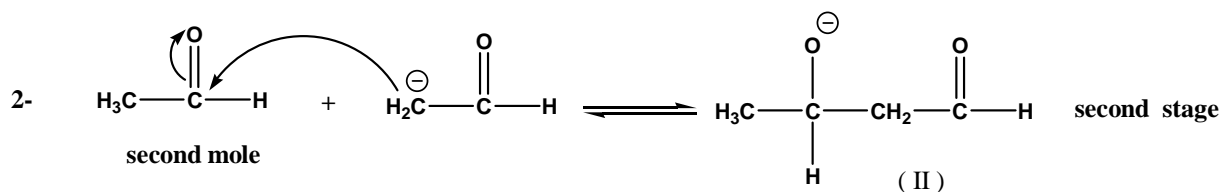
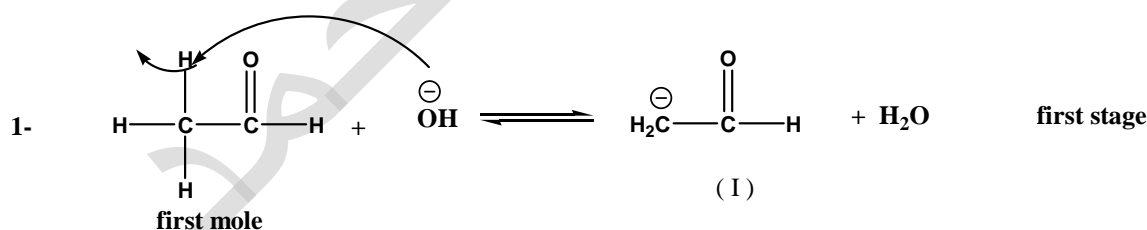


NO α -hydrogen atoms

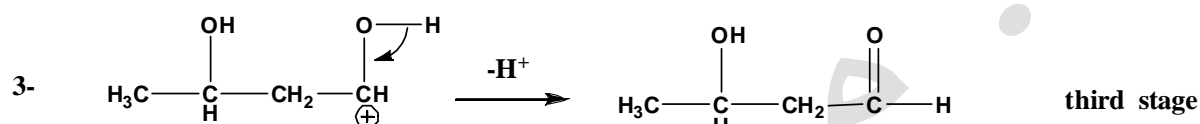
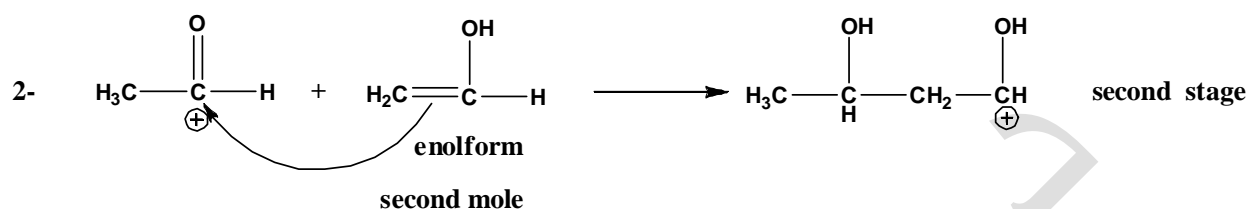
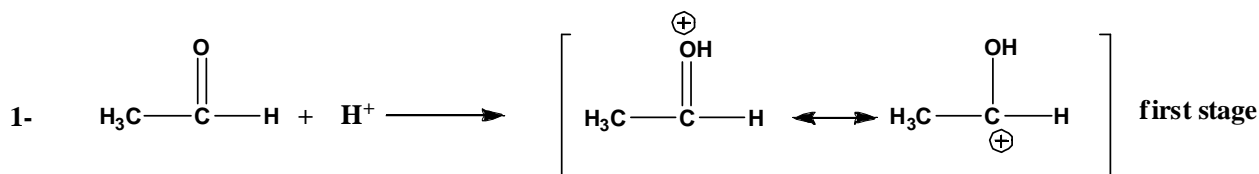
ميكانيكية التفاعل :

تتضمن الخطوة الأولى سحب البروتون المتصل بذرة كاربون -ألفا وذلك بتأثير القاعدة لتوليد الانيون الكاربوني (I) (الذي يعمل كعامل نيوكليوفيلي). والذي يهاجم ذرة كاربون مجموعة الكربونيل (لجزئته أخرى غير متأثرة بالقاعدة) ليعطي الانيون II لاحظ الشحنة السالبة محمولة الآن على ذرة أوكسجين الالدول وهذا يعني أن II هو الكوكسيد. في الخطوة الأخيرة يعمل ايون الالكوكسيد II على سحب بروتون من جزيئه الماء المتكونة في الخطوة الأولى ليعطي الناتج النهائي بيتا - هيدروكسي الديهايد

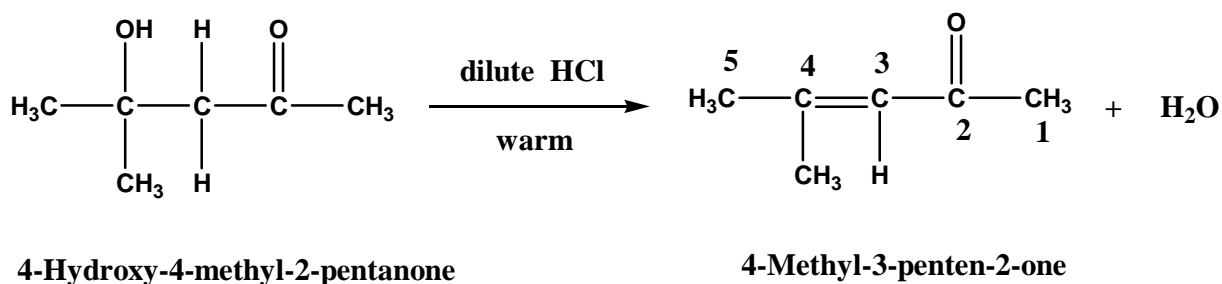
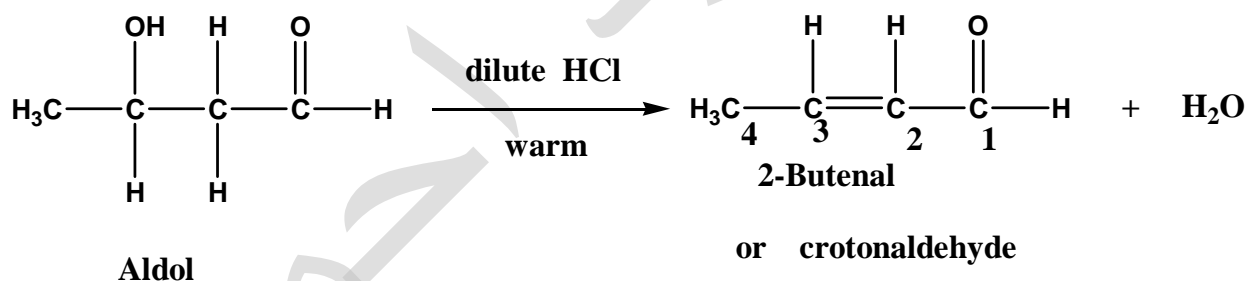
١- في وسط قاعدي :

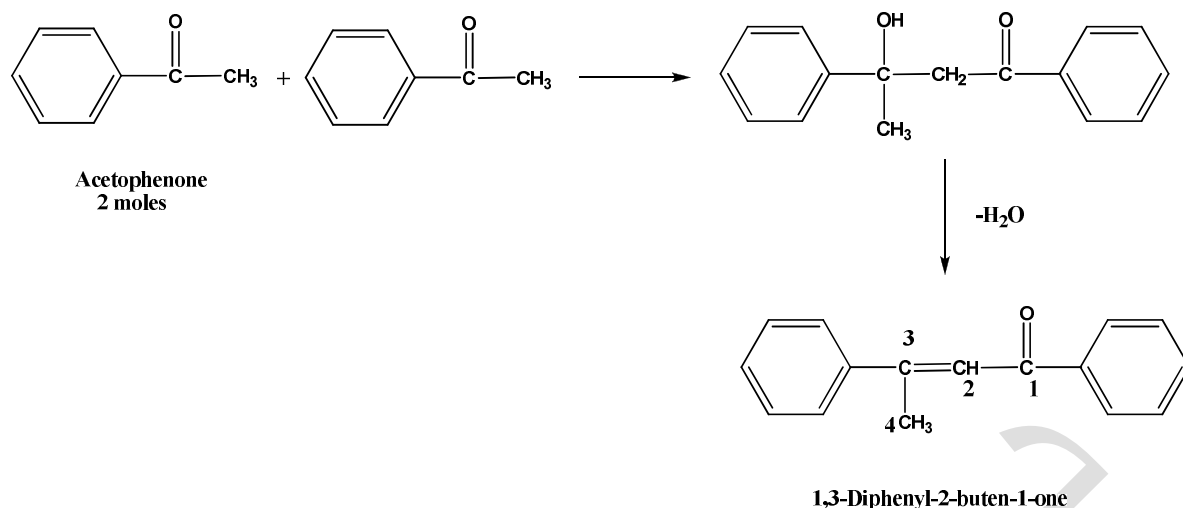


٢- فى وسط حامضى :



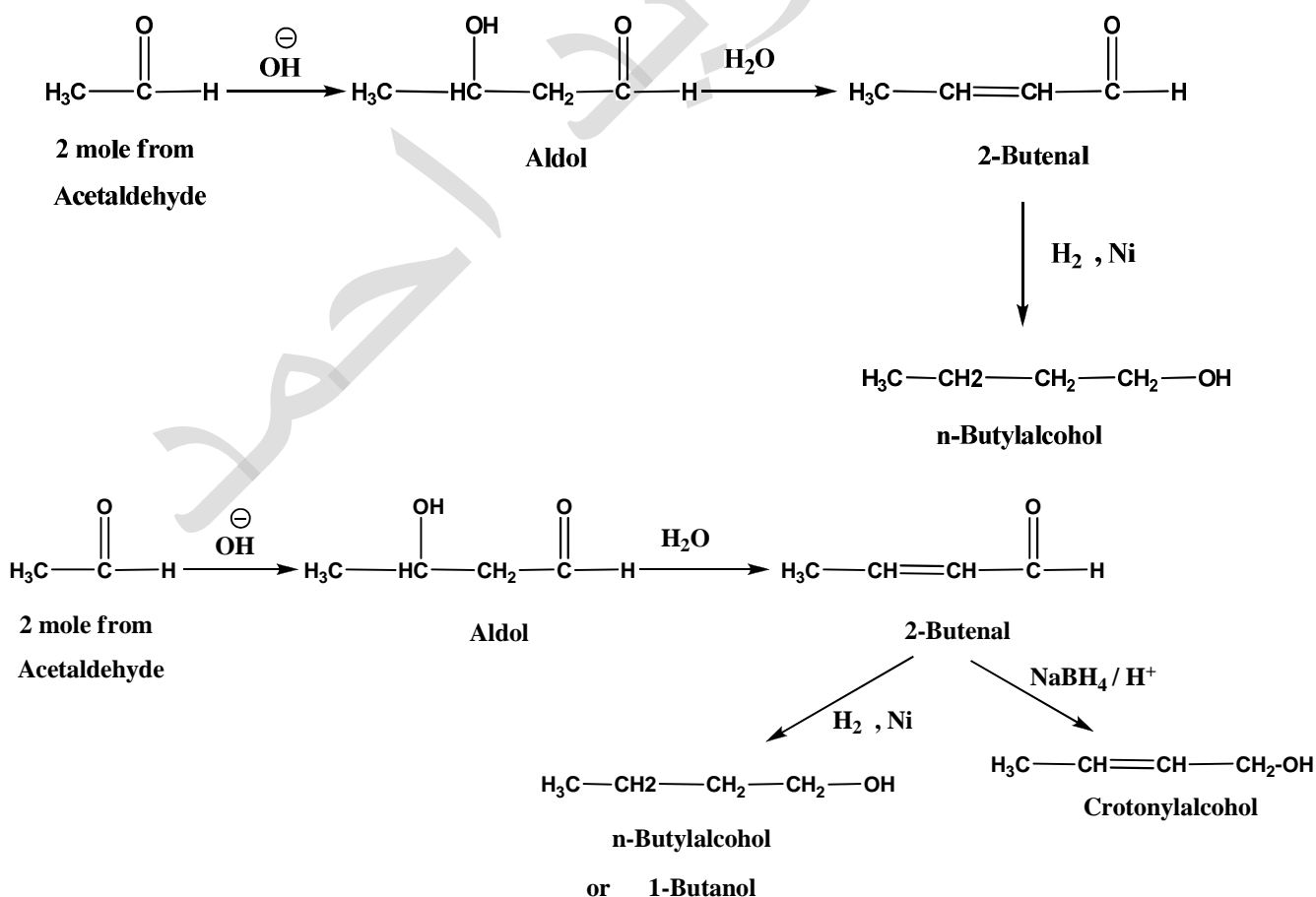
انتزاع الماء من نواتج الادلول : Dehydration of aldol products





فائدة تكاثف الالول في الاصطناع العضوي : Use of aldol condensation in organic synthesis

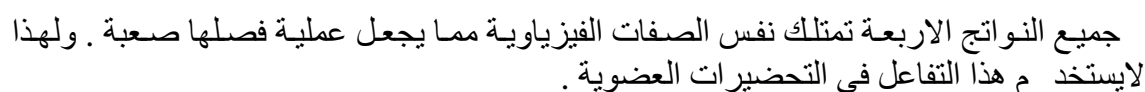
من الممكن استغلال نواتج الالول وتحويلها إلى العديد من المركبات العضوية وذلك باستخدا م العديد من التفاعلات العامة والتي يمكن أن تعانيتها مثل هذه المركبات .





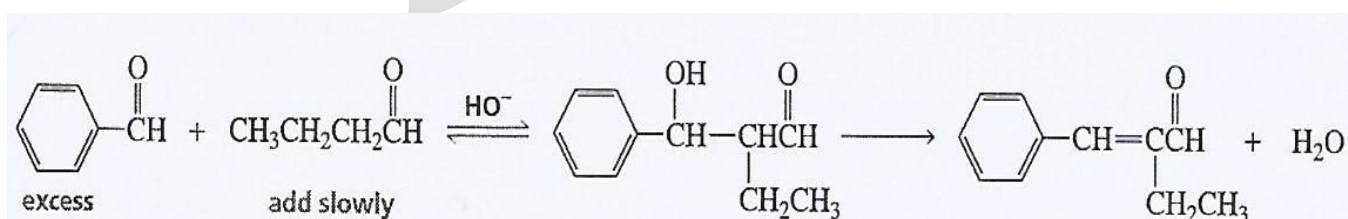
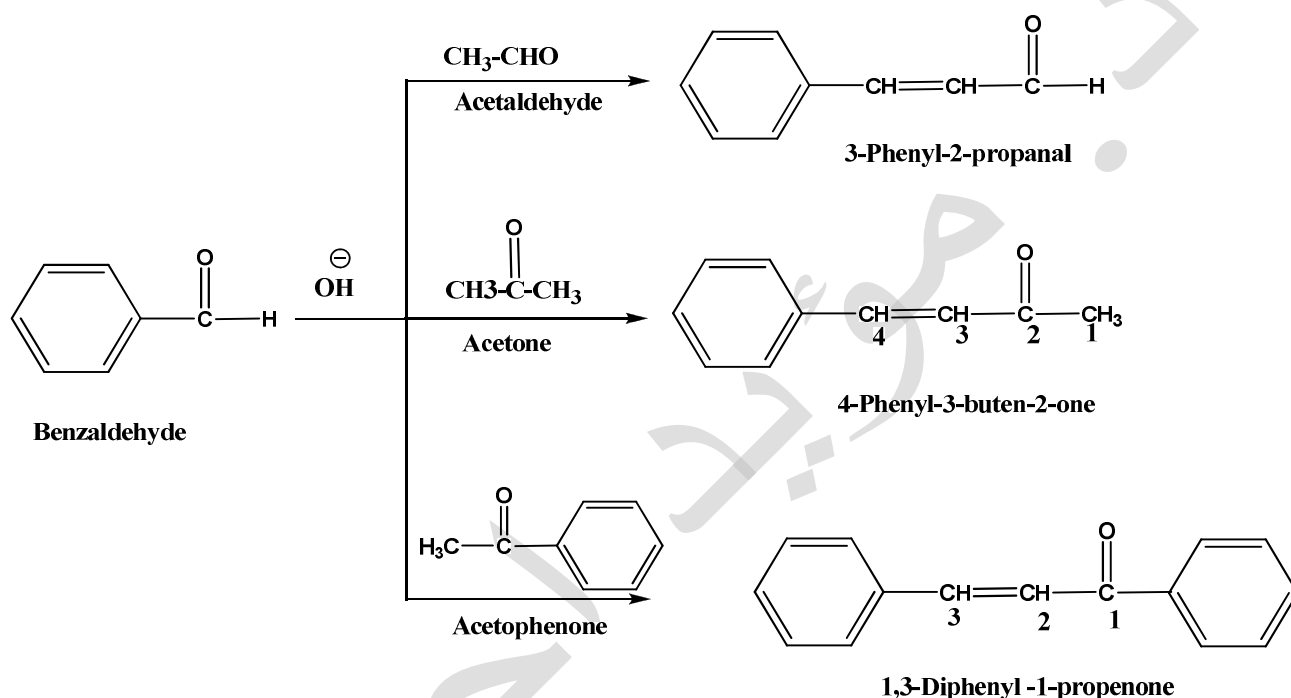
في المثال الاتي كلا مركبا الكاربونيل A,B يستطيعان فقدان بروتون من الفا كاربون ويكونان مركب الانيون الكاربوني A^- , B^-

A^- يستطيع ان يتفاعل مع A و B كذلك B^- يستطيع ان يتفاعل مع A و B



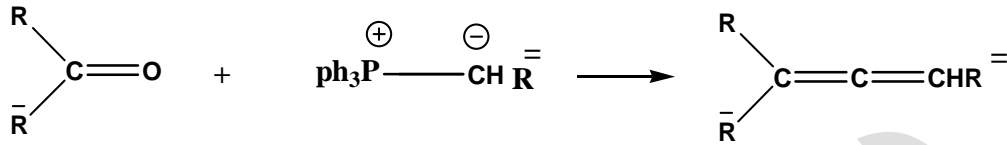
يدعى التكاثف بين مركبين من مركبات الكربونيل المختلفين وبوجود قاعدة مخففة بتكاثف الدول متقاطعو أن هذا التفاعل يؤ دي عمليا إلى خليط من النواتج والتي يعتمد عد دها على نوع المركبين المتفاعلين . إلا أنه وجد وتحت ظروف معينة بأنه يمكن الحصول على منتج عال من ناتج واحد . من هذه الظروف

- ١- إذا كان احد مركبي الكربونيل لا يحتوي على ذرة ألفا - هيدروجين فأنه سوف لا يستطيع تكوين مركب الانيون الكربوني وبهذا لا يحدث تكاثف بين جزيئين من هذا المركب وكمثال على ذلك الالديهيدات الاروماتية او الفورمالديهيد .
- ٢- إذا تم إضافة مركب الكربونيل الحاوي على ألفا - هيدروجين بصورة بطيئة الى كمية كبيرة من المركب الثاني الغير حاوي على الفا هيدروجين.



تفاعل فتنك : The Wittig reaction

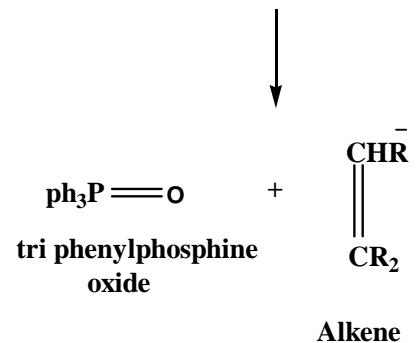
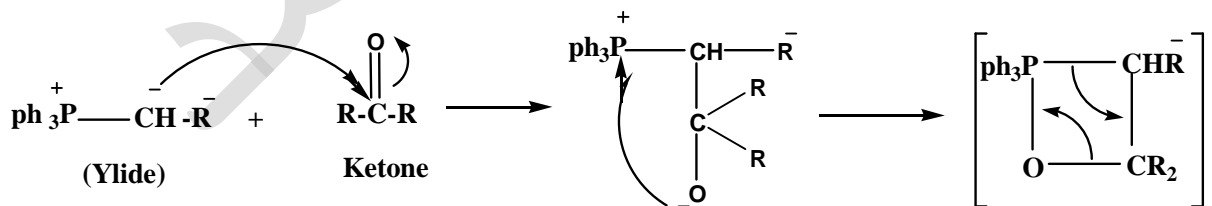
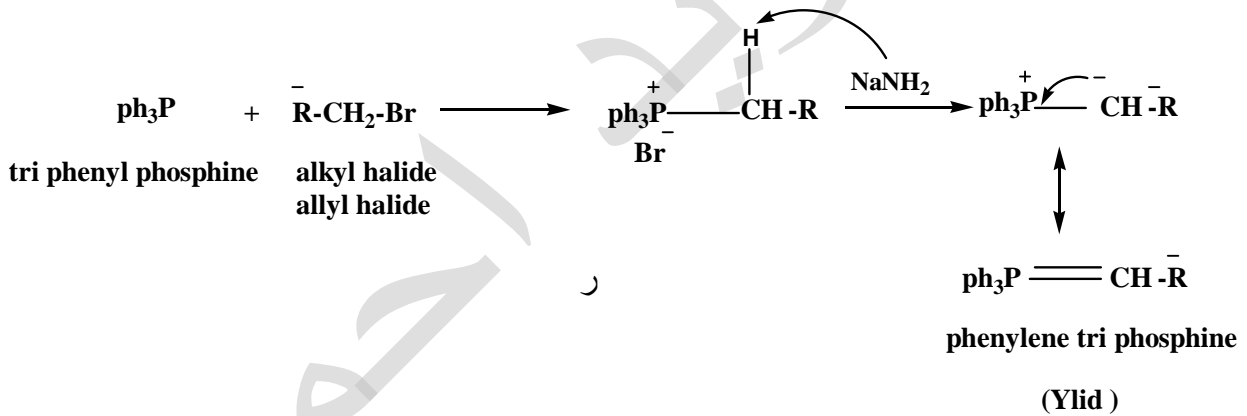
تتفاعل مركبات الكربونيل مع ايليدات الفوسفور وتتكون الالكينات وهذا التفاعل الذي يعرف بتفاعل فتنك يبدأ بالاضافة على كربون الكربونيل ثم يحذف من الوسيط الناتج مركب فوسفوري ثابت فيزول بذلك الاوكسجين ويعاد انشاء الرابطة المزدوجة لكن احد طرفيها الان هو الجزء الكربوني من الاليد .

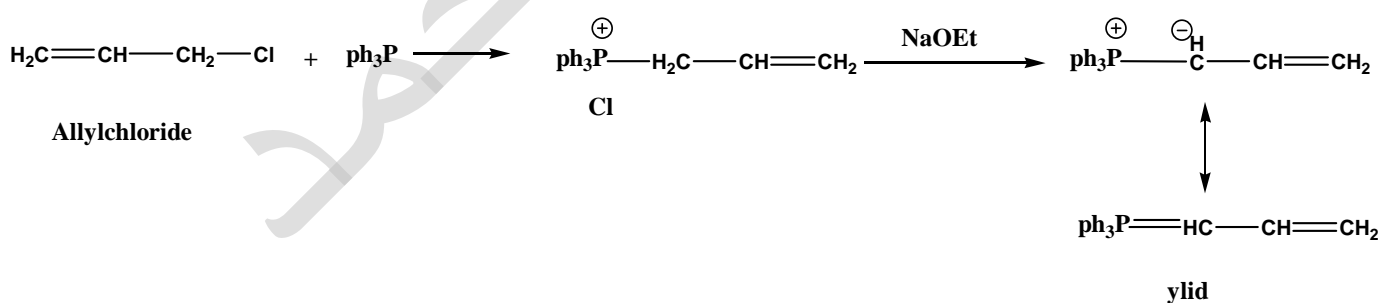
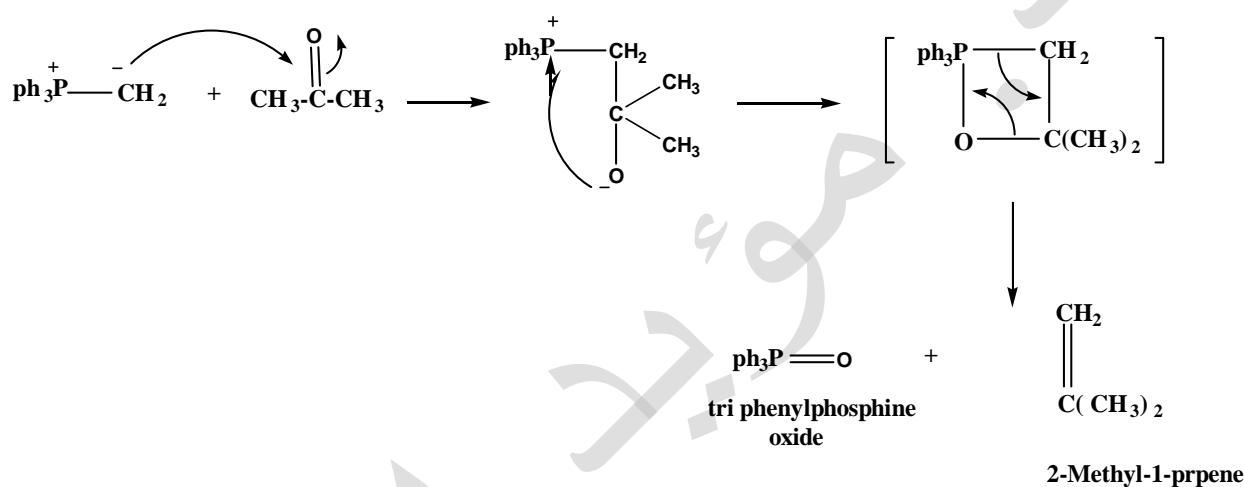
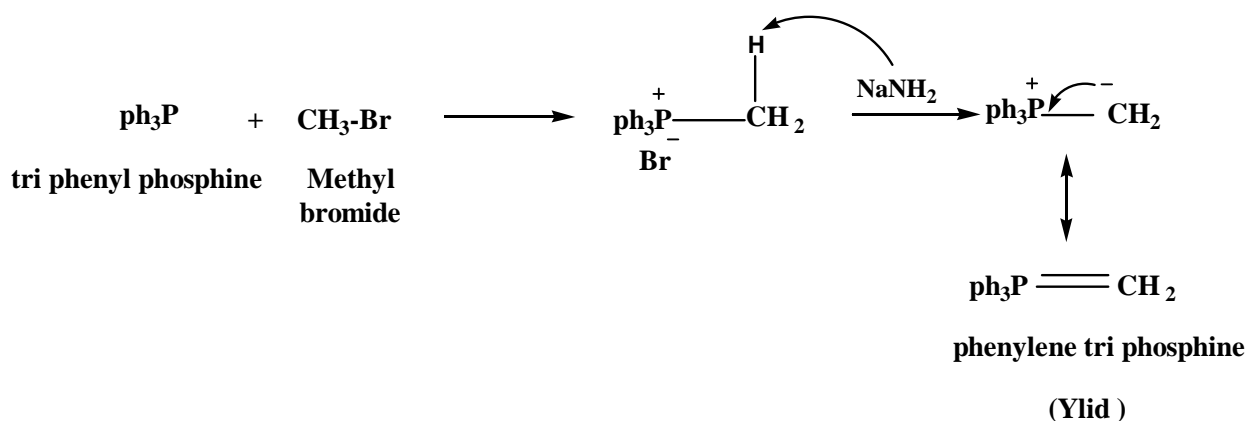


يعطي تفاعل هاليد الالكيل أو الاليل مع الفوسفين الثلاثي بوجود قاعدة فوسفين الكايلدين الثلاثي أو ايليد (Ylid) يمكن أن تتفاعل اليليدات مع الكيئونات الاليفاتية والاروماتية لتعطي مركبا اوليفينيا . وقد استعملت أنواع مختلفة من القواعد .

الميكانيكية :

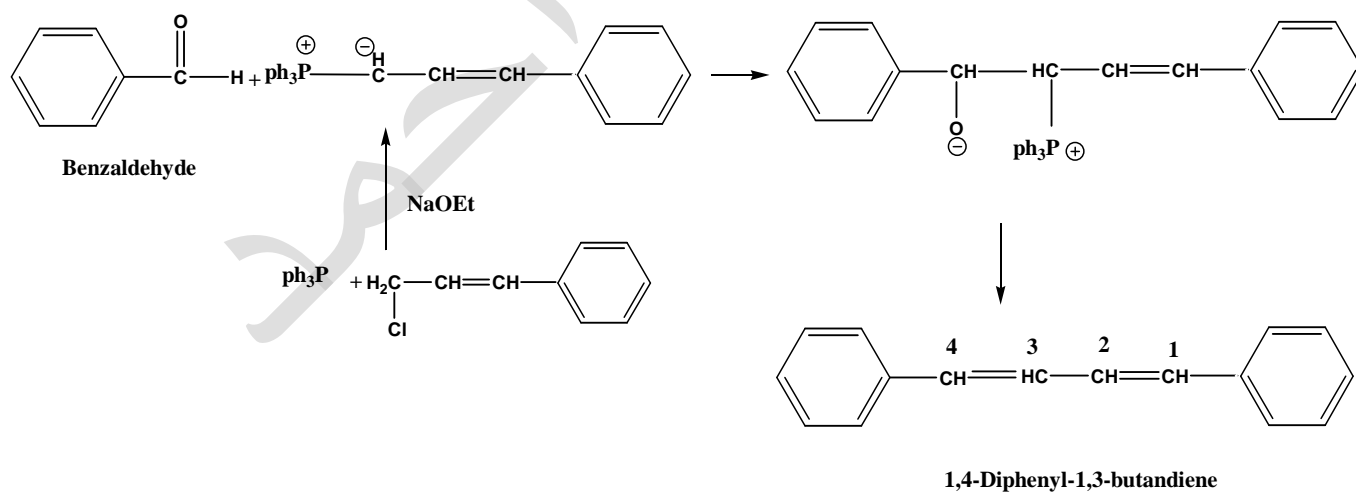
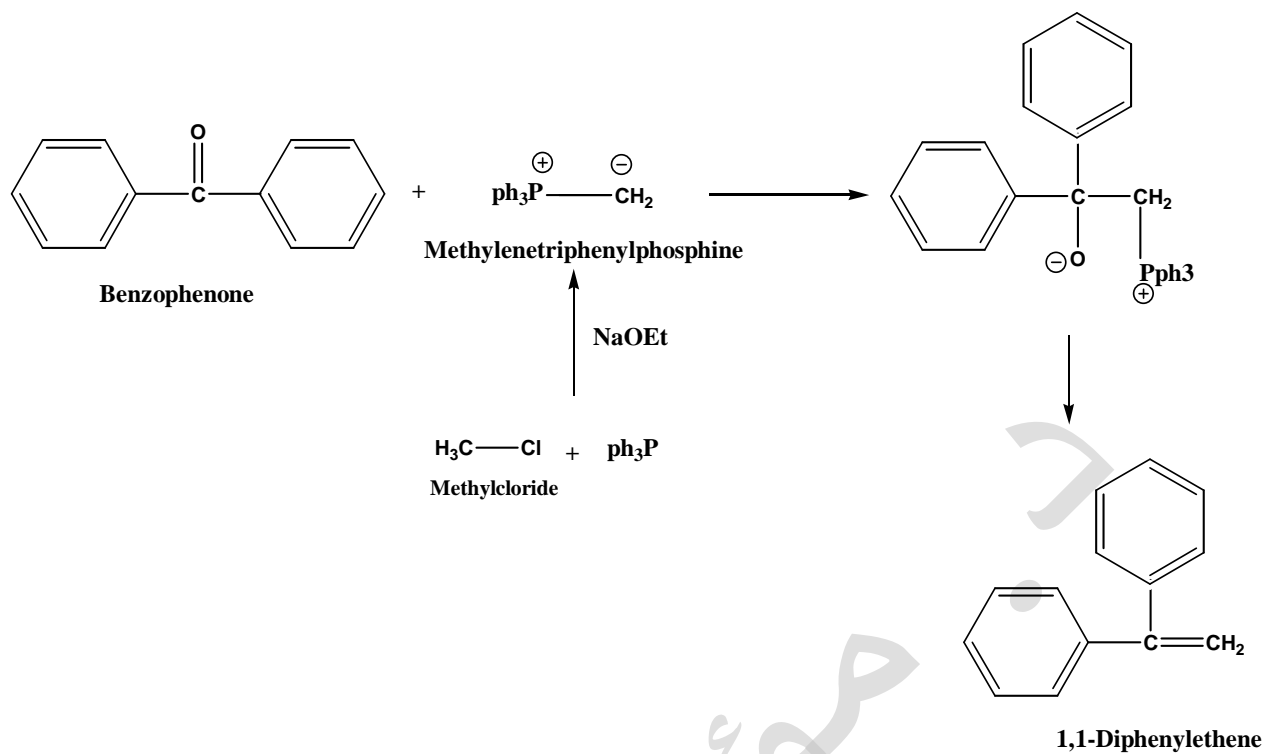
هناك ثلاث خطوات متميزة في هذا التفاعل الأولى تحضير ملح الفوسفونيو م (الفوسفين الثلاثي والهاليد) ،ومن ثم يحصل على (الفوسفوران) أو (يلد) من ذلك بالمعاملة مع قاعدة قوية ،وأخيرا يتفاعل هذا اليلد مع مركب الكربونيل ليعطي اوليفينا .



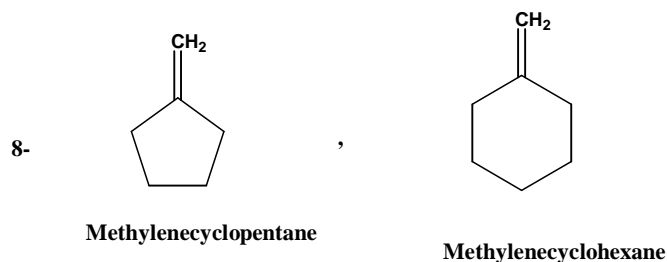
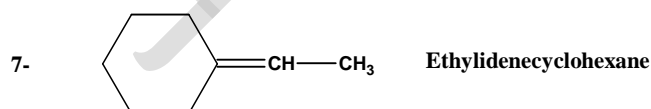
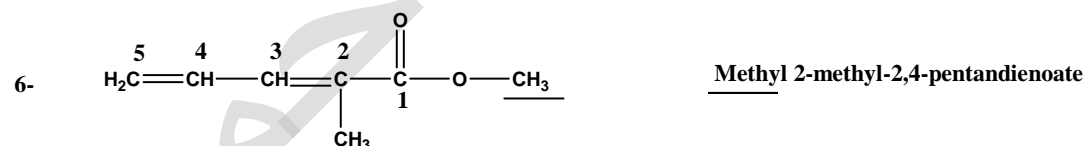
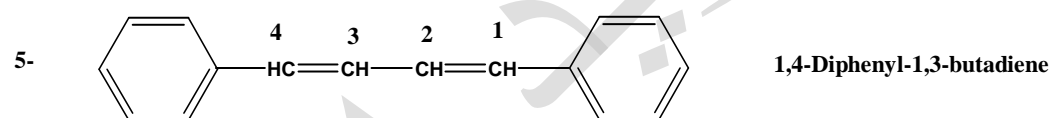
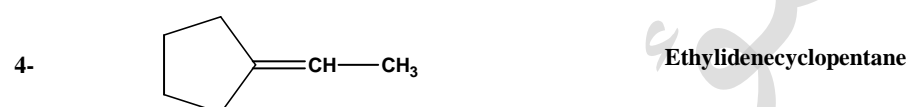
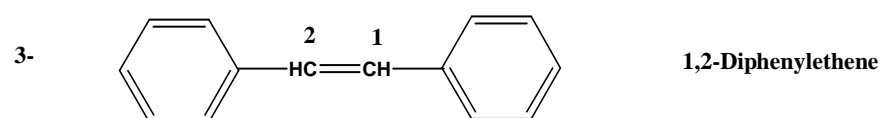
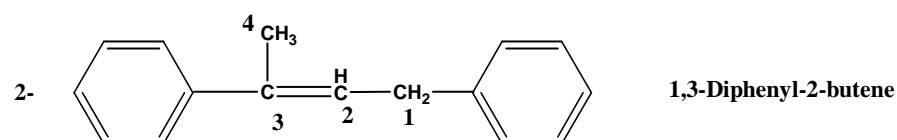
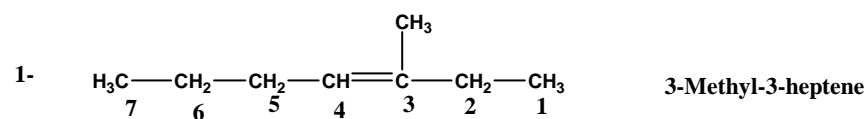


يسرع التفاعل بوجود د مجاميع ساحبة للكترونات على مجموعة الكاربونيل ومجاميع دافعة للكترونات على الفوسفين .

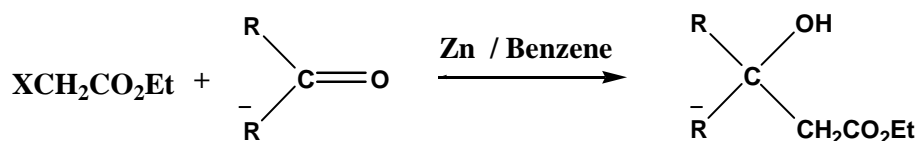
يسرع تكوين (ylid) اذا احتوى الهاليد الأولي على مجموعة ساحبة للكترونات مثل الاستر أو النتريل والتي تثبت الشحنة السالبة على الكاربون وبذلك مثل هذا (ylid) يتفاعل بسرعة مع الالديهيدات .



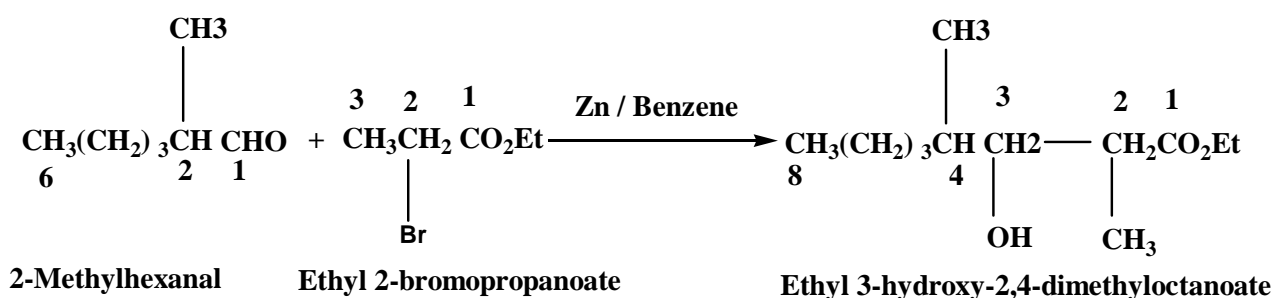
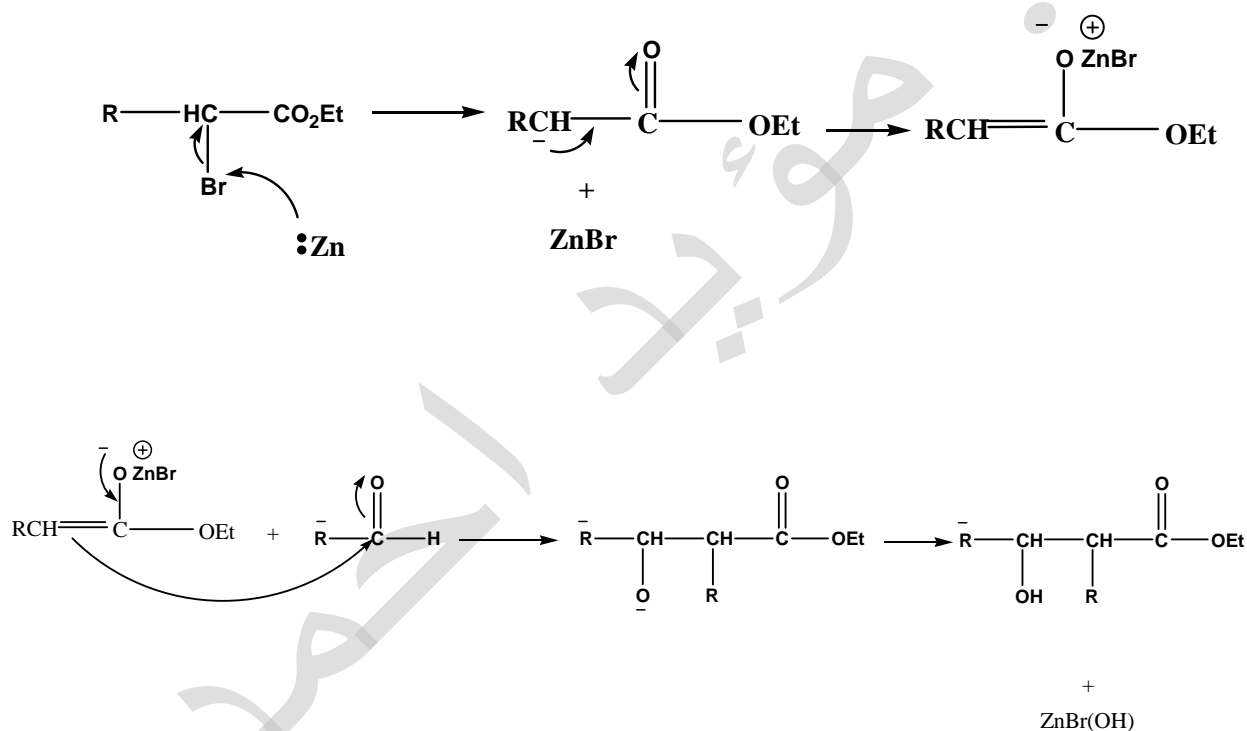
Problem: Give structure of an (yild) and a (carbonyl compound) which each of following could be made:



Reformatsky Reaction : تفاعل ريفورماتسكي



يعطي تفاعل ألفا – هالوجين استر مع الخارصين المعدني في مذيب خامل مركب الخارصين العضوي والذي يمكن أن يضاف إلى الالديهيدات والكيئونات الاليفاتية والاروماتية المشبعة وغير المشبعة لتعطي أسترات بيتا – هيدروكسيل



مؤيد احمد رديعان